



**HAL**  
open science

**SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER D'ÉMISSION ET  
D'ABSORPTION DE COMPOSÉS DE  
BENZYLÉTAIN. CONSÉQUENCES DE LA  
DÉSEXCITATION DE  $^{119m}\text{Sn}$  ET DE LA  
RADIOLYSE EXTERNE**

B. Mahieu, Y. Llabador

► **To cite this version:**

B. Mahieu, Y. Llabador. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION DE COMPOSÉS DE BENZYLÉTAIN. CONSÉQUENCES DE LA DÉSEXCITATION DE  $^{119m}\text{Sn}$  ET DE LA RADIOLYSE EXTERNE. Journal de Physique Colloques, 1974, 35 (C6), pp.C6-329-C6-333. 10.1051/jphyscol:1974656 . jpa-00215813

**HAL Id: jpa-00215813**

**<https://hal.science/jpa-00215813>**

Submitted on 4 Feb 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER D'ÉMISSION ET D'ABSORPTION  
DE COMPOSÉS DE BENZYLÉTAIN.  
CONSÉQUENCES DE LA DÉSEXCITATION DE  $^{119m}\text{Sn}$   
ET DE LA RADIOLYSE EXTERNE**

B. MAHIEU (\*) et Y. LLABADOR

Laboratoire de Chimie Nucléaire, Centre de Recherches Nucléaires  
associé à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, BP 20, 67037 Strasbourg Cedex, France

**Résumé.** — Après une détermination des paramètres Mössbauer de quelques dérivés des tribenzylétains, on analyse leur comportement sous l'action d'une irradiation gamma.

Il apparaît qu'une irradiation interne consécutive à la transition isomérique de  $^{119m}\text{Sn}$  se montre beaucoup plus efficace qu'une irradiation externe au cobalt 60.

L'action protectrice des cycles conjugués se fait toutefois sentir même à travers le fragment aliphatique qui les lie au noyau central. Le rôle de l'oxygène lors de l'irradiation est aussi discuté.

**Abstract.** — The Mössbauer parameters of some tribenzyl tin derivatives and their behaviour on gamma irradiation have been determined.

It appears that an internal irradiation following the isomeric transition of  $^{119m}\text{Sn}$  is far more efficient than an external irradiation by Co 60.

The shielding provided by the conjugated rings is however effective even through the aliphatic fragment which is bound to the central nucleus. The role played by oxygen during irradiation has also been discussed.

**1. Introduction.** — Les conséquences chimiques de la transition isomérique de l'étain 119 m sont fortement tributaires de l'environnement dans lequel se désexcite l'atome. Alors qu'aucun effet ne se manifeste dans des composés tels que  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnI}_4$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Sn } \Phi_4$  [1] il apparaît des espèces nouvelles dans  $\text{SnSO}_4$  [2],  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  [3],  $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$  et  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$  [4].

L'interprétation des résultats sur la base d'une autoradiolyse localisée fournit une explication cohérente pour les composés à ligandes complexes : dans ce cas, la stabilisation de l'atome après l'événement nucléaire est fonction des propriétés oxydantes ou réductrices du nid de fragments formés à la suite du bombardement des molécules environnantes par les électrons de conversion et Auger.

Ce travail analyse le comportement de l'atome d'étain dans les tribenzylhalogénostannanes marqués au  $^{119m}\text{Sn}$  ou irradiés au moyen d'une source gamma externe.

L'intérêt de ces composés réside dans le fait que l'étain est lié aux cycles conjugués par le fragment aliphatique  $-\text{CH}_2-$ , réalisant une situation intermédiaire entre deux composés au comportement très différent, tels que  $\text{Sn } \Phi_4$  et  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$  ( $\Phi$  = phényle).

(\*) Adresse permanente : Laboratoire de chimie nucléaire, Université de Louvain B 1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

Comme la plupart des paramètres Mössbauer d'absorption des composés que nous avons étudiés ne se trouvent pas dans la littérature, ils ont été regroupés dans un premier paragraphe.

**2. Partie expérimentale.** — Le chlorure de tribenzylétain est synthétisé à partir d'étain métallique suivant la méthode de Sisido [5]. Les autres halogénures sont obtenus par déplacement du chlorure au moyen d'ammoniaque, suivi d'un traitement avec l'hydracide choisi, dans un milieu eau/éther [6]. Le tétrabenzylétain se forme par réaction du tribenzylétain avec le réactif de Grignard.

