

50376
1973
152
N° d'ordre

50376
1973
152

THESE

présentée à

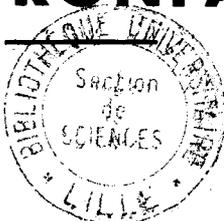
L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE 3^e CYCLE

par

Jean-Claude RONFARD - HARET



**ETUDE PAR RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE
DE LA RADIOLYSE
DES POLY- (VINYL -2 et -4 PYRIDINES)**

Membres du Jury : MM. J. P. BEAUFILS

Président

C. CHACHATY
G. GEUSKENS
A. LABLACHE - COMBIER
C. LOUCHEUX

Examineurs

Soutenue le 18 Octobre 1973

UNIVERSITE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. H. LEFEBVRE, R. DEFRETIN

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit et

Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BECHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DEHORS, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE

DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. PARREAU

Professeur

PROFESSEURS TITULAIRES

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie
M.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BÉCART Maurice	Physique
M.	BIAYS Pierre	Géographie
M.	BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-Chimie Industrielle
M.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUCHON Pierre	Mathématiques
M.	BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M.	CELET Paul	Géologie
M.	CONSTANT Eugène	Physique Industrielle-Electronique
M.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
M.	BÉCUYPER Marcel	Mathématiques Générales
M.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
M.	DURCHON Maurice	Zoologie Générale et Appliquée

M.	FAURE Robert	Mécanique
M.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radio-Electricité-Electronique
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
M.	GONTIER Gérard	Mécanique
M.	GUILLAUME Jean	Biologie Végétale
M.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M.	LANSRAUX Guy	Physique
Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Expérimentale
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique (Lille)
M.	PROUVOST Jean	Géologie Minéralogie
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M.	LEBRUN André	Electronique (Lille)
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M.	SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	BONNOT Ernest	Biologie
M.	BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M.	CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M.	DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques

M.	GUILBAULT Pierre	Biologie
M.	LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
M.	LANDAIS Jean	Chimie
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	PANET Marius	I.E.E.A.
M.	SALMER Georges	I.E.E.A.
M.	SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Sciences Economiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	ANTOINE Philippe	Mathématiques
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques
M.	BART André	Biologie
M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Biologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCQ Denis	Mathématiques
M.	BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CARREZ Christian	I.E.E.A.
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COQUERY Jean-Louis	Biologie
M.	COULON Jean	I.E.E.A.
Mlle	DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M.	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M.	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M.	DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M.	DYMENT Arthur	Mathématiques
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M.	FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. (Lille)
M.	FOURNET Bernard	I.U.T. (Lille)
M.	FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques

M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M.	HECTOR Joseph	S.E.N. Calais
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M.	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	KREMBEL Jean	Chimie
M.	LAURENT François	Automatique
Mlle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M.	LEROY Yves	Electronique (Lille)
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M.	MAHIEU Jean--Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M.	MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M.	MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M.	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M.	PARSY Fernand	Mathématiques
M.	PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PERTUZON Emile	Biologie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Physique
M.	ROGALSKI Marc	Mathématiques
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Biologie
Mme	N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mlle	SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M.	THERY Pierre	Calais
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M.	WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M.	WATERLOT Michel	Géologie
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mes Parents.

A ma Femme.

A mon Fils.

Ce travail a été effectué au Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, dans le Laboratoire du Dr. CHACHATY que je remercie ici, tant pour m'avoir accueilli, que pour m'avoir dirigé et aidé.

Je remercie aussi Monsieur LABLACHE-COMBIER, Professeur à L'Université des Sciences et Techniques de Lille, pour la confiance dont il m'a honoré en me proposant cette recherche.

Mes remerciements s'adressent aussi à Monsieur BEAUFILS, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur LOUCHEUX, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, et Monsieur GEUSKENS, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles, qui ont accepté de juger ce travail.

Enfin je tiens à remercier tous mes camarades des laboratoires de Lille et de Saclay pour leur précieuse amitié.

TABLE DES MATIERES

—○○○○○○—

	PAGE
AVANT-PROPOS	
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I :	
- PRINCIPE DE LA R.P.E.....	3
- STRUCTURE HYPERFINE DES SPECTRES.....	4
- METHODES D'INTERPRETATION DES SPECTRES.....	7
- MACRORADICAUX DANS LES POLYMERES.....	9
- RAPPEL DE QUELQUES RESULTATS CONCERNANT LA RADIOLYSE DES POLYVINYLPIRIDINES ET DE LA PYRIDINE.....	12
CHAPITRE II :	
- PRODUITS DE DEPART.....	14
- IRRADIATIONS DES POLYMERES EN POUDDRE.....	14
- IRRADIATIONS EN MATRICES D'ALCOOL.....	16
- IRRADIATIONS EN MATRICE HCL OU DCL.....	21

CHAPITRE III :

- DISCUSSION DES RÉSULTATS.....	29
-	
CONCLUSION.....	34
CONDITIONS EXPERIMENTALES.....	36
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

—○○○○—

INTRODUCTION



Les hauts polymères et particulièrement les élastomères figurent parmi les matériaux les plus employés à l'heure actuelle, aussi bien pour la fabrication d'objets courants que pour les réalisations techniques les plus avancées. Dans ce cas, aux caractéristiques de base des hauts polymères : constante diélectrique élevée, faible réactivité chimique, on cherche à adjoindre d'autres qualités telles que résistance à la chaleur et aux contraintes mécaniques, aptitude à fixer les teintures et colorants, ou encore, résistance aux intempéries et au vieillissement. Pour ce faire on peut avoir recours au greffage d'un monomère ou à la réticulation du haut polymère pur. Il est bien connu que ces deux processus peuvent être radioinduits (1). Par ailleurs, pour de nombreuses applications médicales ou militaires en particulier, les élastomères sont fréquemment employés en présence de rayonnements ionisants. La connaissance du comportement de ces matériaux sous et après irradiation est donc d'une importance de plus en plus grande.

Parmi tous les problèmes que soulève l'étude de la radiolyse des macromolécules, l'un des plus fondamentaux est sans doute l'identification des espèces réagissantes dans les réactions de réticulation, de dégradation ou de greffage. La plupart de ces réactions font intervenir des mécanismes radicalaires (1) bien que d'autres espèces telles que des ions aient pu être postulés dans quelques schémas réactionnels (2-3).

Mais, des radicaux libres étant produits par radiolyse dans toutes les molécules organiques, la résonance paramagnétique électronique s'impose comme un outil de choix dans l'étude du comportement sous rayonnement des macromolécules. Cependant, l'efficacité de cette technique peut, dans le cas des polymères, être diminuée par deux faits :

- La présence simultanée de plusieurs radicaux est un phénomène fréquent
- Les spectres n'ont en général pas la résolution suffisante pour permettre d'identifier directement les radicaux dont ils résultent.

C'est pourquoi on utilise souvent les résultats d'expériences annexes au cours desquelles les différents radicaux susceptibles de se former auront été préparés sélectivement.

Nous nous sommes efforcés dans notre étude d'identifier les radicaux présents dans les poly 2 et 4 vinyropyridines radiolysées. Afin de connaître les caractéristiques des spectres des différentes espèces radicalaires dont on peut postuler l'existence dans les P.V.P. irradiées, nous avons préparé sélectivement la plupart de ces radicaux par radiolyse de solutions solides de polymères ou de petites molécules voisines telles que les monomères et les éthylepyridines correspondantes dans l'éthanol, le méthanol ou l'acide chlorhydrique concentré. Les résultats ainsi obtenus ont été comparés avec ceux provenant des échantillons de polymères irradiés sous forme de poudre.

CHAPITRE I

—ooo0ooo—

R. P. E. ET POLYMÈRES

—○○○○○○—

A - PRINCIPE DE LA R.P.E. -

La possession simultanée d'un spin \vec{S} et d'une charge e confère à l'électron un moment magnétique $\vec{\mu}_S$:

$$\vec{\mu}_S = - g \beta \vec{S} \quad (I)$$

Dans cette expression, g désigne le facteur de décomposition spectroscopique électronique, et β le magnéton de Bohr électronique.

L'application d'un champ magnétique \vec{H} orientera ce moment de telle manière que sa projection μ_H , suivant la direction du champ \vec{H} , soit :

$$\mu_H = - g \beta M_S \quad (II)$$

M_S est le nombre quantique magnétique.

L'électron ayant un spin de $1/2$, M_S sera égal à $\pm 1/2$, ce qui définit deux valeurs de μ_H , et, donc deux niveau d'énergie :

$$E_1 = + 1/2 g \beta |\vec{H}| \quad \text{et} \quad E_2 = - 1/2 g \beta |\vec{H}|$$

L'application supplémentaire d'un autre champ magnétique oscillant à la fréquence ν , perpendiculairement à \vec{H} , induira des transitions entre ces deux niveaux si :

$$\nu = \frac{g \beta |\vec{H}|}{h} \quad (\text{III})$$

h est la constante de Planck.

Dans un échantillon macroscopique, l'énergie ainsi absorbée par un ensemble de spins sera transférée sous forme thermique aux atomes et aux molécules voisines, ce qui provoquera le retour des spins au niveau d'énergie inférieure E_2 et permettra l'observation du phénomène.

B - STRUCTURE HYPERFINE DES SPECTRES -

En général, un électron n'est pas isolé et le champ magnétique appliqué \vec{H} est perturbé par des champs locaux dus à l'environnement. Ces champs proviennent notamment de noyaux avoisinants dont le spin n'est pas nul.

En négligeant l'énergie produite par le champ électrostatique des atomes voisins (terme qui n'est important que dans l'étude des cristaux), les sous-niveaux entre lesquels s'effectuent les transitions seront donnés par l'Hamiltonien de spin $\mathcal{H}(4)$.

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} g \vec{S} + \sum_i \vec{S} T_i \vec{I}_i - \sum_i \beta_{ni} g_{ni} \vec{H} \cdot \vec{I}_i \quad (\text{IV})$$

g et T_i sont des tenseurs symétriques d'ordre deux.

β_{ni} est le magnéton nucléaire.

g_{ni} est le facteur de décomposition spectroscopique nucléaire.

\vec{I}_i est le spin du noyau i .

T_i mesure le couplage de l'électron avec le noyau i .

Le deuxième terme désigne le couplage hyperfin et le troisième terme l'effet Zeeman nucléaire.

Dans le cas de radicaux organiques où l'anisotropie du tenseur g est relativement faible, une simplification importante consiste à adopter pour le premier terme la forme :

$$g \beta \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (V)$$

dans laquelle g est un scalaire.

T_i est décomposable en deux parties de signification physique différentes :

$$T_i = a_i U + T_{d_i} \quad (VI)$$

- La première partie ($a_i U$) est isotrope. Elle a pour origine la présence de l'électron au site du noyau i . U est la matrice unité et a_i la constante de couplage. Cette constante de couplage est proportionnelle à la densité de spin au site du noyau $\rho(0)$.

$$a_i = \frac{8\pi}{3} g \beta g_{ni} \beta_{ni} \rho(0) \quad (VII)$$

- La seconde partie (T_{d_i}) est anisotrope. Elle est due à l'interaction dipolaire électron noyau. Une composante $T_{d_i}^{jk}$ de T_{d_i} s'écrit dans un repère $x y z$ donné :

$$T_{d_i}^{jk} = - g \beta g_{ni} \beta_{ni} \int \rho(\vec{r}) \frac{r^2 \delta_{jk} - 3r_j r_k}{r^5} dv \quad (VIII)$$

\vec{r} désigne la position de l'électron par rapport au noyau i et δ est la fonction de Dirac.

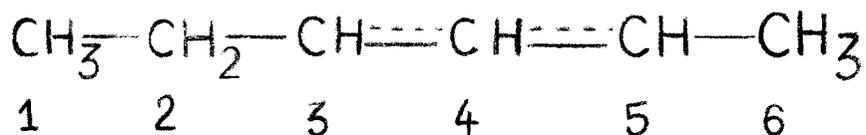
Lorsque l'électron non apparié est localisé sur un atome dont le spin nucléaire n'est pas nul, la connaissance de la constante de couplage a_i et des valeurs principales de T_{d_i} permet d'évaluer la répartition de la densité de spin entre les orbitales s et p . Les résultats expérimentaux relatifs au carbone 13 et à l'azote (5) indiquent que l'électron est essentiellement localisé dans l'orbitale $2p\pi$.

Mais, pour des radicaux organiques, la majorité des couplages est généralement le fait de protons. En phase solide, pour ces radicaux, lorsque l'électron non apparié est situé dans une orbitale π , on distingue deux sortes de protons :

- Des protons σ liés à des atomes (carbone, azote...) hybridés sp^2 porteurs d'une partie de la densité de spin.

- Des protons π portés par un atome hybridé sp^3 lié lui-même à un atome sp^2 porteur d'une partie de la densité de spin.

Par exemple dans le radical suivant :



Les protons portés par les carbones 3, 4 et 5 sont des protons σ et ceux portés par les carbones 2 et 6 sont des protons π .

Il a été montré que le couplage des protons σ est anisotrope (6). De nombreuses études expérimentales (7, 8, 9) ont permis d'établir pour un fragment C - H les relations suivantes entre les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin (a_{xx} ; a_{yy} ; a_{zz}), et la constante de couplage isotrope a_H dans le cas où la densité de spin ρ_C sur l'atome de carbone est positive :

$$a_{xx} = a_H \quad \text{selon l'axe de l'orbitale } 2p\pi \text{ de l'électron non apparié}$$

$$a_{yy} = 1,5a_H \quad \text{selon l'axe perpendiculaire à C-H dans le plan nodal de l'orbitale } 2p\pi$$

$$a_{zz} = 0,5a_H \quad \text{selon la liaison C-H.}$$

Le couplage des protons σ se fait par polarisation de spin et peut être relié à la densité de spin ρ_C sur l'atome de carbone voisin par la relation de Mc Connell (10)

$$a_H = Q \rho_C \quad (\text{IX})$$

Q est une constante de proportionnalité comprise entre -22 et -30 gauss.

Pour des protons σ portés par un atome d'azote, les rapports entre les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin et la constante de couplage isotrope deviennent 1 ; 1,6 ; 0,4 (48) et la constante de proportionnalité Q dans la relation de Mc Connell prend une valeur voisine de -32 gauss (49).

Le couplage des protons π peut, en première approximation, être considéré comme isotrope. Pour un fragment $C_\alpha-C^H$ dans lequel C_α porte une densité de spin ρ_{C_α} , la constante de couplage a_H sera donnée par l'expression :

$$a_H = B_0 + B \rho_{C_\alpha} \cos^2 \theta \quad (X)$$

θ est l'angle entre l'axe de l'orbitale de l'électron non apparié et le plan contenant les atomes C_α , C et H.

B_0 est une constante de quelques gauss qui est souvent négligée.

B est une autre constante égale à 58 gauss.

Le couplage des protons π se fait par hyperconjugaison.

Le remplacement d'un des deux atomes de carbone par un azote ne provoque qu'une légère variation des constantes B et B_0 .

C - METHODES D'INTERPRETATION DES SPECTRES -

Mise à part la méthode des champs stationnaires difficilement applicable au cas de radicaux piégés en matrices vitreuses comme nous en avons rencontré tout au long de notre étude, deux moyens nous ont principalement permis d'interpréter les différents spectres que nous avons obtenus:

1° - Méthode du deuxième moment :

Cette méthode dérivée de la résonance magnétique nucléaire large bande a été introduire en R.P.E. par Vincow et Johnson (11). Le deuxième moment d'un spectre de résonance paramagnétique électronique est égal à :

$$M_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta H^2 G(H) dH \quad (XI)$$

ΔH est l'écart en champ magnétique entre l'abscisse d'un point de la courbe d'absorption normalisée $G(H)$ et celle de l'axe par rapport auquel est calculé M_2 .

D'autre part l'expression donnant le second moment théorique d'un spectre est

$$M_2 = M_{2g} + M_{2h} + \frac{\sigma^2}{4} \quad (\text{XII})$$

M_{2g} et M_{2h} désignent respectivement la contribution de l'anisotropie de g et de l'interaction hyperfine

σ est la largeur monocristalline.

Dans toute notre étude, le terme M_{2g} a été négligé, sa valeur n'ayant jamais dépassé 2 gauss². Nous allons le vérifier sur l'exemple du radical produit par irradiation de la P₂VP en solution éthanolique.

Le champ magnétique externe H_0 produit par l'électroaimant était égal à 3280 gauss. Le premier moment M_1 , calculé sur le spectre par rapport à $g_0 = 2,0032$, a été trouvé égal à $-0,83 \pm 0,001$ gauss. La valeur isotrope g_{iso} de g est donnée par

$$M_1 = - H_0 \left(\frac{g_{iso}}{g_0} - 1 \right) \quad (\text{XIII})$$

Soit ici, $g_{iso} = 2,0037 \pm 0,0002$

Le tenseur g a été supposé posséder la symétrie axiale :

$$g_x = g_{//} \quad \text{et} \quad g_y = g_z = g_{\perp}$$

$g_{//}$ peut être déterminé d'après la position, par rapport à g_0 , des pics extrêmes du spectre. On trouve $g_{//} = 2,0022 \pm 0,0002$. Il est alors possible de calculer g_{\perp} à l'aide de la formule :

$$g_{iso} = \frac{1}{3} (g_{//} + 2g_{\perp}) \quad (\text{XIV})$$

soit $g_{\perp} = 2,0045 \pm 0,0002$

M_{2g} est donné par :

$$M_{2g} = \frac{H_0^2}{5} \{ \epsilon_x^2 + \epsilon_y^2 + \epsilon_z^2 + \frac{2}{3}(\epsilon_x \epsilon_y + \epsilon_y \epsilon_z + \epsilon_z \epsilon_x) \} \quad (\text{XV})$$

avec par exemple : $\epsilon_x = \frac{g_x}{g_0} - 1$

Toujours dans l'hypothèse du tenseur g axial, en remplaçant $g_{//}$; g_{\perp} ; g_0 et H_0 par leurs valeurs numériques dans la formule précédente, on détermine $M_2g = 1,7$ gauss carrés. Cette valeur est inférieure aux erreurs expérimentales qui peuvent être commises dans le calcul de M_2 .