L'étain 119 m métallique nécessaire à la synthèse du tribenzylétain est produit par électrolyse de  $\text{SnCl}_4$  marqué par l'isotope  $^{119m}\text{Sn}$ .

Les spectres Mössbauer sont obtenus au moyen d'un spectromètre à accélération constante. Les déplacements isomériques sont exprimés par rapport à  $\text{BaSnO}_3$ . Les échantillons, d'épaisseur constante, sont analysés à la température de l'azote liquide.

**3. Résultats.** — 3.1 SPECTRES D'ABSORPTION. — Les paramètres Mössbauer, pour la plupart inédits, sont rassemblés dans le tableau I.

L'éclatement quadrupolaire de ces composés est strictement proportionnel à la constante  $\sigma^*$  de Taft,

avec une exception pour le fluorure. La densité électronique au site du noyau n'obéit pas à cette relation simple ; elle varie cependant de façon monotone en passant du chlore à l'iode ; dans cette triade, le  $|\psi_0|^2$  diminue quand l'électronégativité du ligand croît, ce qui est généralement observé pour les composés covalents d'étain IV.

TABLEAU I

Paramètres Mössbauer d'absorption des tribenzylhalogénostannanes. Source :  $\text{BaSnO}_3$ . Absorbant :  $\text{Benz}_3\text{SnX}$  ( $\text{N}_2$  liq.)

X	Q. S. (mm/s)	I. S. (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
F	3,73	1,57	0,96
Cl	3,17	1,62	0,97
Br	2,93	1,77	0,89
I	2,49	1,47	1,24
OH	1,46	1,64	1,26
Benz	0,00	1,57	0,98

l'erreur calculée sur ces valeurs est inférieure à  $\pm 0,01$ .

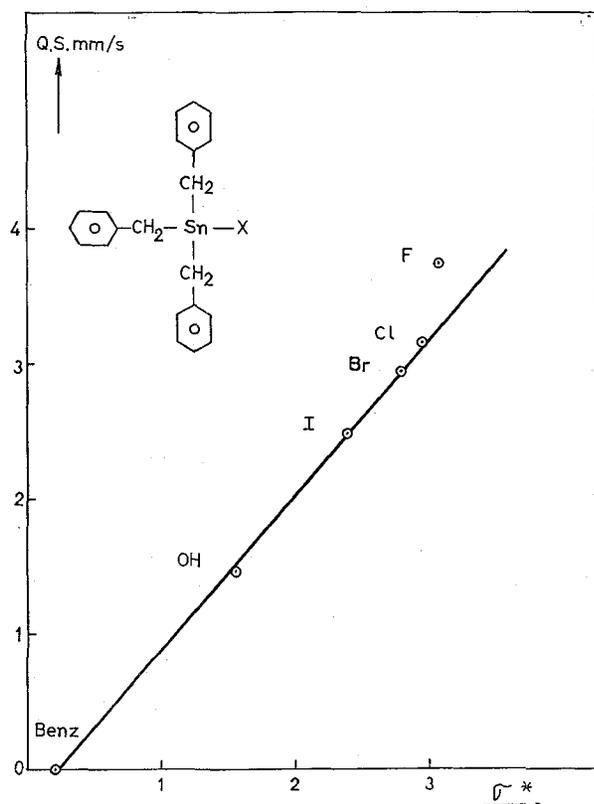


FIG. 1. — Variation de l'interaction quadrupolaire en fonction de  $\sigma^*$  dans les composés du type  $\text{Benz}_3\text{SnX}$ .

3.2 SPECTRES D'ÉMISSION. — La transition isomérique de l'étain est fortement convertie ( $\alpha > 6\,000$ ). Les atomes qui ont subi la T. I. se stabilisent au niveau excité de 23.8 keV durant un temps d'environ 20 ns, après lequel est émis le rayonnement gamma analysé par spectroscopie Mössbauer. Au moment de cette

émission, toutes les perturbations des couches électroniques sont effacées et n'apparaissent à l'analyse que des composés dont la stabilité thermodynamique est suffisante pour leur procurer une durée de vie longue par rapport à celle du niveau Mössbauer.

Les perturbations permanentes qui sont créées dans le voisinage de l'atome d'étain proviennent principalement du bombardement de l'environnement par des électrons de faible parcours, générés par la cascade Auger consécutive à la conversion interne. Les dégâts radiolytiques sont suffisants pour provoquer, en plus d'une dégradation de la géométrie de l'édifice moléculaire, l'apparition de composés nouveaux dont le degré d'oxydation peut avoir changé.

Les résultats de la transition isomérique de l'étain 119 m dans les tribenzylhalogénostannanes sont repris dans le tableau II.

TABLEAU II

Paramètres Mössbauer d'émission des tribenzylhalogénostannanes. Absorbant :  $\text{BaSnO}_3$ . Source :  $\text{Benz}_3\text{SnX}$  ( $\text{N}_2$  liq.)

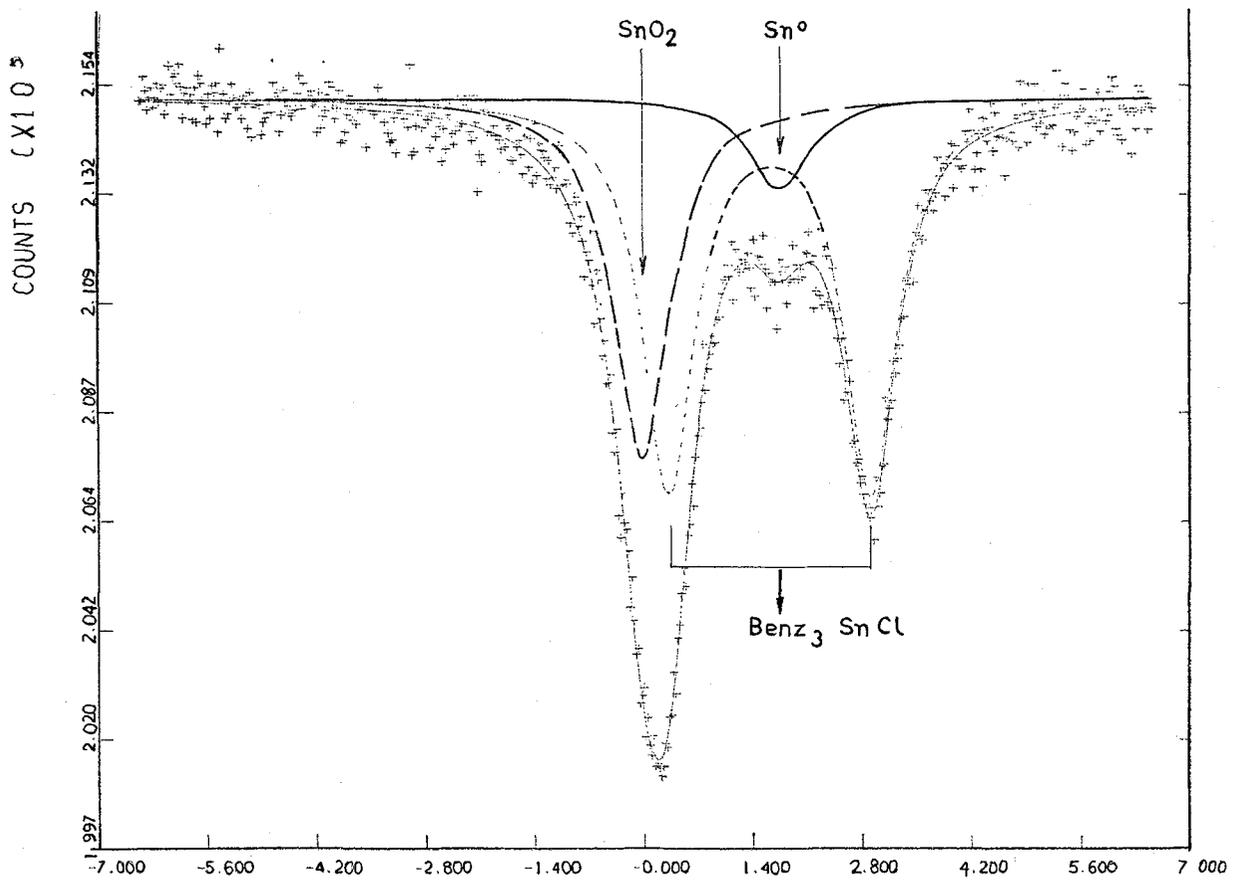