Le terme M_2h est en général prédominant. Son expression est

$$M_2h = \frac{1}{3} \sum_i S_i \sum_u A_{iu}^2$$

A_{iu} désigne la $u^{\text{ième}}$ valeur principale du tenseur de couplage hyperfin du noyau i
 S_i est une constante qui dépend du spin I_i du noyau i $S_i = \frac{1}{4}$ pour $I = \frac{1}{2}$ et $\frac{2}{3}$ pour $I = 1$.

Quand au terme $\frac{\sigma^2}{4}$, les différents exemples rencontrés permettent de l'évaluer à 5 ou 6 gauss² (8,9).

Enfin, il faut signaler que les moments sont additifs.

2° - Calcul électronique des spectres :

L'expression analytique de certains spectres très simples a pu être calculée (13,13). Cependant dans le cas général où il faut tenir compte à la fois de l'anisotropie de tous les tenseurs et de l'élargissement gaussien, il devient nécessaire d'utiliser le calcul électronique. Tous les spectres calculés présentés dans ce travail ont été obtenus en utilisant le programme Lefebvre et Maruani (14).

D - MACRORADICAUX DANS LES POLYMERES -

Ce sujet a déjà suscité de nombreuses revues (1,2,15,16). Cependant il est nécessaire de rappeler brièvement sur quelques exemples comment les relations fondamentales de la R.P.E. peuvent s'appliquer aux problèmes posés par la radiolyse des macromolécules.

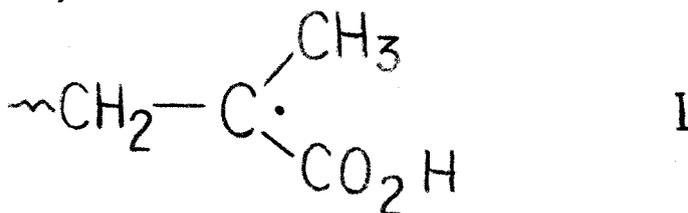
L'irradiation γ des polymères est susceptible de provoquer principalement deux types de réactions :

- Des réactions de dégradation consécutives à des coupures de chaîne.
- Des réactions de réticulation induites par la diffusion de petits radicaux ($H\cdot$ ou $CH_3\cdot$ par exemple) (17).

Généralement ces deux types de réactions sont concurrentiels, l'un ou l'autre étant simplement prépondérant.

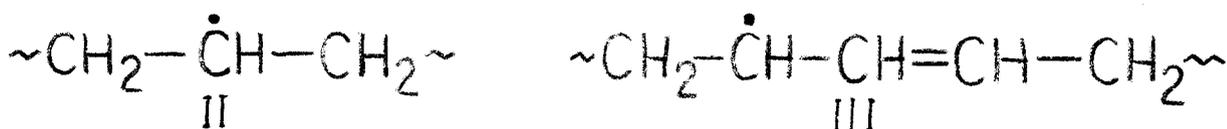
On observera donc :

- Des radicaux provenant de coupures de chaîne lorsque le polymère se dégrade, tel le radical I,

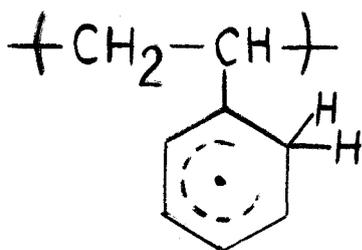


dans l'acide polyméthacrylique (18,19).

- Des radicaux provenant d'arrachement ou d'addition d'atomes d'hydrogène dans les réactions de réticulation. Par exemple les deux radicaux suivants ont été identifiés dans le polyéthylène irradié à différentes températures (20) :



tandis que dans le polystyrène radiolysé, un radical cyclohexadiényle a été mis en évidence (21) :



IV

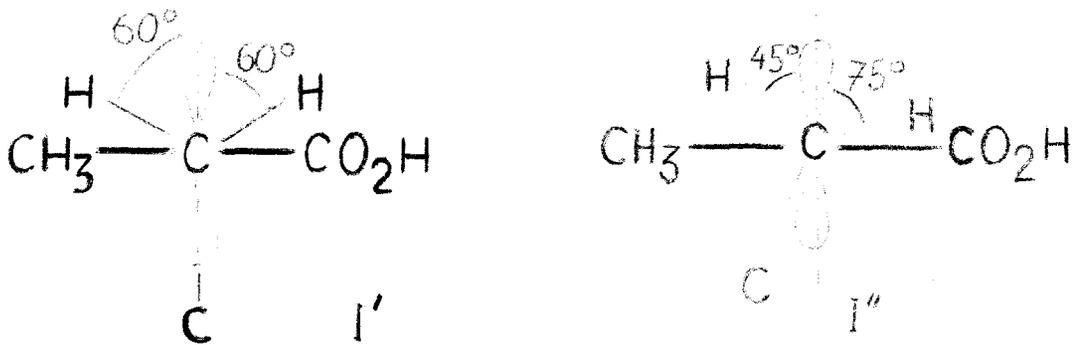
Ce radical a d'ailleurs pu être préparé sélectivement par bombardement du polymère avec des atomes d'hydrogène ou de deutérium produits par décharge électrique dans un courant gazeux (22).

Il faut signaler ici que la conformation de la chaîne macromoléculaire au voisinage des radicaux n'est pas sans influence sur la structure du spectre. En effet, le couplage des protons des différents groupes méthylène dans les radicaux I, II, III suit la loi en $\cos^2\theta$, puisque ces protons sont des protons π . Il en va de même pour le proton porté par le carbone en α du cycle dans le radical IV.

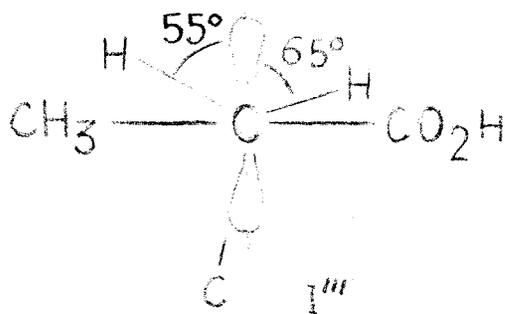
Pour les radicaux II et III l'exploration de l'anisotropie des spectres, rendue possible par l'utilisation d'échantillons de polymère possédant un degré de cristallinité élevé, a permis de différencier les couplages isotropes des protons π , des couplages anisotropes des protons σ (23,24), et de proposer, une fois connues les répartitions des densités de spin sur ces radicaux, des orientations pour les groupes méthylène.

Pour le radical IV, l'absence apparente de couplage avec le proton porté par le carbone de la chaîne en α du cycle permet aussi de connaître la conformation de la chaîne au voisinage du radical (22). Nous verrons plus loin que, sur ce point, les polyvinylpyridines ont un comportement analogue au polystyrène.

Mais les problèmes posés par les couplages des protons π ne sont pas toujours aussi simples. En particulier, pour le radical I, il existe encore une controverse sur l'interprétation complète du spectre. En effet, tandis que certains auteurs (25) proposent un mélange de deux conformations I' et I'', d'autres



sont partisans d'une distribution gaussienne des conformations variable autour d'une position moyenne I''' (26) :



Il faut enfin signaler dans certains polymères radiolysés, l'observation à $g \approx 4$ de transitions "interdites" correspondant à des paires de radicaux.

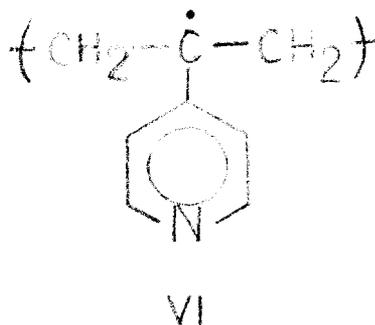
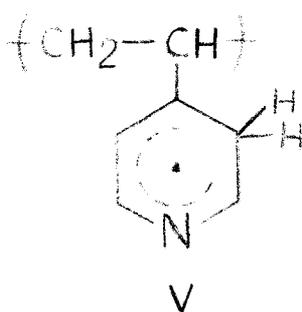
Ces quelques exemples nous auront permis d'apprécier la qualité des informations que peut fournir la R.P.E. dans l'étude des macromolécules. L'interprétation d'un spectre est souvent très riche d'enseignements qui débordent largement de la simple identification d'une espèce radicalaire.

E - RAPPEL DE QUELQUES RESULTATS CONCERNANT LA RADIOLYSE DES POLYVINYLPIRIDINES ET DE LA PYRIDINE -

Si l'étude du comportement du polystyrène ou d'autres polymères, d'un intérêt industriel évident, a déjà fait l'objet de nombreux travaux (1,2,15), peu de choses en revanche sont décrites en ce qui concerne les polyvinylpyridines.

Signalons toutefois les travaux de David, Verhasselt et Geuskens (27,28,29) sur la radiolyse des P.V.P..

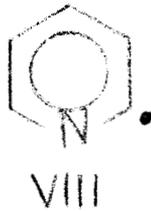
Dans un premier temps, les auteurs ont montré que les P.V.P. se réticulaient sous l'action du rayonnement γ et proposé la présence de deux radicaux dont les spectres sont respectivement un triplet et une large raie unique. Par analogie avec le polystyrène, le triplet a été attribué au radical V et le singulet au radical VI.



Puis à la suite de travaux sur la radiolyse de la pyridine (30), ils ont établi que le triplet était en fait dû à un fort couplage de l'azote (30 gauss) et l'ont en conséquence attribué au radical cation suivant VII :



Mais il a été montré, depuis que ce triplet était, dans le cas de la pyridine, dû au radical 2 pyridyle (31) VIII :



C'est pourquoi il nous est apparu nécessaire de reprendre l'étude de la radiolyse des P.V.P..

--0000000--

CHAPITRE II

—ooo0ooo—

ETUDE DE LA RADIOLYSE DES POLY 2 ET 4 VINYLPIRIDINES

—○○○○○○—

A - PRODUITS DE DEPART -

Deux variétés de poly-2-vinylpyridine sont disponibles : les poly-2-vinylpyridine atactique ou isotactique, tandis que seule la poly-4-vinylpyridine atactique peut aujourd'hui être obtenue.

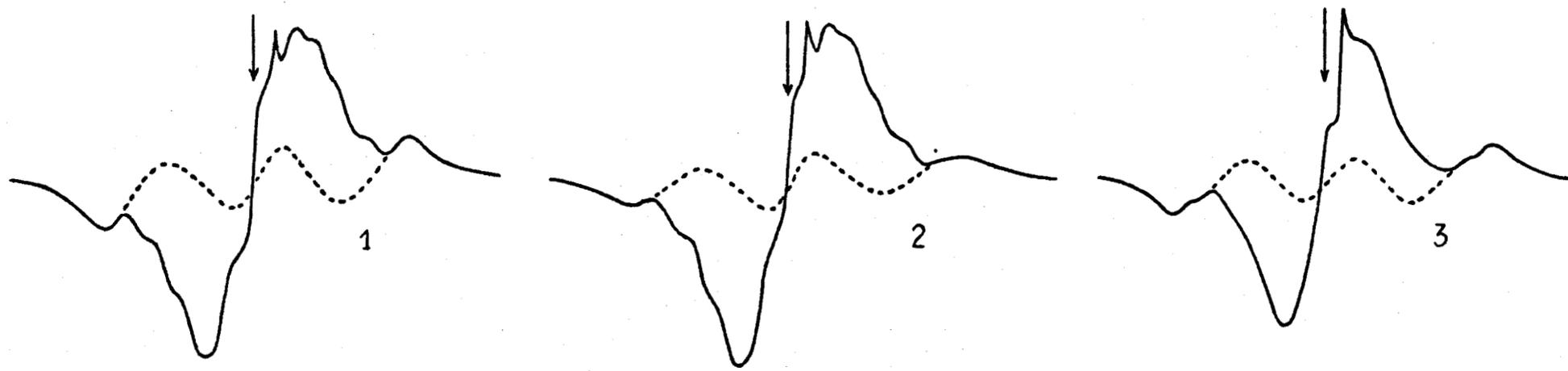
La poly-2-vinylpyridine isotactique a été préparée suivant la méthode de Natta (32) et les polymères atactiques ont été synthétisés par polymérisation radicalaire des vinylpyridines correspondantes, amorcée par l'azoisobutyronitrile. Les masses moléculaires moyennes ont été déterminées par diffusion de la lumière ou viscosimétrie*.

Les autres produits (monomères, éthylepyridines, alcools et acides) sont commercialisés. Seuls les monomères ont fait l'objet de purifications avant usage.

B - IRRADIATIONS DES POLYMERES EN POUVRE - (Figure 1)

Ainsi qu'il l'a été reporté par David, Verhasselt et Geuskens (28), les spectres se présentent à 77°K comme des triplets. Leur évolution a été suivie en fonction de la température. La structure principale de triplet reste inchangée

* Nous remercions vivement Monsieur le Professeur LOUCHEUX qui a mis à notre disposition les échantillons de Polymères synthétisés dans son laboratoire.



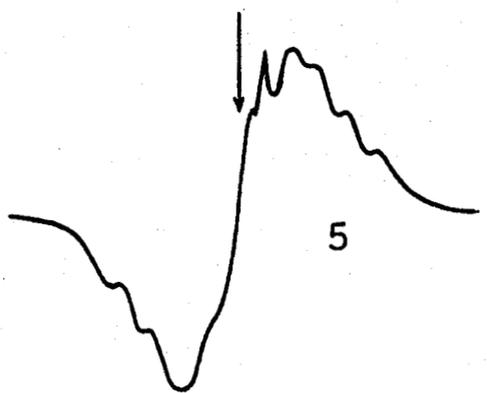
Poly-2-Vinylpyridine atactique

Poly-2-Vinylpyridine isotactique

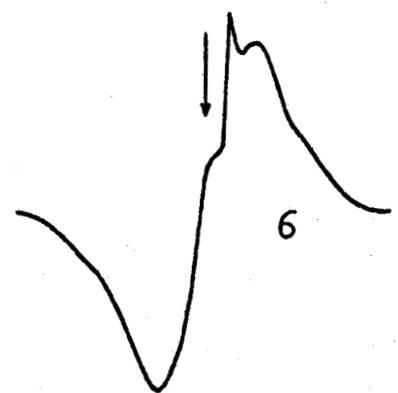
Poly-4-Vinylpyridine



4



5



6

20 Gauss
 ←————→



Spectres des polymères radiolysés en poudre à 77° K

Ligne supérieure: spectres enregistrés à 123° K. Ligne inférieure: spectres enregistrés à 243° K.
 Le trait en pointillé sur les spectres 1,2 et 3 correspond au résultat de la soustraction de spectres effectuée à 123° K.
 Les spectres contiennent en leur partie centrale un pic parasite provenant des ampoules de silice.
 Les flèches verticales indiquent $g = 2,0032$.

FIGURE 1

jusqu'à 180°K, température à laquelle les raies latérales disparaissent. Le pic central, lui, commence à disparaître vers 330°K. Sa sous-structure se dessine avec netteté à partir de 160°K pour les deux poly-2-vinylpyridine, tandis que pour la P₄V.P., aucune structure n'est décelable.

Des essais de photolyse ont été tentés à 77°K sur des échantillons tout d'abord radiolysés. Pour les trois polymères, si la température des dits échantillons a été maintenue en deçà de 180°K, la photolyse provoque la disparition des raies latérales du triplet ainsi qu'une très forte diminution du paramagnétisme. Par contre elle est sans effet sur le spectre si l'échantillon a été réchauffé au-delà de 180°K, température à laquelle les raies latérales ont déjà pratiquement disparues. Ces différents résultats établissent de façon certaine la présence de deux radicaux.

Les caractéristiques du spectre disparaissant à 180°K, ainsi que les pourcentages de chacun des deux radicaux peuvent être obtenus par soustraction entre les spectres des échantillons maintenus à basse température, puis réchauffés et enfin ramenés à la température initiale. Cette opération a été effectuée à +123°K. La décomposition des spectres est indiquée sur la planche 1 par un trait en pointillé. Elle permet de définir la nature de triplet du spectre du radical disparaissant à 180°K. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 1.

Signalons ici que le second moment du triplet a de fortes chances d'être sous-estimé puisqu'il n'est pas prouvé que la recombinaison se fasse entre espèces radicalaires identiques.

Néanmoins, ces valeurs comparées avec les seconds moments calculés sur les spectres avant réchauffement, permettent de vérifier la validité de la décomposition effectuée.