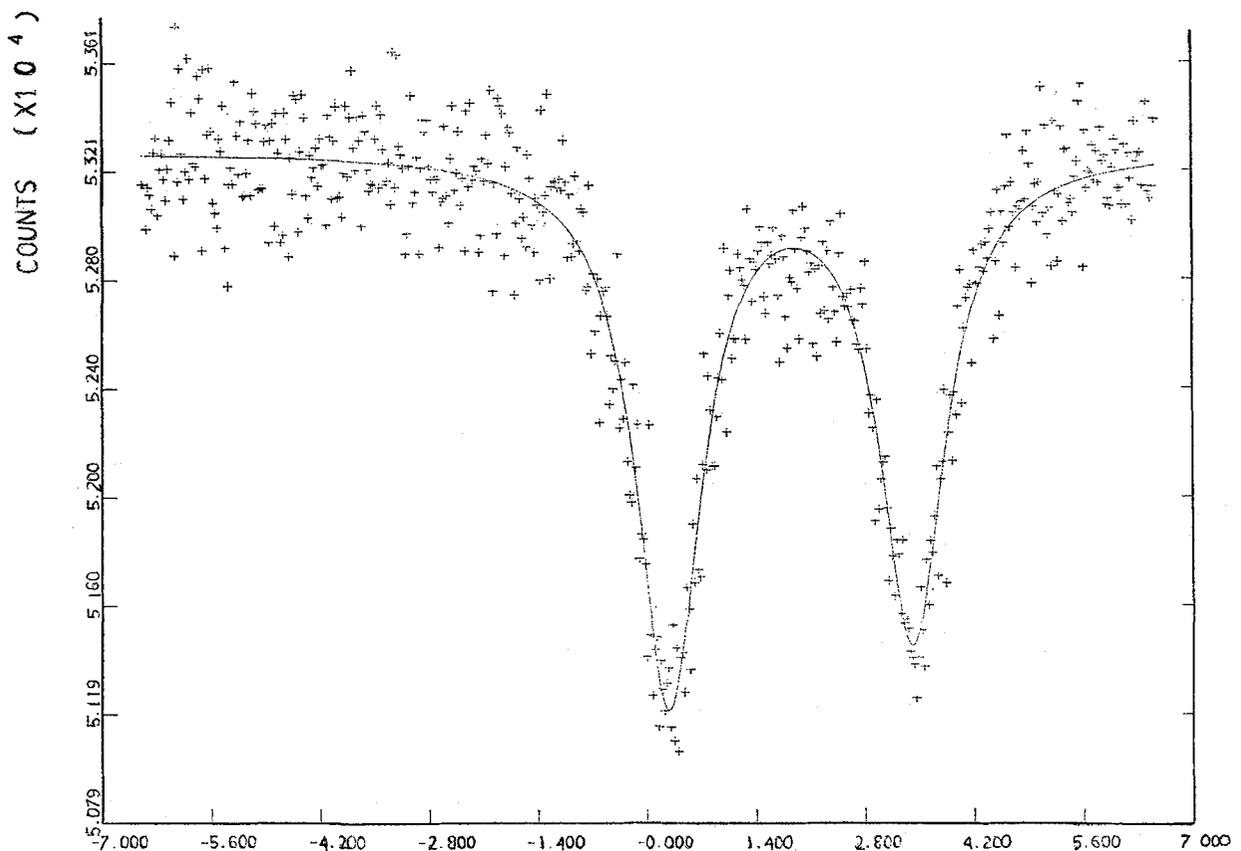
X	Q. S. (mm/s)	I. S. (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
F	$3,50 \pm 0,04$	$-1,62 \pm 0,02$	$1,99 \pm 0,06$
Cl	$3,07 \pm 0,06$	$-1,94 \pm 0,03$	$1,93 \pm 0,08$
Br	$2,82 \pm 0,05$	$-1,87 \pm 0,04$	$1,90 \pm 0,09$
I	$2,39 \pm 0,04$	$-1,57 \pm 0,03$	$2,18 \pm 0,08$

Dans aucun des spectres d'émission relatifs à ces produits on ne peut détecter la présence de composés nouveaux. Les seules variations observées sont : 1) un doublement de la largeur de raie ; 2) une diminution systématique de l'éclatement quadrupolaire ; 3) une augmentation systématique du déplacement isomérique.

Ces effets peuvent être attribués aux conséquences d'une dégradation moléculaire sans modification de l'état de charge, provoquée soit par l'autoradiolyse, soit par un processus d'explosion coulombienne [7, 8].

3.3 RADIOLYSE EXTERNE. — Il est possible, dans une certaine mesure, de simuler les effets de la conversion interne au moyen d'une irradiation gamma externe [4]. Toutefois, il faut tenir compte du fait que l'efficacité des deux processus est très différente, notamment dans des composés non conducteurs. L'effet Auger consécutif à la conversion interne conduit à l'émission d'une cascade d'électrons de faible énergie (entre 100 et 200 eV) et de parcours restreint (30 à 50 Å), qui sont localement très efficaces au point de vue radiolytique. Le calcul montre que l'énergie déposée localement est beaucoup plus élevée que celle que l'on pourrait atteindre par irradiation gamma externe.

Les résultats qui suivent démontrent cette différence d'efficacité dans la radiolyse ; il nous a été impossible de faire varier de façon appréciable les spectres

FIG. 2. — Spectre Mössbauer d'absorption de Benz<sub>3</sub>SnCl irradié par le rayonnement  $\gamma$  du <sup>60</sup>Co en présence d'air.FIG. 3. — Spectre Mössbauer d'absorption de Benz<sub>3</sub>SnCl non irradié.

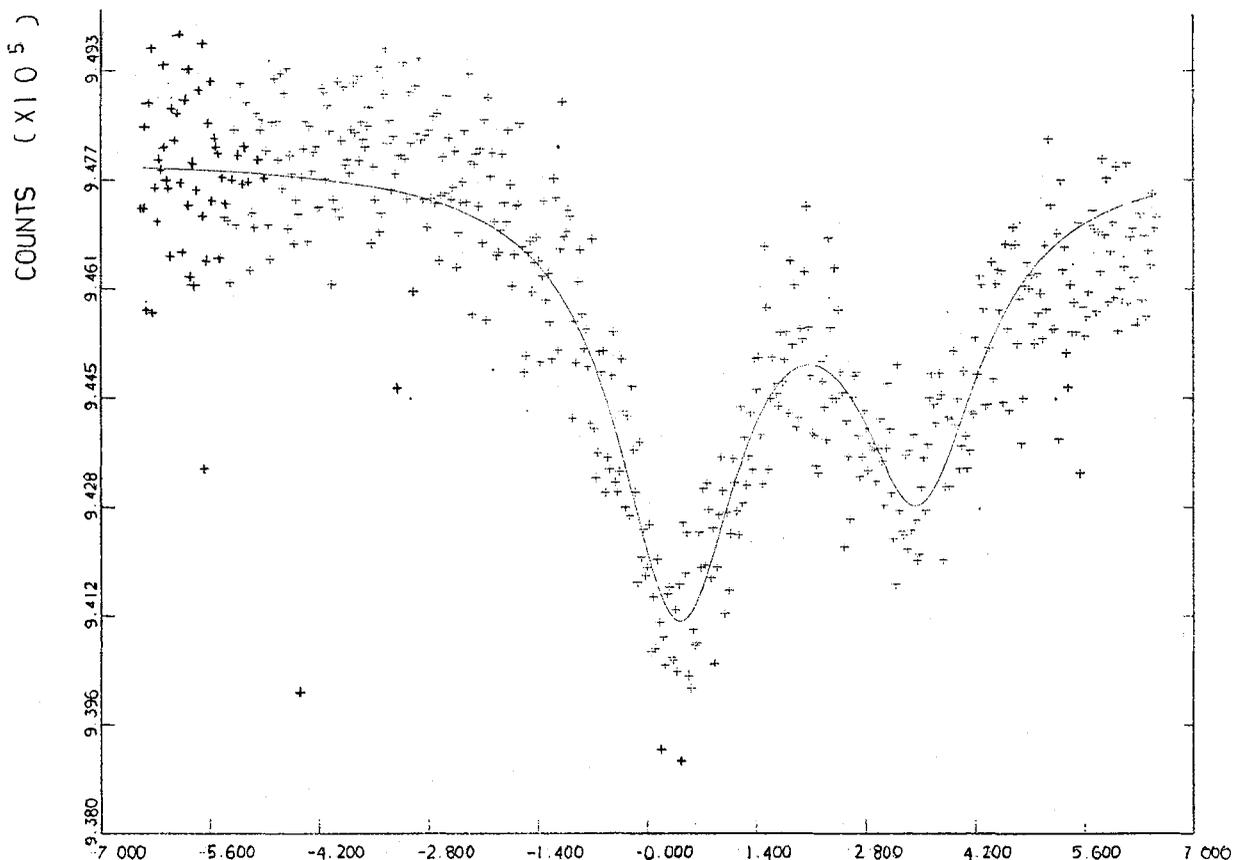


FIG. 4. — Spectre Mössbauer d'émission de  $\text{Benz}_3^{119\text{m}}\text{SnCl}$ .