Les seconds moments, toujours calculés à 123°K et par rapport à $g = 2,0032$, étaient : pour la P₂V.P. isotactique 218 gauss², pour la P₂V.P. atactique 247 gauss² et pour la P₄V.P. 220 gauss². En utilisant la propriété d'additivité des moments on détermine :

$$\text{- Pour la P}_2\text{V.P. isotactique : } M_2 = \frac{500 \times 18 + 141 \times 82}{100} = 206 \text{ gauss}^2$$

$$\text{- Pour la P}_2\text{V.P. atactique : } M_2 = \frac{500 \times 26 + 137 \times 74}{100} = 232 \text{ gauss}^2$$

$$\text{- Pour la P}_4\text{V.P. : } M_2 = \frac{530 \times 24 + 120 \times 76}{100} = 219 \text{ gauss}^2$$

TABEAU 1

CARACTÉRISTIQUES DES SPECTRES DES POLYMÈRES EN POUDRE

POLYMERE	P ₂ V.P. ISOTACTIQUE	P ₂ V.P. ATACTIQUE	P ₄ V.P.
Spectre	Triplet : Singulet	Triplet : Singulet	Triplet : Singulet
Pourcentage (1)	18%	74%	76%
Largeur totale entre les pics extrêmes (gauss)	72 (1)	50 (2)	72 (1)
Seconds moments calculés /g ² 2,0032 sur les spectres expérimentaux (gauss carrés)	500 (1) 120 (2) 141 (1)	500 (1) 120 (2) 137 (1)	530 (1) 100 (2) 120 (1)

(1) à 123°K

(2) à 243°K



L'accord est satisfaisant pour la P₄V.P. (219 et 220 gauss²), alors qu'il est moins bon pour les deux poly-2-vinylpyridines et fait intervenir une erreur de 10% soit dans le calcul du second moment du triplet, soit dans les proportions des spectres.

Il nous faut maintenant envisager l'attribution de ces spectres aux espèces radicalaires dont ils résultent.

La présence simultanée de deux radicaux ainsi que le fait que les P.V.P. se réticulent, nous conduisent à proposer des radicaux produits par arrachement au fixation d'atomes d'hydrogène.

Ces différents radicaux sont rassemblés dans la figure 2.

Les résultats de Kasai et Mc.Léod (33) nous permettent d'exclure les radicaux 3 et 4 pyridyle. En outre il est peu probable qu'il y ait formation d'un radical alkyle. Par contre, au vu des seuls résultats précédents, il est impossible de formuler autre chose que des hypothèses en ce qui concerne les deux spectres caractérisés.

En effet : le triplet peut être dû aussi bien à un radical azacyclohexadienyle, qu'au radical 2-pyridyle ou à un radical azabenzyle au voisinage duquel la chaîne macromoléculaire posséderait une conformation particulière ; tandis que le singulet peut aussi bien résulter d'un radical pyridinyle que d'un radical azabenzyle, toujours en considérant pour la chaîne une conformation privilégiée. C'est pourquoi nous avons préparé sélectivement ces différents radicaux.

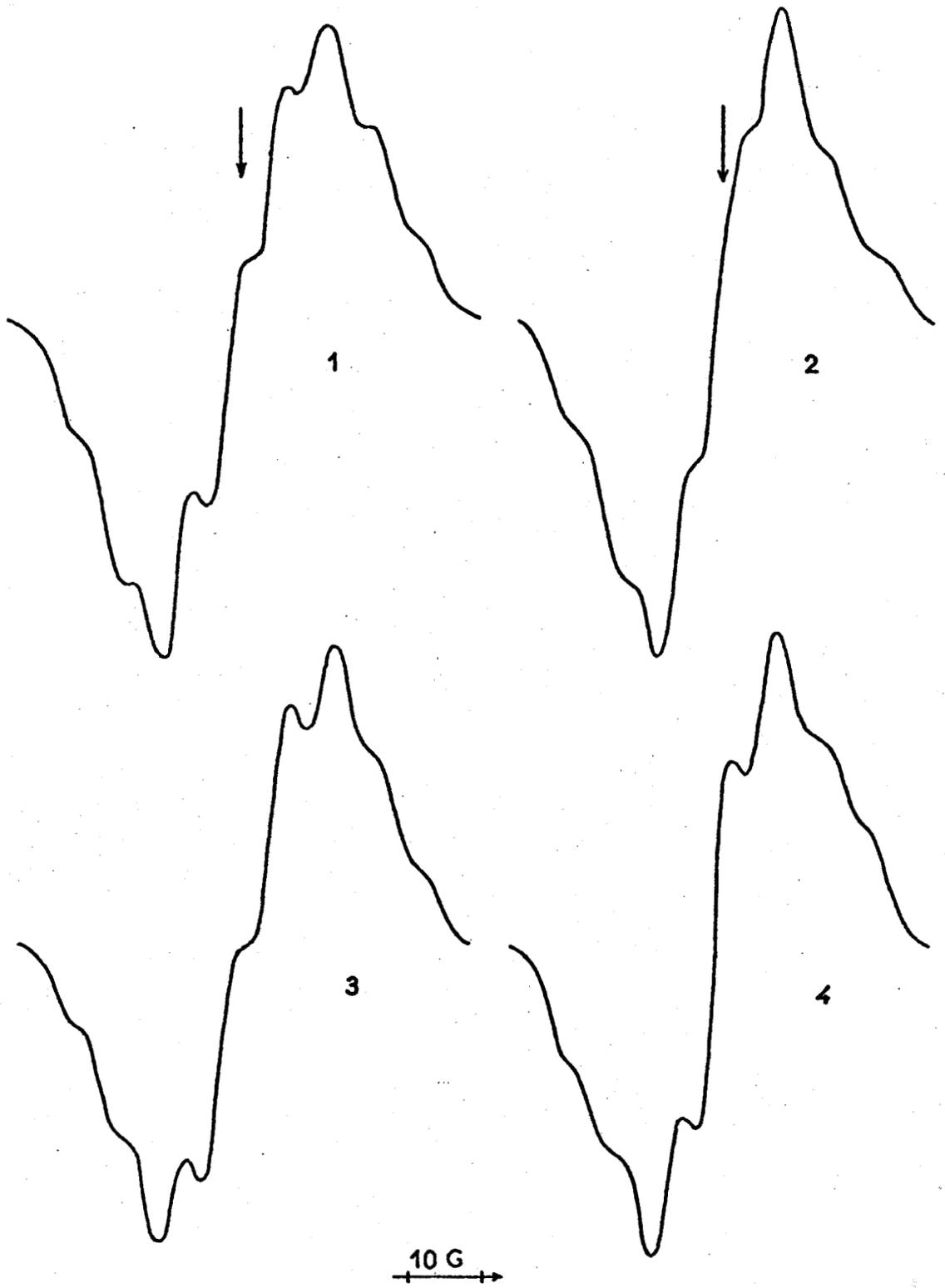
C - IRRADIATIONS EN MATRICES D'ALCOOL -

Les P₂ et P₄V.P. ainsi que leurs monomères ont été radiolysés à 77°K en solution solide dans C₂H₅OH, C₂D₅OD, CD₃OD + D₂O. Dans ces conditions, on peut s'attendre à ce que les polymères donnent des radicaux pyridinyle et les monomères des radicaux azabenzyle ou vinylpyridinyle. Les résultats relatifs aux différents spectres (figures 3,4,5,6) obtenus après recombinaisons des radicaux provenant de la radiolyse des matrices, sont rassemblés dans le Tableau 2 et comparés avec ceux relatifs au radical pyridinyle produit à partir de la pyridine dans les mêmes conditions (9).

TABLEAU 2

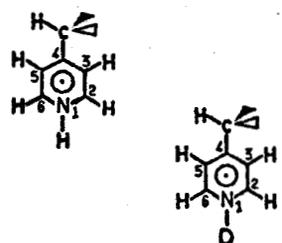
COMPOSE IRRADIE	SOLVANT	TEMPERATURE °K	LARGEUR TOTALE ENTRE LES PICS EXTREMES (G) ΔH	SECOND MOMENT (GAUSS CARRES) CALCULE/g=2,0032
2 vinylpyridine 2V.P.	C ₂ D ₅ OD	96	44	97
	C ₂ H ₅ OH	96	49	114
4 vinylpyridine 4V.P.	C ₂ D ₅ OD	96	42	93
	C ₂ H ₅ OH	96		101
P ₂ V.P. iso ou acta	CD ₃ OD + 10% D ₂ O	105	44	90
	C ₂ H ₅ OH	105	50	115
P ₄ V.P.	CD ₃ OD + 10% D ₂ O	105	38	72
	C ₂ H ₅ OH	105	45	97
Pyridine	C ₂ D ₅ OD	105	52	116
	C ₂ H ₅ OH	105	59	140

RADIOLYSE DE LA POLY-4-VINYLPYRIDINE EN MATRICE ALCOOLIQUE



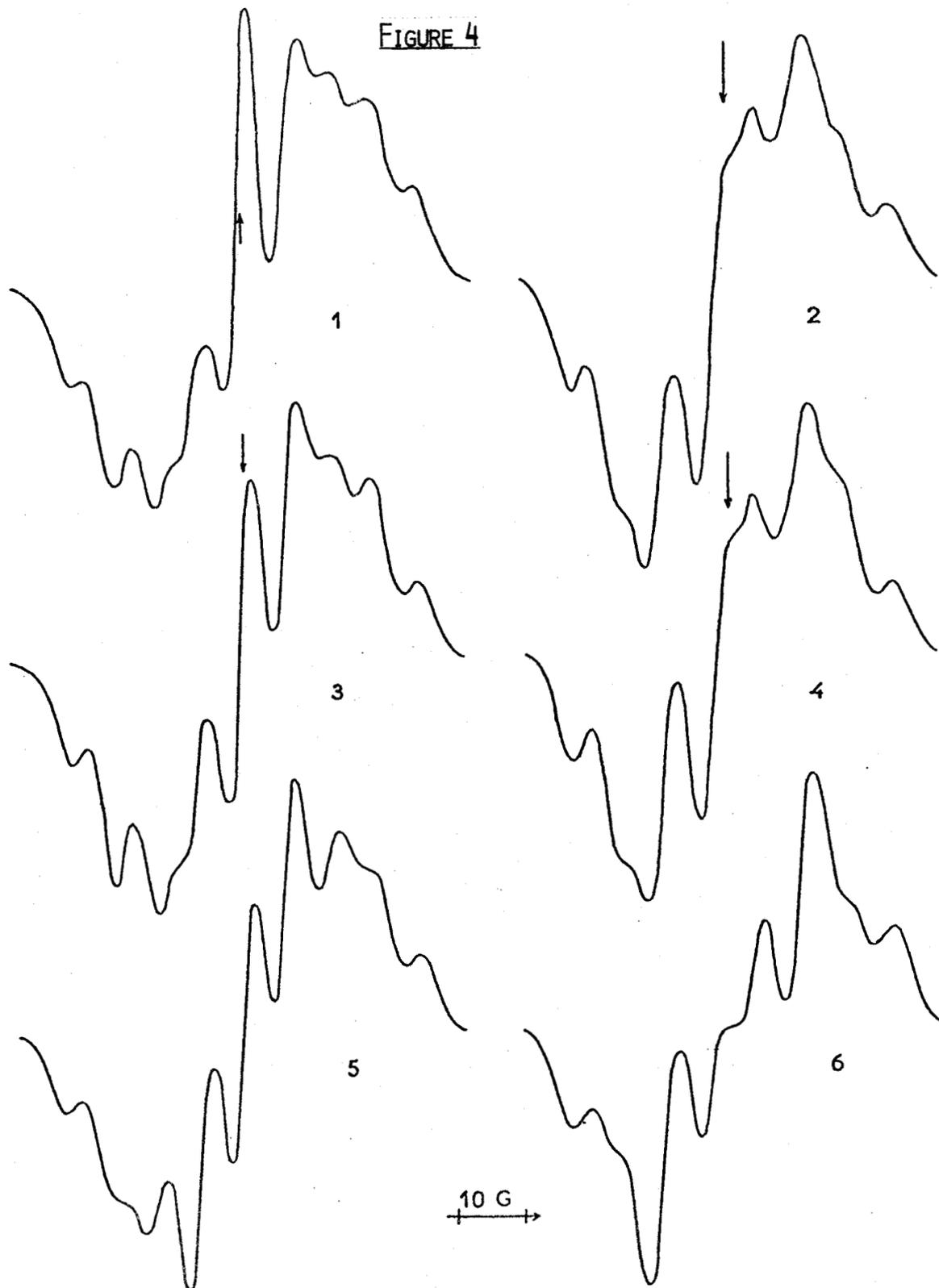
- N° 1 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la poly-4-vinylpyridine radiolysée à 77° K en solution dans C₂H₅OH .
- N° 2 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la poly-4-vinylpyridine radiolysée à 77° K en solution dans CD₃OD + 10% D₂O .

- N° 3 : spectre reconstitué pour le radical
- N° 4 : spectre reconstitué pour le radical



Les couplages utilisés pour reconstituer les spectres sont mentionnés dans le tableau 3
 Les flèches verticales indiquent $a = 2.0032$

FIGURE 4



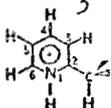
N° 1 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la P-2-VP atactique radiolysée à 77° K en solution dans C₂H₅OH .

N° 2 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la P-2-VP atactique radiolysée à 77° K en solution dans CD₃OD + 10 % D₂O .

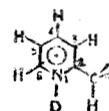
N° 3 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la P-2-VP isotactique radiolysée à 77° K en solution dans C₂H₅OH .

N° 4 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la P-2-VP isotactique radiolysée à 77° K en solution dans CD₃OD + 10 % D₂O .

N° 5 : spectre calculé pour le radical :

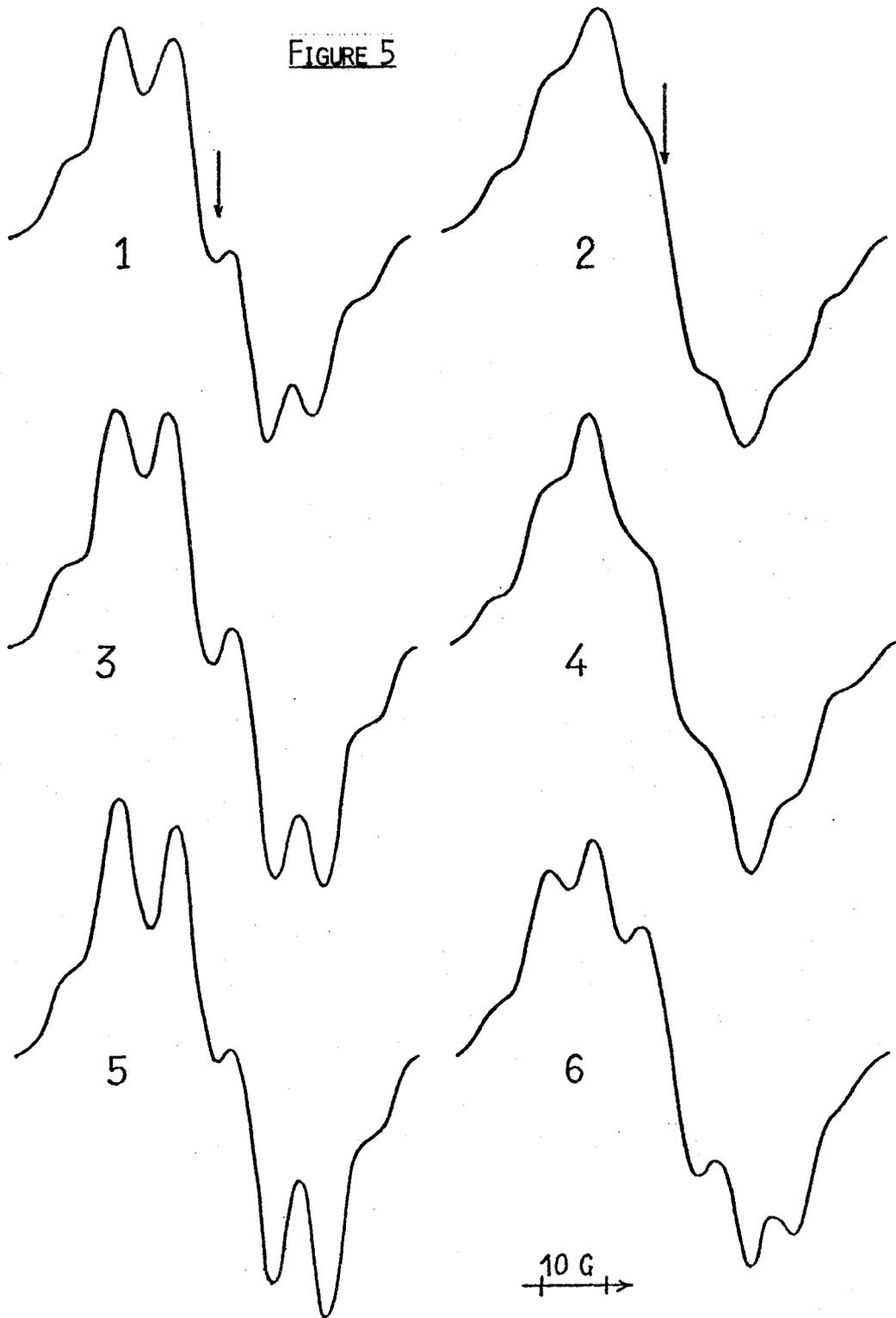


N° 6 : spectre calculé pour le radical :



Les couplages utilisés pour calculer les spectres sont ceux mentionnés dans le tableau 3
Les flèches verticales indiquent $g = 2,0032$.

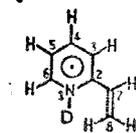
FIGURE 5



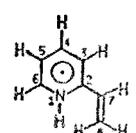
1 : spectre expérimental enregistré à 96° K sur la 2-vinylpyridine radiolysée à 77° K en solution dans C_2D_5OD .

2 : spectre expérimental enregistré à 96° K sur la 2-vinylpyridine radiolysée à 77° K en solution dans C_2H_5OH .

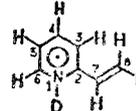
3 : spectre calculé pour le radical :



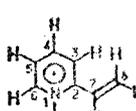
N° 4 : spectre calculé pour le radical :



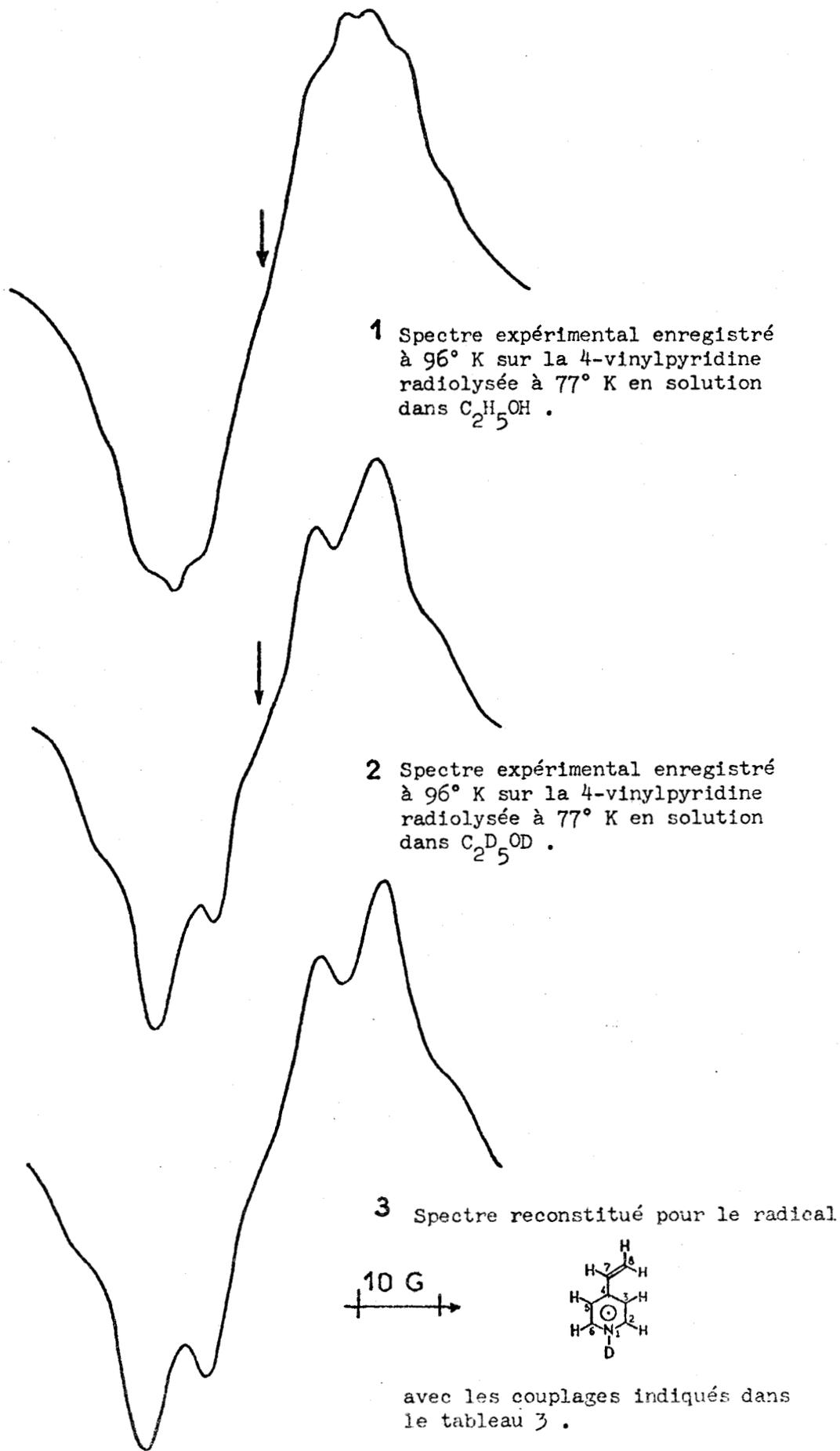
5 : spectre calculé pour le radical :



N° 6 : spectre calculé pour le radical :



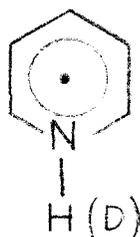
Les couplages utilisés pour calculer les spectres sont indiqués dans le tableau 3
 flèches verticales : $g = 2,0032$.



Les flèches verticales indiquent $g = 2,0032$.

FIGURE 6

On constate, dans tous les cas où cela est possible, une différence de largeur totale de 6 gauss environ entre le spectre d'un radical piégé dans la matrice protonée et le spectre du même radical piégé dans la matrice deutériée. Cette valeur exclut, comme nous le verrons plus loin, la formation de radicaux azacyclohexadiényle ou azabenzyle. La comparaison avec les données spectroscopiques concernant le radical pyridinyle nous conduit à retenir la formation de ce type de radical :



Pour les spectres enregistrés sur les échantillons de polymères radiolysés, l'utilisation des seconds moments et des largeurs totales permet une détermination approchée des différentes constantes de couplage. Comme dans le cas du radical pyridinyle, la largeur totale ΔH d'un spectre sera :

$$\Delta H = 2A_{N//} + \sum_i a_{H_i}$$

Soit pour le radical provenant de la P₄V.P. :

$$\Delta H_{C_2H_5OH} = a_{HNH} + 2A_{N//} + a_{H_2} + a_{H_6} + a_{H_4} = 45 \text{ gauss}$$

$$\Delta H_{CD_3OD+D_2O} = 2A_{N//} + a_{H_2} + a_{H_6} + a_{H_4} = 38 \text{ gauss}$$

Dans ces deux équations, les couplages des protons en 3 et 5 sont négligés en accord avec les calculs de densité de spin (Tableau 3), de même est négligée la contribution du deutéron porté par l'azote lorsque le radical est piégé en matrice deutériée puisque $a_D = 0,6 a_H$ (avec $a_{HNH} = 45-38 = 7$ gauss, on a $a_D = 1,1$ gauss).

Une valeur approchée de la densité de spin ρ_N dans l'orbitale $2p_z$ de l'azote peut être déterminée à partir de a_{HNH} en prenant un facteur de proportionnalité Q de 32 gauss dans l'équation X. Ce qui fait :

$$\rho_N = 0,22$$

L'anisotropie du tenseur de couplage hyperfin de l'azote est certainement assez peu modifiée par la présence de la chaîne aliphatique en position 4 et les mêmes paramètres que ceux utilisés par Chachaty peuvent s'appliquer. On a alors :

$$A_{N//} = 13,7 \text{ gauss} \quad \text{et} \quad A_{N\perp} = 2,5 \text{ gauss}$$

Ce qui, d'après l'équation XIV, nous permet de connaître la contribution de l'azote au second moment :

$$M_{2N} = \frac{2}{9} \left\{ \sum_u A_u^2 \right\} = \frac{2}{9} (A_{N//}^2 + 2A_{N\perp}^2) = 44 \text{ gauss}^2$$

En négligeant dans le second moment la contribution de l'anisotropie du tenseur g et en prenant comme largeur de raie la valeur de 4,5 gauss (ce qui sera confirmé lors de la reconstitution des spectres par calcul électronique), on trouve 23 gauss^2 pour la contribution des couplages hyperfins des protons.

En phase solide le couplage hyperfin des protons σ est anisotrope et les valeurs principales des tenseurs sont égales à a_H ; $1,5 a_H$ et $0,5 a_H$, tandis que le couplage des protons π (tels que H_4 ici) est isotrope, ce qui fait :

$$23 = \frac{3,5}{12} (a_{H_2}^2 + a_{H_6}^2) + \frac{1}{4} a_{H_4}^2$$

Des considérations de symétrie imposent $a_{H_2} = a_{H_6}$. On a alors un système de deux équations à deux inconnues :

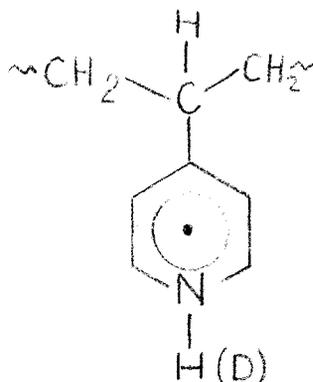
$$23 = \frac{1}{12} (7 a_{H_2}^2 + 3 a_{H_4}^2)$$

$$11 = 2 a_{H_2}^2 + a_{H_4}^2$$

dont la résolution donne $a_{H_2} = 5,1 \text{ gauss}$ et $a_{H_4} = 0,8 \text{ gauss}$.

Ce résultat sera confirmé en reconstituant les spectres avec des valeurs voisines $a_{H_2} = 5,5$ gauss et $a_{H_4} = 0,0$ gauss.

L'absence de couplage avec le proton H_4 (proton porté par la chaîne en α du cycle) va nous permettre, après estimation de la densité de spin en C_4 , de connaître la conformation de l'ensemble.



En effet, le couplage des protons π suit l'équation XI. ρ_C^α sera ici ρ_{C_4} et θ sera l'angle entre l'axe de l'orbitale de l'électron non apparié et le plan contenant N, $C_4 - C^{H_4}$).

On a trouvé : $a_{H_2} = 5,1$ gauss $\rightarrow \rho_2 = \rho_6 \approx 0,20$

$$a_{H_6} = 5,1$$
 gauss

en prenant 28 gauss comme facteur de proportionnalité dans l'équation de Mc Connel (X).

Ce qui fait : $\rho_2 + \rho_6 + \rho_N = 0,62$

Cette valeur est à rapprocher de celle rapportée pour le radical pyridinyle :

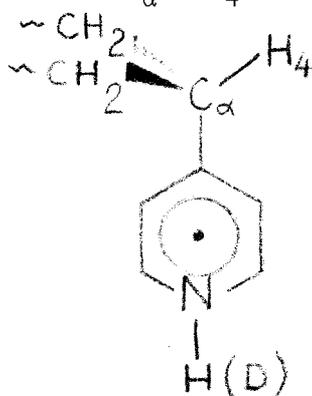
$$\rho'_2 + \rho'_6 + \rho'_N = 0,59 \rightarrow \rho'_4 = 0,41$$

On peut estimer ici, sans trop d'erreur $\rho_4 = 0,4$ en accord avec les calculs de densité de spin (Tableau 2).

La résolution des spectres est de l'ordre de 2 gauss (valeur donnée par des essais de reconstitution des spectres).

Ce qui fait : $2 < 58 \times 0,4 \times \cos^2 \theta \rightarrow 80^\circ < \theta < 100^\circ$

L'orientation de la chaîne par rapport au cycle se trouve alors définie et la planéité de l'ensemble cycle - C_α - H₄ doit être envisagée :



On peut aussi retenir que les densités de spin restent pratiquement inchangées, que le radical pyridinyle soit libre ou porté par une chaîne aliphatique en position 4.

Pour le radical provenant des poly-2-vinylpyridines irradiées dans les mêmes conditions, le calcul des constantes de couplage est impossible à partir des seuls résultats expérimentaux. Il est nécessaire de prendre, comme hypothèse de travail supplémentaire, la coplanéité du cycle et du groupe C₂-C^H. La validité de cette hypothèse sera démontrée par la reconstitution des spectres et les calculs de densité de spin. On peut alors déterminer de la même manière que pour la P₄V.P.

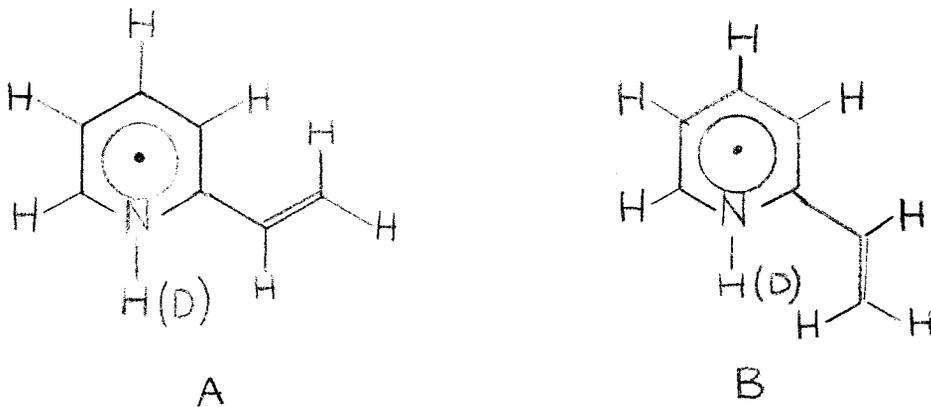
$$\begin{array}{lll}
 a_{\text{HNH}} = 6 \text{ gauss} & A_{N//} = 12,5 \text{ gauss} & \\
 & A_{N\perp} = 2,4 \text{ gauss} & a_{\text{H}_4} = 12 \text{ gauss} ; a_{\text{H}_6} = 5 \text{ gauss} \\
 & a_N = 5,5 \text{ gauss} &
 \end{array}$$

Il devient intéressant ici de relier ces résultats à ceux tirés de mesures de temps de relaxation T₁ des carbones 13 effectués par résonance magnétique nucléaire haute résolution sur des solutions de poly-2-vinylpyridine isotactique (34). On peut alors, connaissant la conformation d'énergie minimum de la chaîne macromoléculaire au voisinage d'un cycle, déterminer la nature des mouvements de ce cycle.

Pour les 2 et 4 vinylpyridines, si on peut exclure à priori la formation de radicaux azabenzyle et si la formation de radicaux pyridinyle est incontestable, l'interprétation des spectres est impossible à partir des seuls résultats expérimentaux (largeur totale et second moment).

Cependant, les spectres ont pu être reconstitués en se basant sur les calculs de densité de spin et les résultats obtenus sur les radicaux anions correspondants (35).

La 2-vinylpyridine peut, suivant l'orientation de la double liaison par rapport au cycle, donner deux radicaux isomères A et B.



Pour des radicaux piégés en matrice vitreuse, comme c'est ici le cas, l'orientation relative des différents tenseurs de couplage hyperfin des protons va se manifester dans la forme du spectre. Ceci a déjà été observé pour des radicaux allyliques (8). La reconstitution des spectres par calcul électronique semble indiquer que la forme B est prédominante.

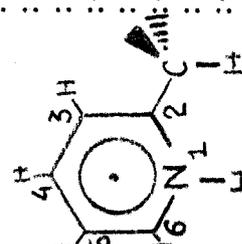
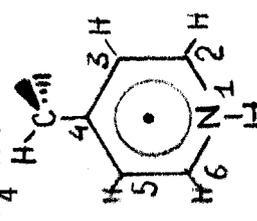
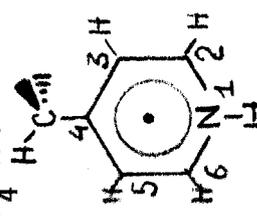
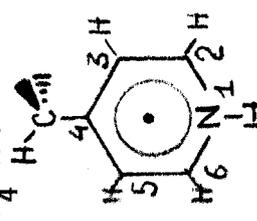
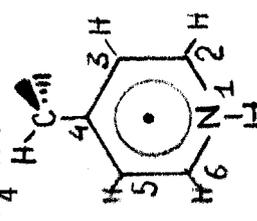
Les différents résultats concernant les radicaux pyridinyle sont rassemblés dans le Tableau 3.

D - IRRADIATIONS EN MATRICE HCl OU DCl -

Les P₂V.P. et la P₄V.P. ainsi que leurs monomères et les éthylpyridines correspondantes ont été irradiés en solution solide à 77°K dans HCl 12N ou DCl 9N. Dans ces conditions, une fois l'azote quaternisé, on peut espérer que les polymères donnent des radicaux azacyclohexadiényle, les monomères des radicaux azabenzyle et les éthylpyridines les uns ou les autres suivant la concentration du soluté. C'est ce que l'on observe effectivement. Signalons pour les éthylpyridines que les radicaux azacyclohexadiényle se forment aux faibles concentrations (0,1 - 1M) et les radicaux azabenzyle aux fortes concentrations (5M et plus).