Mössbauer des composés par irradiation au  $^{60}\text{Co}$ , même en augmentant la dose jusqu'à provoquer des altérations visibles de la structure cristalline, alors que pour les composés marqués au  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , les spectres accusent une nette variation.

**3.3.1 Irradiation sous vide.** — Une irradiation gamma sous vide jusqu'à des doses de 60 mrad des tribenzylhalogénostannanes n'entraîne aucune variation notable des différents paramètres Mössbauer.

En comparant ces résultats avec ceux de la radiolyse de composés tels que  $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  (4), il apparaît que les cycles conjugués confèrent à l'édifice moléculaire une stabilité remarquable par leur faculté d'absorber sans dommages une grande énergie d'excitation. Le rôle des cycles benzéniques apparaît encore plus clairement quand les irradiations se font en présence d'oxygène.

**3.2.2 Irradiation sous air.** — La présence d'oxygène lors de l'irradiation gamma des tribenzylhalogénostannanes provoque l'apparition de nouveaux composés dont les paramètres Mössbauer sont caractéristiques de l'étain métallique ( $IS = 1,7$  mm/s;  $QS = 0,0$ ) et du  $\text{SnO}_2$  ( $IS = 0,0$  mm/s;  $QS$  non résolu) leur concentration croît avec la dose reçue.

Les bris des liaisons Sn—C en présence d'oxygène et leur sauvegarde en son absence sont liés à la présence de cycles conjugués : les électrons issus de la conver-

sion interne portent les noyaux benzéniques à un niveau excité, ce qui a comme conséquence de rompre momentanément la liaison carbone-métal. La relaxation restaure cette liaison à moins que les radicaux benzyle n'aient préalablement réagi avec l'oxygène, auquel cas la liaison avec l'étain demeure irrémédiablement brisée.

L'oxydation de l'étain métallique est une réaction secondaire couramment observée et conduit à  $\text{SnO}_2$ .

**4. Résumé et conclusions.** — L'irradiation interne provoquée par les électrons issus d'une cascade Auger est localement beaucoup plus efficace qu'un bombardement extérieur. Dans les tribenzylhalogénostannanes marqués au  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , il ne se forme toutefois pas de composés nouveaux détectables par spectroscopie Mössbauer. La protection de la structure générale de la molécule provient de la radiorésistance des cycles conjugués bien qu'un fragment aliphatique soit intercalé entre ceux-ci et l'atome central.

Les conséquences de l'événement nucléaire survenu à l'atome d'étain central sont : une diminution de la densité électronique au site du noyau (augmentation de  $I. S.$ ), une diminution du gradient de champ électrique (diminution de  $Q. S.$ ) et une perturbation générale de l'édifice cristallin (augmentation de  $I$ ).

Un allongement de la distance étain-halogène causé

par la répulsion électrostatique consécutive à l'effet Auger pourrait rendre compte de ces variations mais les preuves expérimentales font défaut.

Les principaux résultats de cette étude sont d'avoir mis en évidence le rôle des cycles conjugués dans la conservation de la structure originelle de la molécule, même quand ceux-ci ne sont pas liés directement à l'atome central, et d'avoir démontré une nouvelle fois la très grande différence d'efficacité entre une radiolyse

externe (Co 60) ou interne (électrons Auger), cette dernière se révélant localement beaucoup plus perturbatrice.

**Remerciements.** — Les auteurs remercient le Professeur J. P. Adloff et M. J. M. Friedt pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à ce travail.

B. Mahieu remercie en outre l'Euratom pour la bourse de perfectionnement qui lui a été accordée.

#### Bibliographie

- [1] HERBER, R. H. and STÖCKLER, H. A., Chemical effects associated with nuclear reactions and radioactive transformations; IAEA, Vienna, Vol. 2 (1965) 403.
- [2] LLABADOR, Y. and FRIEDT, J. M., *Chem. Phys. Lett.* **8** (1971) 592.
- [3] FRIEDT, J. M. and LLABADOR, Y., *Radiochem. Radioanal. Lett.* **9** (1972) 237.
- [4] LLABADOR, Y. and FRIEDT, J. M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35** (1973) 2351.
- [5] SISIDO, K., TAKEDA, Y. and KINUGAWA, Z., *J. Amer. Chem. Soc.* **83** (1961) 538.
- [6] COATES, G. E., *Organometallic compounds* 2<sup>e</sup> ed. (1960) 186.
- [7] CARLSON, T. A. and WHITE, R. M., *J. Chem. Phys.* **44** (1966) 4510.
- [8] CARLSON, T. A. and WHITE, R. M., *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 5191.