TABEAU 3

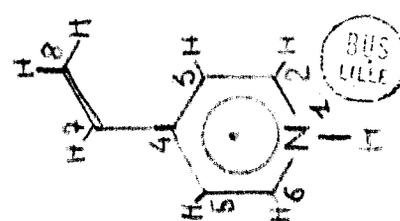
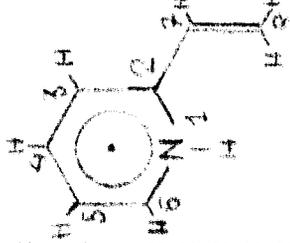
RADICAUX PYRIDINYLE

RADICAL	N°	COUPLAGES		DENSITES DE SPIN	
		Valeurs Exp.	Spectres calculés	Exp.	Cal.
P.V.P. 	1	a _H = 6 gauss	a _H = - 6,5 gauss	a _H = - 6,96 gauss	0,19
		a _N = 5,5 gauss	a _N = 6,0 gauss	a _N = 6,09 gauss	
		A _{N//} = 12,5 gauss	A _{N//} = 13,5 gauss	A _{N//} = 13,5 gauss	
		A _{N⊥} = 2,7 gauss	A _{N⊥} = 2,7 gauss	A _{N⊥} = 2,4 gauss	
		-	-	-	
		-	-	-	
P.V.P. 	1	a _H = 7 gauss	a _H = - 7,5 gauss	a _H = - 7,08 gauss	0,22
		a _N = 6,5 gauss	a _N = 7 gauss	a _N = 6,19 gauss	
		A _{N//} = 14,5 gauss	A _{N//} = 14,5 gauss	A _{N//} = 13,7 gauss	
		A _{N⊥} = 2,7 gauss	A _{N⊥} = 2,7 gauss	A _{N⊥} = 2,4 gauss	
		-	-	-	
		-	-	-	
P.V.P. 	2 & 6	a _H = 6,0 gauss	a _H = - 5,5 gauss	a _H = - 6,83 gauss	0,21
		-	-	-	
		-	-	-	
		-	-	-	
		-	-	-	
		-	-	-	
P.V.P. 	3 & 5	-	-	-	-
		-	-	-	
		-	-	-	
		-	-	-	
		-	-	-	
		-	-	-	
P.V.P. 	4	-	-	-	-
		-	-	-	
		-	-	-	
		-	-	-	
		-	-	-	
		-	-	-	

BUS LILLE

TABLEAU 3 (SUITE)

RADICAL	N°	COUPLAGES			DENSITES DE SPIN		
		Valeurs Exp.	Spectres calculés	Mc Lachlan Q = 28	Exp.	Cal.	Mc Lachlan
2 vinyl pyridinyle	1	a _H = 5 gauss a _N = 4,8 gauss AN// = 11 gauss AN _L = 2 gauss	a _H = - 5,5 gauss a _N = 4,8 gauss AN// = 11 gauss AN _L = 2 gauss	a _H = - 5,55 gauss a _N = 4,87 gauss AN// = 11,5 gauss AN _L = 2,2 gauss	0,17		0,174
	2	-	-	-	-		0,250
	3	-	a _H = 2 gauss	a _H = 2,26 gauss	-		- 0,081
	4	-	a _H = - 6 gauss	a _H = - 6,27 gauss	-		0,224
	5	-	a _H = - 1 gauss	a _H = - 0,75 gauss	-		0,027
	6	-	a _H = - 2 gauss	a _H = - 1,79 gauss	-		0,064
	7	-	-	a _H = 0,53 gauss	-		- 0,019
	8	-	a _H = - 9,5 gauss	a _H = - 10 gauss	-		0,360
4V.P.	1	a _H = 5 gauss a _N = 4,8 gauss AN// = 11 gauss AN _L = 2 gauss	a _H = - 5,5 gauss a _N = 4,8 gauss AN// = 11 gauss AN _L = 2 gauss	a _H = - 4,8 gauss a _N = 4,2 gauss AN// = 9,3 gauss AN _L = 1,7 gauss	0,17		0,150
	2	-	a _H = - 2,5 gauss	a _H = - 2,72 gauss	-		0,097
	3	-	-	a _H = - 0,73 gauss	-		0,026
	4	-	-	-	-		0,280
	5	-	-	a _H = 0,50 gauss	-		- 0,018
	6	-	a _H = - 5 gauss	a _H = - 4,17 gauss	-		0,149
	7	-	-	a _H = 0,1 gauss	-		- 0,004
	8	-	a _H = - 9,5 gauss	a _H = - 11,5 gauss	-		0,376



1° - Polymères (Figures 7 et 8) :

Tant pour les P₂V.P. que pour la P₄V.P., après disparition des radicaux provenant de la radiolyse des matrices, on observe des spectres dont l'allure générale est celle de doublets ou de triplets selon que le solvant est deutérié ou hydrogéné. Ceci, comparé avec les résultats provenant de l'irradiation de la pyridine dans les mêmes conditions (36), nous conduit à retenir la formation de radicaux azacyclohexadiényle.

Soient ΔH_H la largeur totale d'un spectre en matrice HCl
 et ΔH_D la largeur totale d'un spectre correspondant en matrice DCl

$$\Delta H_H = 2A_{N//} + a_{HNN} + \sum a_H^\sigma + \sum a_H^{CH_2} + a_{H\alpha}$$

$$\Delta H_D = 2A_{N//} + \sum a_H^\sigma + 2 a_D^{CHD} + a_H^{CHD} + a_{H\alpha}$$

Sur les spectres, les paramètres $\sum a_H^{CH_2}$ et a_H^{CHD} sont directement accessibles par mesure de la distance entre les points pour lesquels la dérivée s'annule.

Ces différentes valeurs sont rassemblées dans le Tableau 4.

On remarque tout de suite sur ce tableau un manque d'accord entre les valeurs $\sum a_H^{CH_2}$ et a_H^{CHD} au cas où, pour un même radical, les couplages des deux hydrogènes du -CH₂- seraient égaux.

En effet pour la P₄V.P. :

$$a_H^{CHD} = 46 \text{ gauss} \rightarrow 2 a_H^{CHD} = 92 \text{ gauss}$$

Cette valeur est à comparer avec les 100 gauss effectivement mesurés pour le terme $\sum a_H^{CH_2}$.

On remarque aussi sur les spectres un changement entre la sous structure du pic central et celle des bandes latérales.

Ces deux constatations nous amènent à considérer que les deux hydrogènes des groupes méthylène ne sont pas équivalents. (Ceci peut être expliqué par une légère torsion du cycle). Mais le manque de structure dans la partie centrale du

RADIOLYSE DE LA POLY-4-VINYLPYRIDINE EN MATRICE ACIDE

- 1 : spectre calculé pour une conformation d'un radical 2-azacyclohexadiényle dideutéié (couplages notés (I) dans le tableau 5)
- 2 : spectre calculé pour l'autre conformation du radical 2-azacyclohexadiényle dideutéié (couplages notés (II) dans le tableau 5)
- 3 : superposition des deux spectres précédents
- 4 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la P-4-VP radiolysée à 77° K en solution dans DCI 9N
- 5 : spectre calculé pour le radical 2-azacyclohexadiényle perhydrogéné avec les couplages indiqués dans le tableau 5
- 6 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la P-4-VP radiolysée à 77° K en solution dans HCl 12N

s spectres expérimentaux contiennent en leur partie centrale un pic parasite provenant des amules de silice .

èches verticales : $g = 2,0032$

s nombres entre parenthèses donnent les valeurs gauss carrés des seconds moments des spectres .

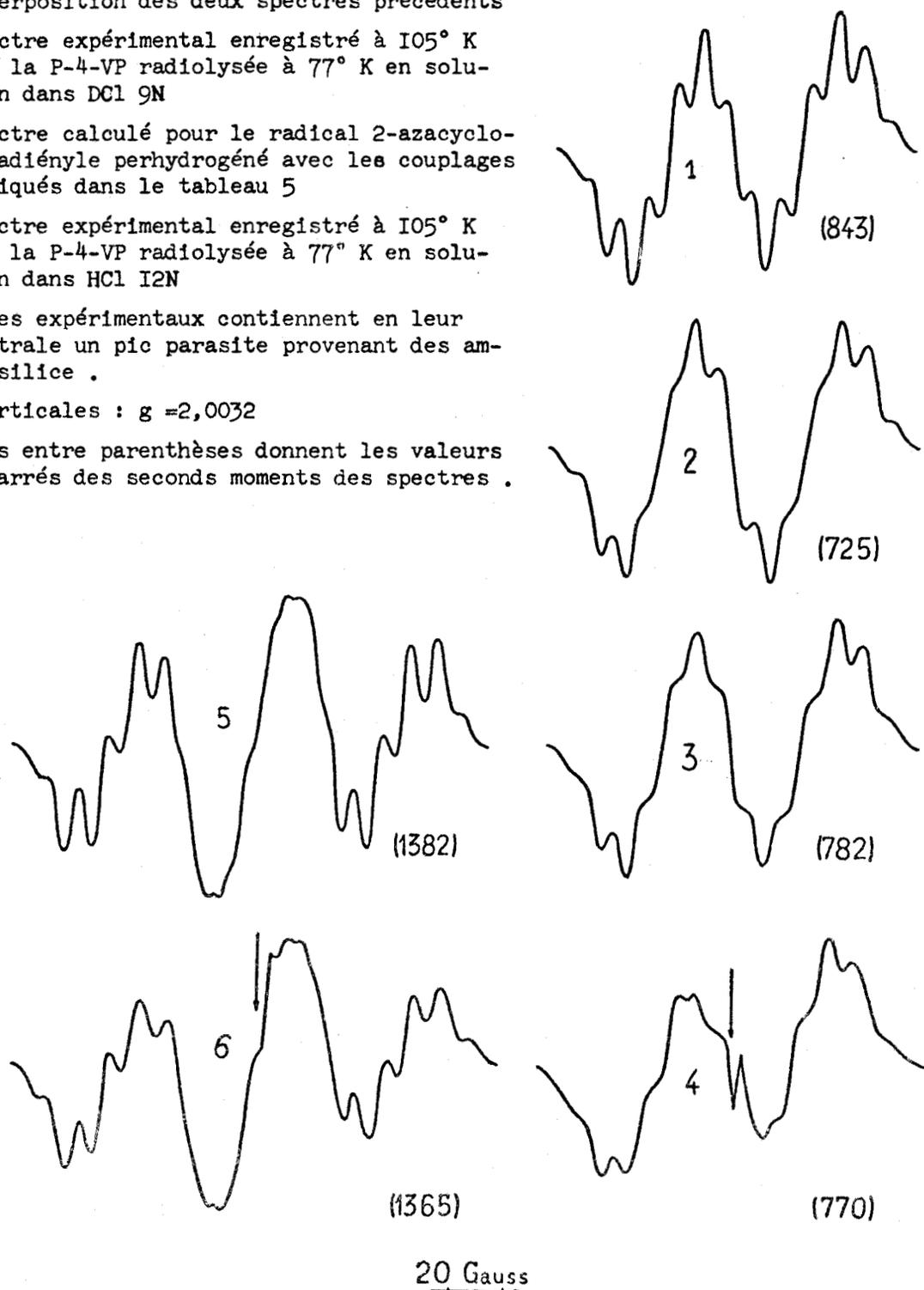


FIGURE 7

RADIOLYSE DES POLY-2-VINYLPYRIDINES EN MATRICE ACIDE

- 1 : spectre calculé pour une conformation du radical 4-azacyclohexadiényle dideutéié . Les couplages utilisés sont notés (I) dans le tableau 5
- 2 : spectre calculé pour l'autre conformation du radical 4-azacyclohexadiényle dideutéié . Les couplages utilisés sont notés (II) dans tableau 5
- 3 : superposition des deux spectres précédents .
- 4 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la P-2-VP isotactique radiolysée à 77° K en solution dans DCl 9N .
- 5 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la P-2-VP atactique radiolysée à 77° K en solution dans DCl 9N .
- 6 : spectre calculé pour le radical 4-azacyclohexadiényle perhydrogéné avec les couplages indiqués dans le tableau 5 .
- 7 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la P-2-VP isotactique radiolysée à 77° K en solution dans HCl 12N .
- 8 : spectre expérimental enregistré à 105° K sur la P-2-VP atactique radiolysée à 77° K en solution dans HCl 12N .

Les spectres expérimentaux contiennent en leur partie centrale un pic parasite provenant des ampoules de silice .

Les échelles verticales : $g = 2,0032$

Les nombres entre parenthèses donnent les valeurs en Gauss carrés des seconds moments des spectres .

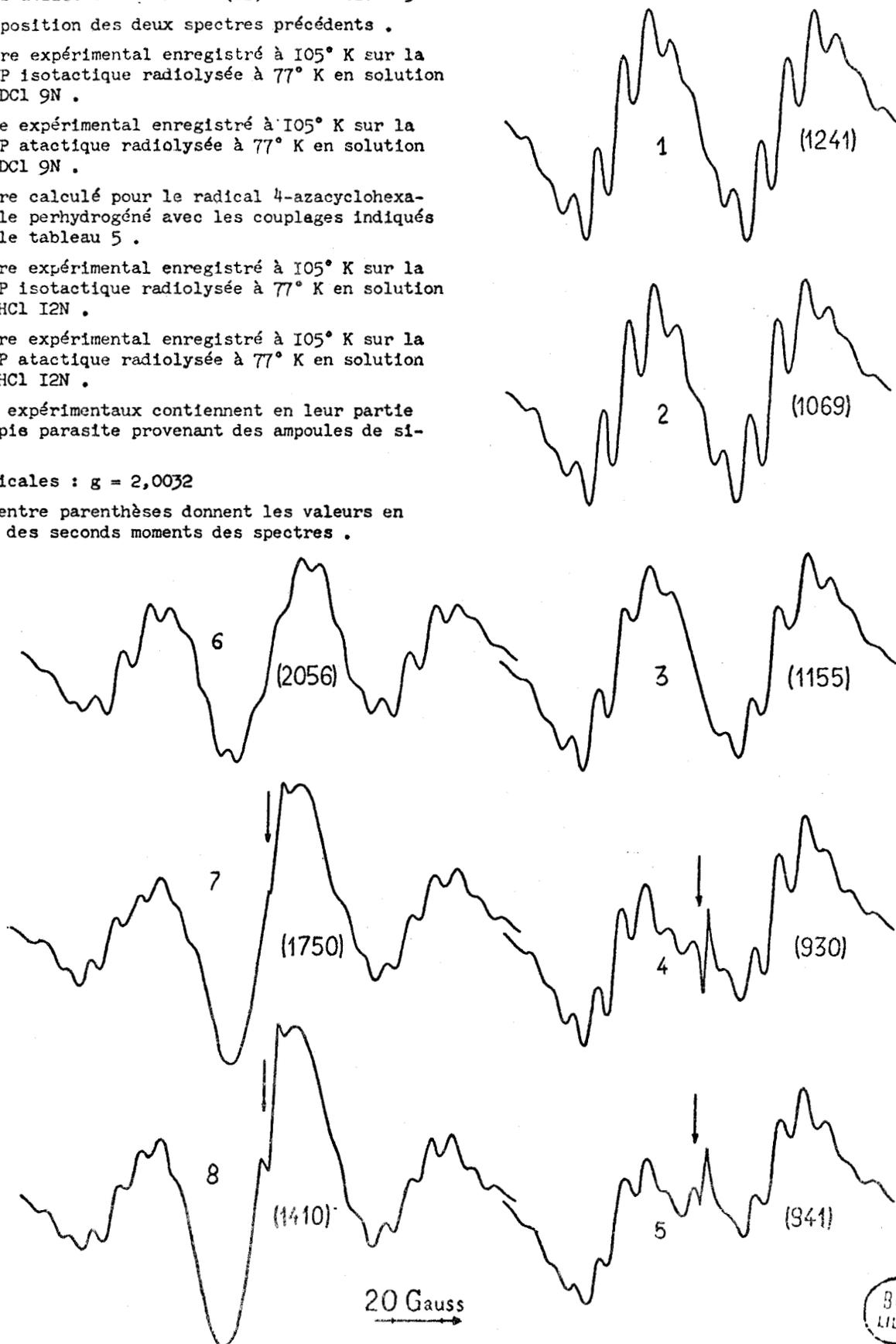


FIGURE 8

TABLEAU 4

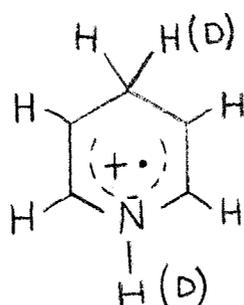
COMPOSE IRRADIE	ΔH_H (gauss)	$\Sigma a_H^{CH_2}$ (gauss)	ΔH_D (gauss)	a_H^{CHD} (gauss)
P ₂ V.P. isotactique ou atactique	192	122	136	60
P ₄ V.P.	155	100	110	46



spectre peut aussi provenir de la présence d'un autre radical. Des comparaisons entre les seconds moments des spectres expérimentaux et calculés permettront de justifier l'une ou l'autre hypothèse.

Mais ici l'interprétation des spectres n'est pas aussi simple que lors des irradiations en matrices d'alcool et l'apparente disparité des résultats expérimentaux nous a obligé à procéder par approximations successives en utilisant le programme de reconstitution de spectres.

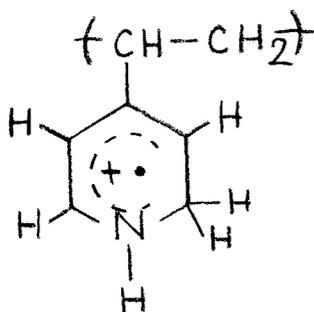
Pour les P₂V.P., la similitude entre les spectres que nous avons obtenus et ceux du radical 4 azacyclohexadiényle



enregistrés dans des conditions voisines (37), suffit à prouver la formation de ce radical lors de la radiolyse de ces polymères en matrice HCl ou DCl.

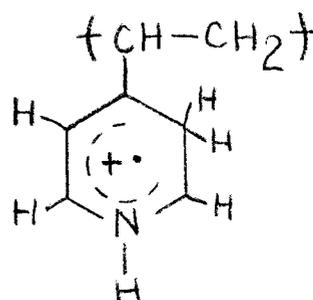
Pour la P₄V.P., si la formation d'un radical azacyclohexadiényle est évidente au vu des spectres, il nous faut déterminer en quelle position vient se fixer l'atome d'hydrogène.

Deux radicaux sont également possibles :



Radical 2 azacyclohexadiényle

X



Radical 3 azacyclohexadiényle

XI

A partir des valeurs rassemblées dans le tableau 4, il est possible de connaître la valeur de l'expression

$$2A_{N//} + a_{\text{HNNH}} + \sum a_{\text{H}}^{\sigma} + a_{\text{H}_4}$$

par différence entre ΔH_{H} et $\sum a_{\text{H}}^{\text{CH}_2}$

soit
$$155 - 100 = 55 = 2A_{N//} + a_{\text{HNNH}} + \sum a_{\text{H}}^{\sigma} + a_{\text{H}_4}$$

Les calculs de densité de spin donnent dans tous les cas des valeurs pratiquement nulles en méta des $-\text{CH}_2-$. Ce qui fait que, pour le radical XI, seul un très fort couplage dû à H_4 permettrait d'atteindre la valeur de 55 gauss déterminée pour $2A_{\text{N}} + a_{\text{HNNH}} + \sum a_{\text{H}}^{\sigma} + a_{\text{H}_4}$. Un tel couplage correspondrait à localiser pratiquement l'électron en C_4 . Tandis que pour le radical X un couplage important de l'azote doit être envisagé et peut rendre compte des valeurs mesurées expérimentalement. Nous retiendrons donc la formation du radical X en accord avec les calculs de densité de spin. Les résultats concernant les radicaux 2 azacyclohexadiényle et 4 azacyclohexadiényle sont rassemblés dans le tableau 5.

Les constantes de couplage des protons ou deutérons des groupes CH_2 ou CHD ont été calculées à partir des densités de spin sur les atomes adjacents ρ et ρ' en utilisant la relation proposée par Whiffen (38) :

$$a_{\text{H}} = Q (\rho^{1/2} + \rho'^{1/2})^2 \cos^2 \theta$$

Pour le radical 2 azacyclohexadiényle la constante Q a été prise comme moyenne entre 58 gauss et 55 gauss, valeurs constantes B dans l'équation XI.

Si la valeur de 58 gauss est couramment admise pour un couplage par hyperconjugaison sur l'ensemble $\dot{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}$, la valeur de 55 gauss a été déduite des résultats expérimentaux de Itoh et Nagakura sur le fragment $\text{N}-\text{CH}_3$ (39).

Sur le tableau 5, les notations I et II renvoient aux spectres reconstitués. En effet, comme le montrent les figures 9 et 9', il peut y avoir plusieurs isomères pour 1 radical azacyclohexadiényle si les deux hydrogènes des groupes CH₂ sont équivalents.

Nous allons raisonner uniquement sur le radical 2 azacyclohexadiényle (figure 9), les conclusions étant identiques en ce qui concerne le radical 4 azacyclohexadiényle.

Pour le radical perhydrogéné, il peut y avoir 2 isomères de conformation (I et I') si les sites du -CH₂- sont inéquivalents. Mais ces deux conformations sont images l'un de l'autre, donc indiscernables par R.P.E..

Par contre, lors de l'irradiation en matrice deutérée, il peut y avoir formation de 4 isomères différents (II, II', III, III'). Les radicaux II et II', de même que les radicaux III et III', sont isomères de conformation et III' est image de II de même que II' est image de III. On pourra donc distinguer par R.P.E. II ou III' de II' ou III, mais pas II de III', ni III de II'.

Supposons maintenant $\theta_1 > \theta_2$ par exemple, on a alors $a_H > a_{H'}$ dans le radical I et $a_{H'} > a_H$ dans le radical I' avec

$$a_{H(I)} = a_{H'(I')} \quad \text{et} \quad a_{H'(I)} = a_{H(I')}$$

Le remplacement d'un des deux hydrogènes par un deutérium ne modifiant pas les sites on aura :

$$a_{D(II)} = a_{D(III')} = 0,16 a_{H'(I)} = 0,16 a_{H(I')}$$

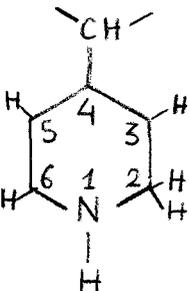
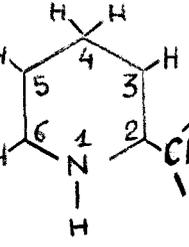
$$a_{D(II')} = a_{D(III)} = 0,16 a_{H(I)} = 0,16 a_{H'(I')}$$

ce qui fait

$$a_{D(II)} = a_{D(III')} < a_{D(II')} = a_{D(III)}$$

TABLEAU 5

RADICAUX AZACYCLOHEXADIÉNYLE

RADICAL	POS.	DENSITES DE SPIN		CONSTANTES DE COUPLAGES	
		(A)	(B)	A	B
	1	0,217	0,22	$a_H = -6,7$ gauss $a_N = 6$ gauss $A_{N''} = 13,2$ gauss $A_{N_{\perp}''} = 2,4$ gauss	$a_H = -7$ gauss $a_N = 6,1$ gauss $A_{N''} = 13$ gauss $A_{N_{\perp}''} = 2,7$ gauss
	2	(C) -0,028 (H ₂) 0,101	-	$a_H = 50,5$ gauss (a) $a_D = 8,1$ gauss (a)	$a_H = 47,5$ gauss (I) $a_{H'} = 52,5$ gauss (II) $a_D = 8,3$ gauss (I) $a_D = 7,6$ gauss (II)
	3	0,385	0,43	$a_H = -11$ gauss	$a_H = -12$ gauss
	4	-0,056	-	-	-
	5	0,318	0,32	$a_H = -9$ gauss	$a_H = -9$ gauss
	6	0,065	0,10	$a_H = -2,6$ gauss	$a_H = -3$ gauss
	1	0,293	0,31	$a_H = -10$ gauss $a_N = 8,8$ gauss $A_{N''} = 19,5$ gauss $A_{N_{\perp}''} = 3,5$ gauss	$a_H = -10$ gauss $A_{N''} = 20$ gauss $A_{N_{\perp}''} = 4$ gauss $a_{N_{\perp}''} = 9,3$ gauss
	2	-0,054	-	-	-
	3	0,365	0,357	$a_H = -10,3$ gauss	$a_H = -10$ gauss
	4	(C) -0,030 (H ₂) 0,115	-	$a_H = 63,5$ gauss (a) $a_D = 10,2$ gauss (a)	$a_H = 60$ gauss (I) $a_{H'} = 62$ gauss (II) $a_D = 9,4$ gauss (II) $a_D = 9,8$ gauss (I)
	5	0,365	0,321	$a_H = -10,3$ gauss	$a_H = -9$ gauss
	6	-0,054	-0,07	$a_H = 1,5$ gauss	$a_H = 2$ gauss

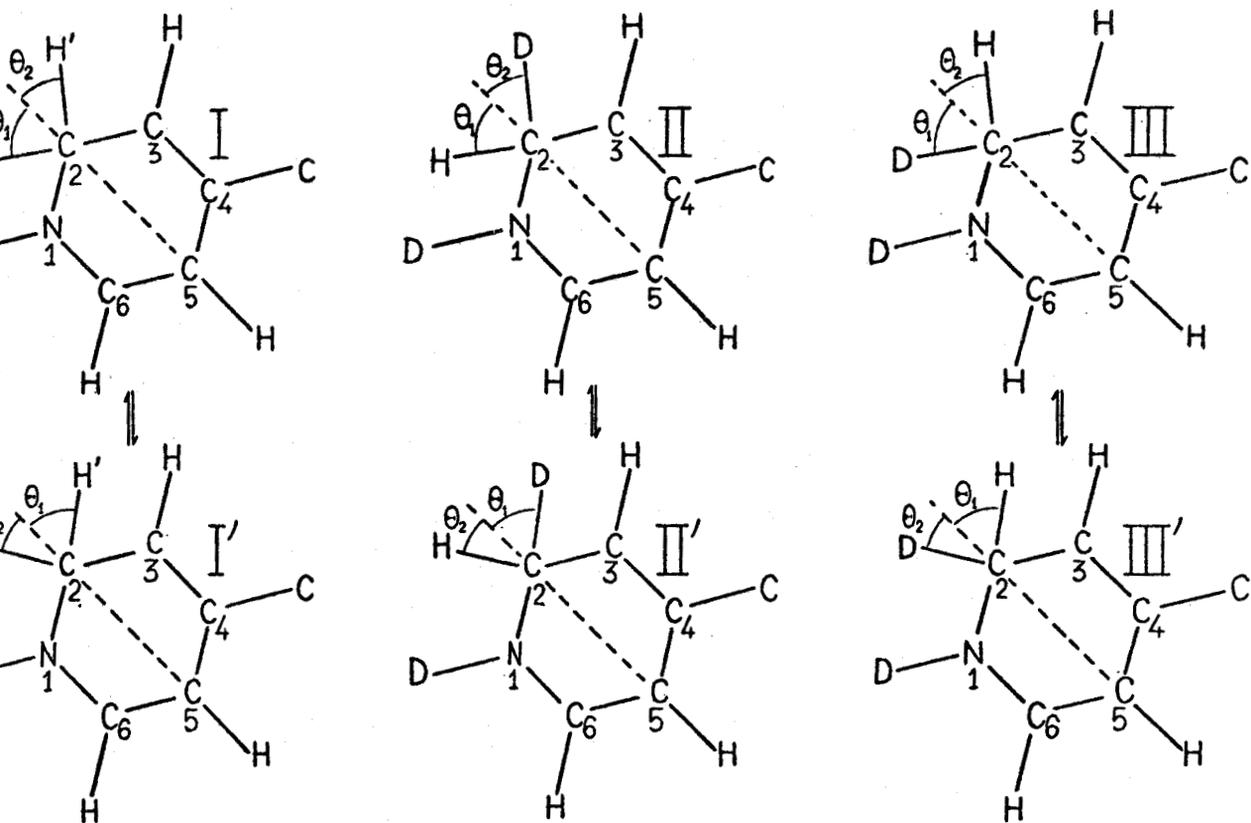
(a) Calculés pour une conformation moyenne dans laquelle les liaisons C-H du -CH₂- font un angle de 60° avec le plan du cycle.

(A) Calculées suivant la méthode de Mc Lachlan.

(B) Valeurs utilisées pour reconstituer les spectres.



RADICAL 2-AZACYCLOHEXADIENYLE



Les radicaux perhydrogénés sont image l'un de l'autre (I et I') .

Les radicaux II et II' sont isomères de conformation de même que les radicaux III et III' .

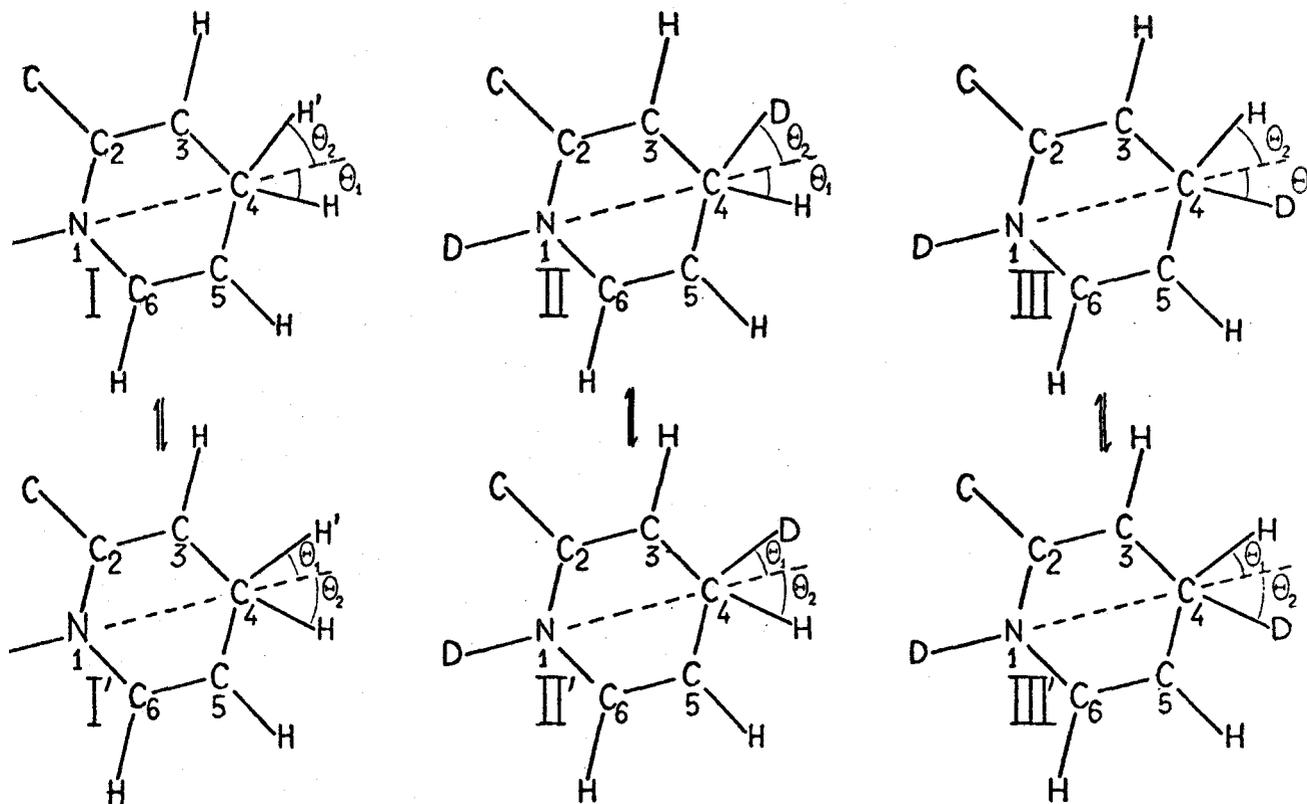
Le radical II est image du radical III' de même que le radical II' est image du radical III .

I et I' sont indiscernables de même que II et III' ,et II' et III .

FIGURE 9



RADICAL 4-AZACYCLOHEXADIENYLE



Les radicaux perhydrogénés (I et I') sont images l'un de l'autre .

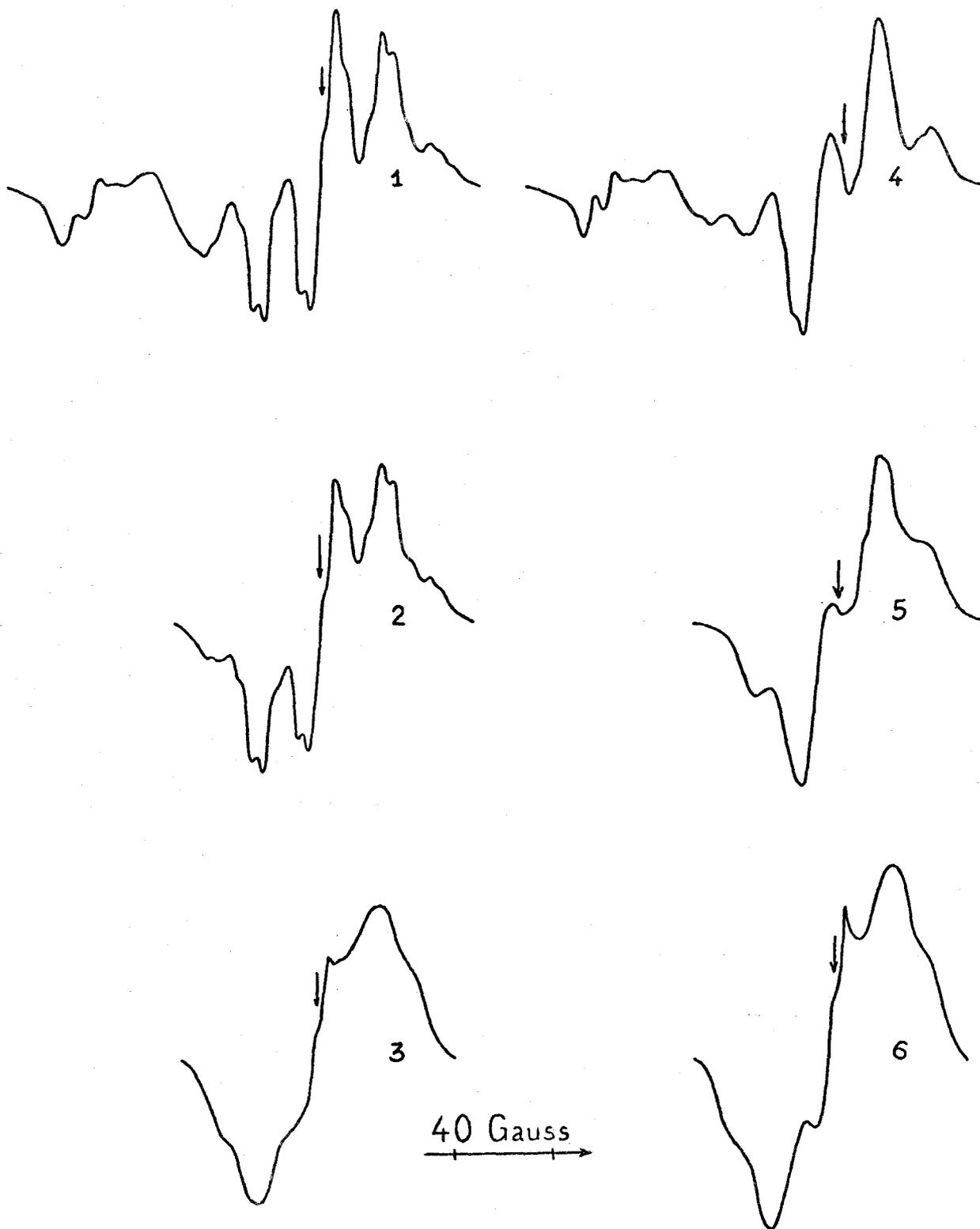
Les radicaux II et II' sont isomères de conformation de même que les radicaux III et III' .

Le radical II est image du radical III' de même que le radical II' est image du radical III .

Les radicaux I et I' , II et II' , et , III et III' sont donc indiscernables .

FIGURE 9'

RADIOLYSE DE LA 2-VINYLPYRIDINE EN MATRICE ACIDE



Spectres de gauche : 2-VP radiolysée à 77° K en solution dans HCl 12 N.

Spectres de droite : 2-VP radiolysée à 77° K en solution dans DCl 9 N.

Les spectres 1 et 4 sont enregistrés à 77° K sans réchauffement préalable.

Les spectres 2 et 5 sont enregistrés à 105° K après un réchauffement à 140° K.

Les spectres 3 et 6 sont enregistrés à 105° K après un réchauffement à 145° K.

L'amplification des spectres 3 et 6 est environ quatre fois plus forte que celle des spectres 2 et 5.

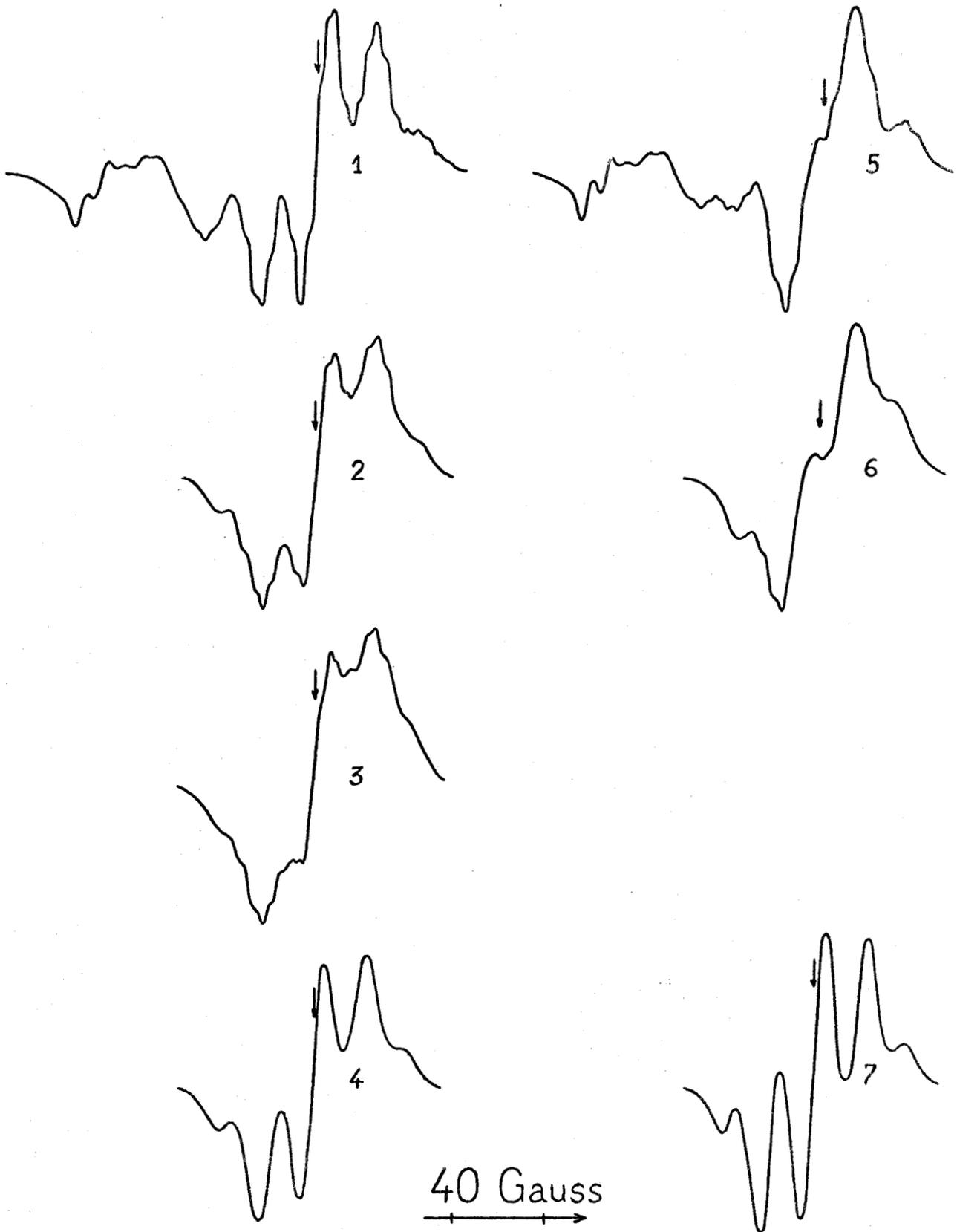
Les spectres 3 et 6 contiennent en leur partie centrale un pic parasite provenant des ampoules de silice.

Les flèches verticales indiquent $g = 2,0032$.

FIGURE 10



RADIOLYSE DE LA 4-VINYLPYRIDINE EN MATRICE ACIDE



Spectres de gauche : 4-VP radiolysée à 77° K en solution dans HCl 12 N .

Spectres de droite : 4-VP radiolysée à 77° K en solution dans DCl 9 N .

Les spectres 1 et 5 sont enregistrés à 77° K sans réchauffement préalable .

Les spectres 2 et 6 sont enregistrés à 105° K après un réchauffement à 140° K .

Le spectre 3 est enregistré à 105° K après un réchauffement à 145° K .

Les spectres 4 et 7 sont enregistrés à 105° K après un réchauffement à 150° K .

L'amplification des spectres 3, 4, et 7 est environ quatre fois plus forte que celle des spectres 2 et 6 .

Les flèches verticales indiquent $g = 2,0032$.

FIGURE 11

BUS
LILLE

Les spectres ainsi obtenus après disparition des radicaux provenant de la radiolyse de la matrice, sont alors exploitables.

Pour le radical provenant de l'éthyl-4 pyridine, par exemple, on peut, toujours par approximations successives, reconstituer le spectre (figure 12). Les différents paramètres utilisés sont rassemblés dans le tableau 7.

Pour le radical 2 azabenzyle, signalons seulement qu'un simple examen des spectres conduit à considérer des couplages du même ordre de grandeur (19 gauss) pour les trois hydrogènes du CH_3 .

Nous n'avons pas su aussi bien pour la 4V.P. que pour la 2V.P. identifier les espèces radicalaires auxquelles sont dus les spectres enregistrés après disparition des radicaux azabenzyle précédemment caractérisés.

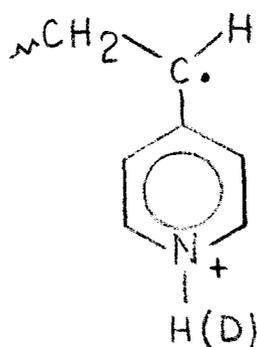
Différentes hypothèses peuvent être proposées en tenant compte des faits suivants :

1° - Les spectres sont identiques, à la résolution près, pour les matrices HCl et DCl.

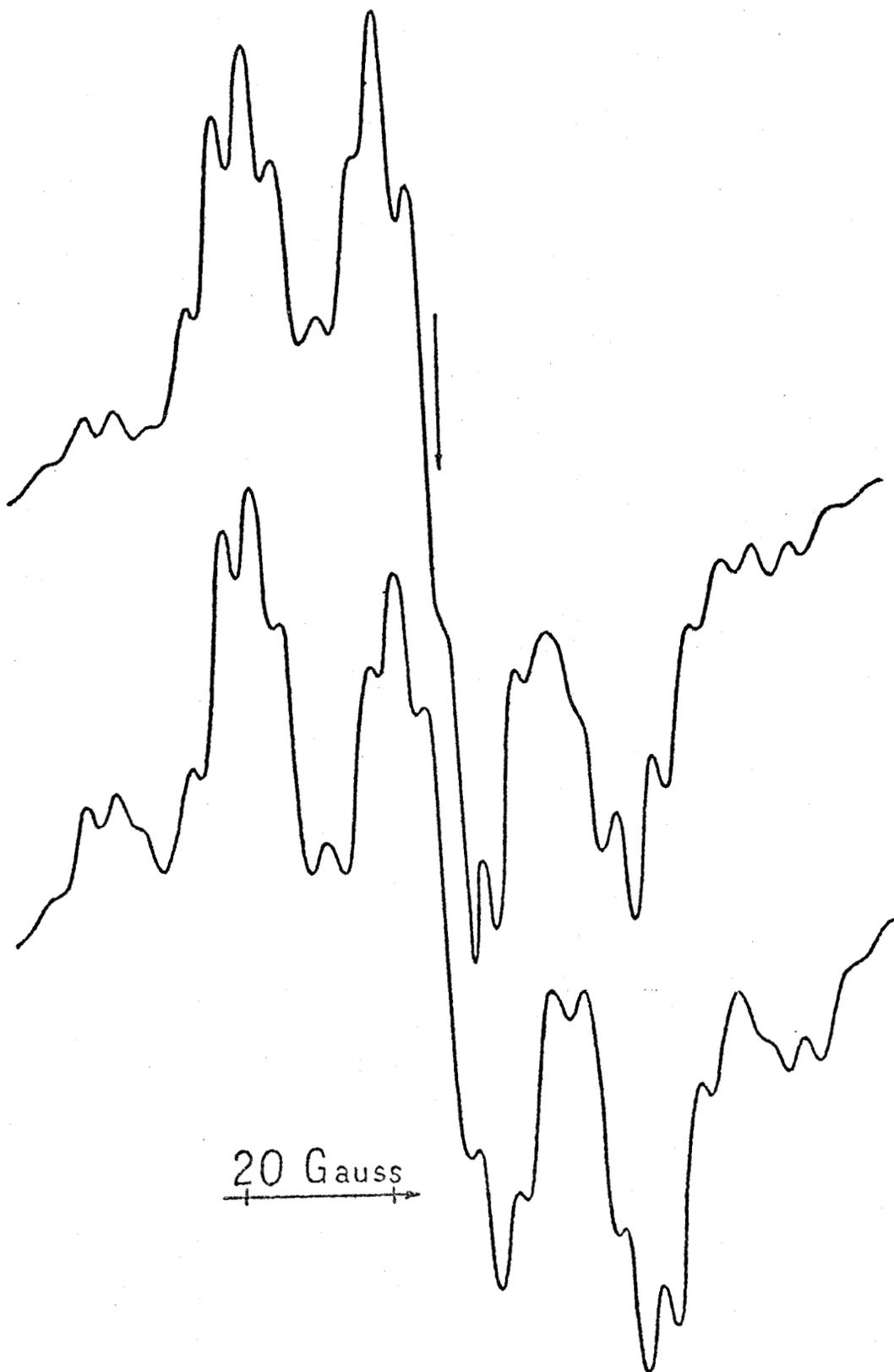
2° - Ces spectres sont des quintets.

Les deux hypothèses les plus vraisemblables sont :

1° - Des radicaux correspondants à la propagation d'une chaîne macromoléculaire

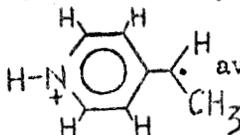


RADIOLYSE DE LA 4-ETHYLPYRIDINE EN MATRICE HCl



N° 1 : spectre enregistré à 105° K sur une solution d'éthyl-4-pyridine dans HCl 12 N radiolysée à 77° K

N° 2 : spectre reconstitué pour le radical avec les couplages du



La flèche verticale indique $g = 2,0032$

FIGURE 12

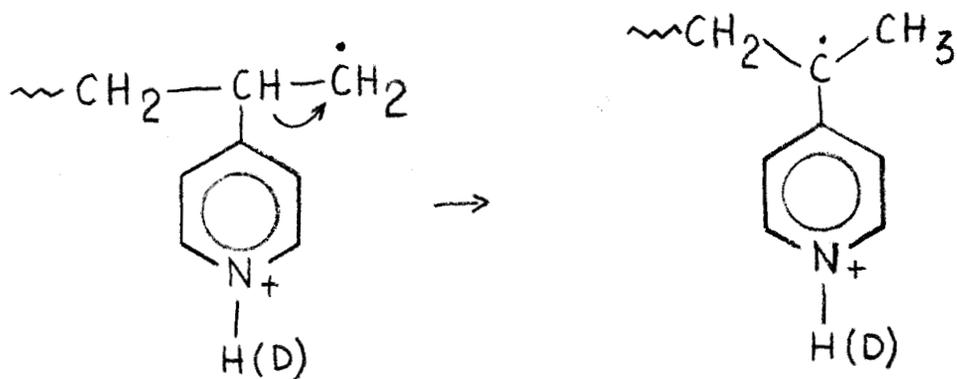
TABLEAU 7

RADICAL 4-AZABENZYLE PROTONÉ

POSITION	1 (gauss)	2 et 6	3 et 5(gauss)	4	7 (gauss)
Couplages	$A_{N//} = 9,4$ $A_{N\perp} = 1,6$ $a_N = 4,2$ $a_H = 4,7$		$a_H = 4,7$		$a_H \text{ C-H} = 15,5$ $a_H \text{ CH}_3 = 19$
Densités de spin corresp.	0,15		0,17		0,65
Densités de spin calc.	0,138	0,000	0,145	-0,027	0,601



2° - Des radicaux de "terminaison de chaîne" provenant d'une isomérisation d'une chaîne croissante



--ooo0ooo--

CHAPITRE III

—ooo0ooo—

DISCUSSION DES RÉSULTATS

—○○○○○○—

Si l'étude de la radiolyse des P.V.P. en solution alcoolique est directement applicable au cas des polymères en poudre, il n'en va pas de même en ce qui concerne les irradiations en solution acide. En effet, aussi bien les radicaux azabenzyle qu'azacyclohexadiényle ont été obtenus sous leur forme protonée. De plus il faut signaler que le radical 3-azacyclohexadiényle n'a pu être préparé et qu'aucune donnée n'existe en ce qui concerne la conformation des groupes méthylène au voisinage des radicaux azabenzyle.

Un bon moyen pour connaître les caractéristiques des radicaux non protonés est le calcul théorique des densités de spin. Tout au long du chapitre II ces calculs ont été effectués suivant la méthode de Mc Lachland (41)*.

La validité de cette méthode dépend des différents paramètres utilisés. Rappelons brièvement quels sont ces paramètres :

- L'intégrale de Coulomb α_X relative à un atome de carbone particulier ou à un hétéroatome s'écrit :

$$\alpha_X = \alpha_0 + h \beta_0$$

* Nous remercions vivement Mr Le Dr G. ALLAN qui a mis à notre disposition un programme de calcul des densités de spin.

- L'intégrale de résonance β_{X-Y} , relative à une liaison X-Y autre qu'une liaison C-C aromatique, est donnée par :

$$\beta_{XY} = k \beta'_0$$

α_0 est l'intégrale de Coulomb d'un carbone Le plus souvent α_0 est pris comme origine ($\alpha_0 = 0$)

β_0 est l'intégrale de résonance d'une liaison C-C aromatique. On prend généralement β_0 comme unité ($\beta_0 = 1$).

Dans ces conditions, les paramètres h et k utilisés sont les suivants :

$h_N = 1,20$ pour les radicaux pyridinyle
 1,15 pour les radicaux azabenzyle
 1,10 pour les radicaux azacyclohexadiényle

lorsque l'azote porte un atome d'hydrogène

$k_{C-N} = 1,00$ pour tous les fragments C-N aromatiques et 0,8 pour la liaison N-CH₂ dans le radical 2-azacyclohexadiényle.

$k_{C-C} = 0,8$ pour la liaison C-CH₂ dans les radicaux azacyclohexadiényle et la liaison $\overset{\text{C}}{\text{cycle}}-\text{C}_7$ dans les radicaux vinylpyridinyle et 1,1 pour la liaison $\overset{\text{C}}{\text{cycle}}-\text{C}_\alpha$ dans les radicaux azabenzyle.

$h_C = 0,17$ pour h_{C_3} dans le radical 4-vinylpyridinyle
 - 0,05 pour h_{C_2} et h_{C_4} dans les radicaux pyridinyle provenant respectivement de la P₂ et P₄V.P..
 - 0,10 pour $h_C(\text{CH}_2)$ et $h_C(\text{CH}_3)$ dans les radicaux azacyclohexadiényle et azabenzyle.
 - 0,20 pour h_{C_α} (C_α-CH₃) dans les radicaux azabenzyle

$k_{C=H_2} = 2,50$ dans les radicaux azacyclohexadiényle

$k_{C-H_3} = 2,00$ dans les radicaux azabenzyle

$h_{H_2}=h_{H_3} = - 0,50$ dans les radicaux azacyclohexadiényle et azabenzyle.

Le paramètre λ relatif à l'intégrale d'échange interatomique a été pris égal à 1,2.

Ces valeurs sont parmi celles qui sont le plus couramment utilisées dans la littérature (9,35,42,43,44).

Signalons cependant un détail pour le radical 4-vinylpyridinyle : l'utilisation de $h_{C_3} = 0,17$ provoque un "effet α " (35) et dissymétrise la répartition des densités de spin sur le cycle.

Revenons maintenant aux radicaux non protonés. Il est couramment admis que seule la valeur du paramètre h_N doit être modifiée et généralement h_N est pris égal à 0,8 (35,42).

On obtient alors les densités de spin théoriques pour les radicaux azacyclohexadiényle non protonés (Tableau 8).

Sur ce tableau, les densités de spin sur le carbone porteur des deux protons et sur les deux protons, ne sont pas mentionnées puisque nous ne les avons pas utilisées au chapitre II.

La comparaison de ce tableau avec le tableau 5 montre qu'il y a peu de changements entre les formes protonées et neutres. Ceci est vraisemblable si on considère les différences qu'il y a entre par exemple des radicaux pyridinyle et les radicaux anions correspondants (35,45).

La même opération pour le radical 4 azabenzyle conduit au tableau 9.

Dans ce tableau, la densité de spin en C_7 est, lorsqu'il s'agit d'une forme méthylée, la somme des densités de spin en C_7 , C (CH_3) et H_3 . Cette procédure a été utilisée par J.P. Catteau (44) dans le cas des radicaux méthylés de la quinoléine.

La vérification des calculs peut ici être effectuée en comparant les valeurs que nous donnons tant avec nos résultats expérimentaux, qu'avec ceux de Lloyd et Wood (40).

Nous pouvons retenir de cette étude que les couplages de protons des groupes méthylène seront raisonnablement estimés si la valeur de 38 gauss est retenue pour Q' dans l'expression :

$$a_H = Q' \cos^2 \theta$$

Il devient maintenant indispensable de connaître la conformation d'énergie minimum pour un radical azabenzyle appartenant à une chaîne macromoléculaire. En

TABLEAU 8

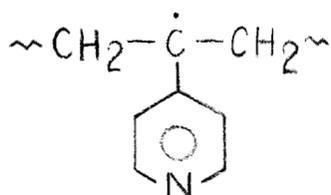
Radical \ Position	1 (N)	2	3	4	5	6
2 azacyclo.	0,298	-	0,371	- 0,085	0,345	- 0,011
3 azacyclo.	- 0,129	0,386	-	0,405	- 0,135	0,390
4 azacyclo.	0,340	- 0,086	0,375	-	0,375	- 0,086

TABLEAU 9

Radical \ Position	1	2 et 6	3 et 5	4	7
Forme neutre sans CH ₃ en C ₇	0,123	- 0,044	0,153	- 0,124	0,783
Forme protonée avec CH ₃ en C ₇	0,138	0,000	0,145	- 0,027	0,601
Forme neutre avec CH ₃ en C ₇	0,158	- 0,029	0,160	0,049	0,631

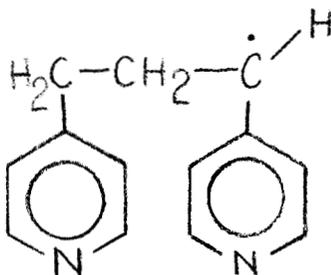


effet un calcul très simple montre que, pour le chaînon suivant, la somme des



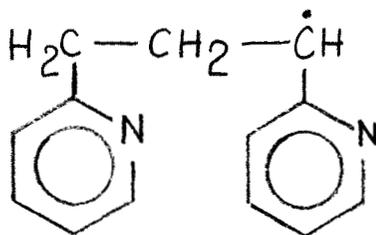
couplages des 4 protons π peut être comprise entre 38 et 110 gauss, tandis que leur contribution au second moment du spectre d'un tel radical variera entre 81 et 780 gauss².

C'est pourquoi en utilisant la méthode INDO (46), nous avons effectué des calculs d'énergie pour différentes conformations du modèle suivant :



Ces calculs, dont on ne peut espérer que des résultats qualitatifs, laissent cependant entrevoir un minimum d'énergie pour la conformation dans laquelle les couplages des deux hydrogènes du $-\text{CH}_2-$ ont la valeur la plus faible ($\approx 9,5$ gauss).

Des résultats analogues ont été obtenus en ce qui concerne le radical 2-azabenzyle et le modèle suivant :



Il est maintenant possible de reprendre l'analyse des spectres des P.V.P. radiolysées en poudre. Pour tous les polymères les résultats du tableau 8 permettent d'exclure un radical azacyclohexadiényle. En effet, les triplets qui résulteraient de ces radicaux seraient beaucoup plus larges que celui qui est observé expérimentalement.

Les calculs INDO, eux, nous conduisent à éliminer l'hypothèse de radicaux azabenzyle pour le triplet.

Par contre les caractéristiques du radical 2 pyridyle s'accordent assez bien avec les résultats relevés sur le triplet. En effet : la largeur totale du spectre du radical 2 pyridyle est de 74 gauss et son second moment, calculé à partir des constantes de couplages indiquées par Bower, Mc Rae et Symons (47), est voisin de 600 gauss². De plus il est signalé que ce radical photolysé à 4°K donne un radical vinyle (33).

Le fait que nous n'observons pas de radical vinyl lors de la photolyse à 77°K des échantillons de polymères radiolysés peut s'expliquer soit par la très grande réactivité du radical vinyl vis-à-vis des espèces radicalaires même à 77°K, soit parce que la photolyse du triplet provoque un transfert d'électrons pour donner des espèces diamagnétiques. Dans cette hypothèse, il serait, si toutefois cela est possible, intéressant de faire quelques mesures de conductivité.

Quoi qu'il en soit, les arguments que nous avons développés autorisent à attribuer le triplet au radical 2 pyridyle.

Si le singulet peut, pour les poly-2-vinylpyridines, être attribué au radical pyridinyle sur simple examen du spectre (mêmes largeurs totales, mêmes sous structures, seconds moments voisins), il n'en va pas de même pour la poly-4-vinylpyridine où une ambiguïté peut subsister entre un radical azacyclohexadiényle et un radical pyridinyle.

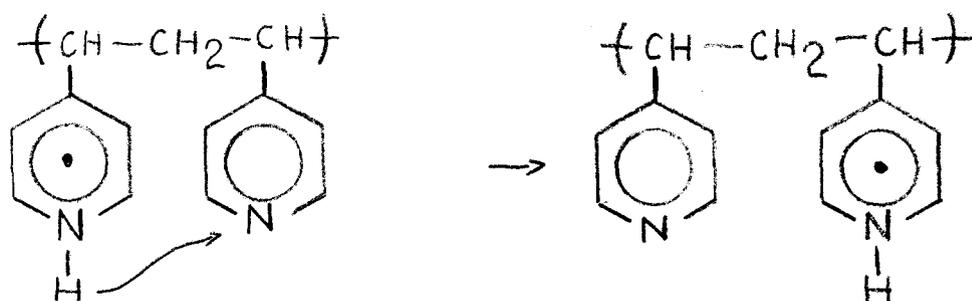
Un argument en faveur de ce dernier est justement sa présence dans les P₂V.P. irradiées. Il nous paraît donc vraisemblable de retenir, pour la P₄V.P., la formation de radicaux pyridinyle.

Et là, nos résultats rejoignent ceux de Wall et Ingall (22) concernant le polystyrène. La conformation privilégiée du cycle, que nous avons montrée au chapitre II, semble se conserver si le polymère est irradié sous forme de poudre.

CONCLUSION



La résonance paramagnétique électronique nous aura permis dans cette étude d'identifier les espèces radicalaires probablement responsables de la radioréticulation des polyvinylpyridines. Cette identification a été grandement facilitée par la possibilité que nous avons eue d'isoler et de caractériser séparément la plupart des radicaux dont nous pouvions postuler l'existence. Le mécanisme de la réticulation elle-même reste à déterminer. L'hypothèse la plus vraisemblable paraît être la migration des radicaux pyridinyle.



Mais la détermination exacte de ce mécanisme est difficile à établir du fait que l'analyse du polymère réticulé est un problème très délicat (insolubilité totale du produit formé).

Un autre résultat important de notre travail est la définition de la conformation de la chaîne macromoléculaire au voisinage des cycles pyridinyle, aussi bien pour les polymères en poudre que pour leurs solutions alcooliques.

Enfin les résultats obtenus sur les vinylpyridines pourront peut-être trouver leur application lors d'études de polymérisation ou de greffage.

Cependant, l'intérêt que l'on peut porter aux polyvinylpyridines n'est pas pour autant abandonné. En effet, le comportement de ces polymères sous l'action simultanée des rayonnements γ et U.V. est susceptible de faire l'objet d'une étude approfondie. De même, la radiolyse des formes quaternisées n'a pas encore, à notre connaissance, été étudiée. C'est sur ce point précis que nous allons maintenant porter notre effort.

--0000000--

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

—○○○○○○—

1° - PURIFICATION DES VINYLPIRIDINES -

Les vinylpyridines de marque Fluka et de qualité Pract. pour la 2V.P. et Techn. pour la 4V.P., ont été distillées sous pression réduite en atmosphère d'azote avant usage.

2V.P. : θ_{eb} = 71°C sous 32 mm de mercure

4V.P. : θ_{eb} = 71°C sous 20 mm de mercure

2° - PREPARATION DES ECHANTILLONS -

Tous les échantillons ont été dégazés sous une pression résiduelle de 10^{-4} mm de mercure et scellés dans des ampoules en silice "Spectrosil" de 4 mm de diamètre extérieur.

3° - IRRADIATIONS -

Les irradiations ont été effectuées au Centre d'Application et de Promotion des Rayonnements Ionisants du C.E.N. de Saclay dans le réacteur Pagure (^{60}Co ; 10 KCi ; 1,52 Mrad/Ray). Les polymères en poudre ont été irradiés pendant 3/4 d'heure et les solutions aussi bien de polymères que de monomères ou d'éthyle pyridine pendant 1/2 heure.

4° - SPECTROMETRES -

Nous avons utilisé 2 spectromètres de résonance paramagnétique électronique tous deux fonctionnant en bande X:

- Un spectromètre Varian V 4502 équipé d'un tiroir de détection fonctionnant à 100 KHz.
- Un spectromètre Strand-Labs dont la détection fonctionne à 6 KHz.

Les champs magnétiques étaient mesurés à l'aide de magnétomètres à résonance magnétique nucléaire (respectivement AOIP R.M.N. 10 pour le Strand-Labs, et Varian F8 pour le Varian) reliés à des fréquencesmètres Rochar 1149, qui indiquaient la fréquence de résonance des protons. La valeur en gauss du champ magnétique est obtenue en multipliant par 234,87 la fréquence de résonance des protons. Les mesures du facteur g ont été effectuées par comparaison avec un échantillon de charbon-acridine ($g = 2,0032$). Les spectres des radicaux en solution alcoolique ou acide ont pour la plupart été enregistrés à une température voisine de -170°C .

5° - RECONSTITUTION DES SPECTRES PAR CALCUL ELECTRONIQUE -

Comme nous l'avons indiqué au chapitre I, les spectres ont été reconstitués en utilisant le Programme Lefebvre et Maruani (14).

Dans toutes les reconstitutions l'Anisotropie du tenseur g a été négligée. L'anisotropie des couplages de tous les protons σ a été considérée, les valeurs principales des tenseurs de couplage hyperfin des protons σ étant prises comme indiqué au chapitre I, égales à a_H ; $1,5 a_H$; $0,5 a_H$. Les différents tenseurs de couplage des atomes d'azote ont été pris axiaux. Les largeurs de raies utilisées sont les suivantes :

- 4,5 gauss pour les radicaux pyridinyle et 2-azacyclohexadiényle
- 5,0 gauss pour le radical 4-azacyclohexadiényle
- 3,5 gauss pour le radical 4-azabenzyleméthylé

Les couplages de tous les protons π ont été pris isotropes.

Les cycles ont tous été considérés comme des hexagones réguliers et les angles entre les liaisons pour tous les carbones sp^2 ont été supposés égaux à 120° .

Les couplages ont été reliés aux densités de spin en utilisant dans l'équation de Mc Connell un facteur de proportionnalité égal à - 28 gauss pour les protons σ portés par des carbones et - 32 gauss pour les protons portés par des carbones.

--0000000--

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES



- (1) "Irradiation of Polymers" Advan. Chem. Ser. n° 66
R.F. Gould Ed. Am. Chem. Soc. Washington DC (1967).
- (2) A. CHAPIRO "Radiation Chemistry of Polymeric Systems"
Interscience Ed. New-York (1962).
- (3) J.F. FOWLER
Proc. Roy. Soc. (Londres) A 236, 464 (1956).
- (4) A. ABRAGAM et M.L.H. PRICE
Proc. Roy. Soc., A 205, 135 (1951).
- (5) R.J. MORTON
Chem. Rev., 64, 453 (1964).
- (6) H.M. Mc CONNELL et J. STRATHDEE
Mol. Phys., 2, 192 (1959).
- (7) H.M. Mc CONNELL, C. HELLER, T. COLE et R.W. FESSENDEN
J. Am. Chem. Soc., 82, 766 (1960).
- (8) C. CHACHATY et J. MARUANI
Can. J. Chem., 44, 2631 (1966).
- (9) C. CHACHATY
J. Chim. Phys., 64, 608 (1967).
- (10) H.M. Mc CONNELL
J. Chem. Phys., 24, 764 (1956).

- (11) G. VINCOW et P. JOHNSON
J. Chem. Phys., 39, 1143 (1963).
- (12) S.M. BLINDER
J. Chem. Phys., 33, 748 (1960).
- (13) H. STERNLICHT
J. Chem. Phys., 33, 1128 (1960).
- (14) R. LEFEBVRE et J. MARUANI
J. Chem. Phys., 42, 1480 (1965).
- (15) D. CAMPBELL
J. Polym. Sci. Part. D, 4, 91 (1970).
- (16) S.E. BRESLER et E.N. KAZLEKOV
"Encyclopédia of polymer science and technology", Vol. 5, p. 669 (1966).
- (17) H. YOSHIDA et B. RANBY
J. Polym. Sci. Part B, 2, 1155 (1964).
- (18) Y. HAJIMOTO, N. TAMURA, S. OKAMOTO
J. Polym. Sci. Part A, 3, 255 (1965).
- (19) M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc., 1189 (1963).
- (20) A.T. KORITSKII, J.N. MOLIN, V.N. SHAMSHEV, N.I. BUBEN et V.V. VOEVODSKII
Vysokomol. Soedin., 1, 1182 (1959)
J. Polym. Sci. URSS, 1, 458 (1960).
- (21) S. OHNISHI, T. TANEI et I. NITTA
J. Chem. Phys., 37, 2402 (1962).
- (22) L.A. WALL et R.N. INGALL
J. Chem. Phys., 41, 1112 (1964).
- (23) D. LIBBY, M.G. OMEROD, A. CHARLESBY
Polymer, 1, 212 (1960).
- (24) A.G. KISELEV, M.A. MOKULSKII et Ya. S. LAZURKIN
Visokomol. Soedin., 2, 1678 (1960)
J. Polym. Sci. URSS, 3, 455 (1962).
- (25) J. SOHMA, T. KOMATSU, H. KASHIWABARA
J. Polym. Sci. Part. B, 3, 287 (1965).

- (26) M. IWASAKI et Y. SAKAI
J. Polym. Sci. Part. A1, 7, 1537 (1969).
- (27) C. DAVID, A. VERHASSELT, G. GEUSKENS
Polymer, 5, 544 (1964).
- (28) C. DAVID, A. VERHASSELT, G. GEUSKENS
J. Polym. Sci. Part. C, 2181 (1967).
- (29) C. DAVID, A. VERHASSELT, G. GEUSKENS
Polymer., 9, 521 (1968).
- (30) C. DAVID, A. VERHASSELT, G. GEUSKENS, P. JUNG, J.M.F. OTH
Mol. Phys., 11, 3, 257 (1966).
- (31) H.J. BOWER, J.A. Mc RAE, M.C.R. SYMONS
Chem. Com., 542 (1967).
- (32) G. NATTA, G. MAZZANTI, P. LONGI, G. DALL'ASTA, F. BERNARDINI
J. Polym. Sci., 51, 487 (1961).
- (33) P.H. KASAI et D. Mc LEOD Jr.
J. Am. Chem. Soc., 94, 3, 720 (1972).
- (34) C. CHACHATY, A. FORCHIONI, J.C. RONFARD-HARET
A paraître dans Makromol. Chem.
- (35) A.R. BUICK, T.S. KEMP, T.J. STONE
J. Phys. Chem., 74, 19, 3439 (1970).
- (36) C. CHACHATY et A. FORCHIONI
C.R. Acad. Sci. Série C, 1421 (1967).
- (37) H.J. BOWER, J.A. Mc RAE, M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc. A, 1918 (1968).
- (38) D.H. WHIFFEN
Mol. Phys., 6, 223 (1963).
- (39) M. ITOH et S. NAGAKURA
Bull. Chem. Soc. Jap., 39, 369 (1966).
- (40) R.V. LLOYD et D.E. WOOD
Mol. Phys., 20, 4, 735 (1971).
- (41) A.D. Mc LACHLAN
Mol. Phys., 3, 233 (1960).

- (42) A. STREIWIJESER Jr.
"Molecular Orbital Theory for Organic Chemists"
Wiley Ed., (1961).
- (43) B. EDA, R.J. COOK, D.H. WHIFFEN
Trans. Faraday Soc., 60, 1497 (1964).
- (44) J.P. CATTEAU
Thèse Lille 1973.
- (45) C.L. TALCOTT et R.J. MYERS
Mol. Phys., 12, 549 (1967).
- (46) J.A. POPLÉ et D.L. BEVERIDGE
"Approximate Molecular Orbital Theory"
Mc Graw Hill Ed. (1970).
- (47) H.J. BOWER, J.A. Mc RAE, M.C.R. SYMONS
J. Chem. Soc. A, 2696 (1968).
- (48) a) J.R. MORTON
J. Phys. Chem. Solids. 24, 209 (1963).
b) J.R. ROWLANDS et D.H. WHIFFEN
Nature 193, 61, (1962).
- (49) J.R. BOLTON, A. CARRINGTON, J. DOS SANTOS VEIGA
Mol. Phys. 5, 405 (1962).

