

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: **90401621.9**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C25B 3/02, G01R 33/30, G01R 33/60**

(22) Date de dépôt: **12.06.90**

(30) Priorité: **14.06.89 FR 8907877**

(43) Date de publication de la demande:  
**19.12.90 Bulletin 90/51**

(84) Etats contractants désignés:  
**DE GB**

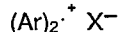
(71) Demandeur: **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** Etablissement de Caractère Scientifique Technique et Industriel  
31/33, rue de la Fédération  
F-75015 Paris(FR)

(72) Inventeur: **Moussavi, Mehdi**  
20 rue Joseph Rolland  
F-38120 Saint Egrève(FR)

(74) Mandataire: **Mongrédien, André et al**  
c/o **BREVATOME** 25, rue de Ponthieu  
F-75008 Paris(FR)

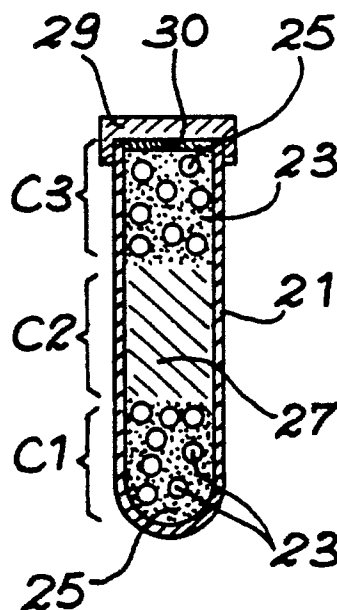
(54) **Procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire et son utilisation dans un magnétomètre à résonance paramagnétique électronique(RPE).**

(57) L'invention concerne la préparation d'un sel de cation radicalaire de formule :



dans laquelle Ar est un hydrocarbure aromatique éventuellement substitué et  $\text{X}^-$  est un anion choisi parmi  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  et  $(-\text{BC}_6\text{H}_5)_4$  par réaction électrochimique d'une solution de Ar dans un solvant organique avec un sel d'ammonium quaternaire comportant l'anion  $\text{X}^-$ . Le solvant organique est un formiate d'alkyle tel que le formiate de méthyle ou d'éthyle.

Le sel de cation radicalaire peut être utilisé dans un magnétomètre à résonance paramagnétique électronique (RPE) qui comprend un tube (21) contenant ce sel (27) et un matériau capable d'absorber l'eau constitué par exemple par des particules de tamis moléculaires (23) mélangées à de la poudre d'alumine (25).

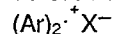


**FIG. 2**

## Procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire et son utilisation dans un magnétomètre à résonance paramagnétique électronique (RPE).

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire utilisable en magnétométrie par résonance paramagnétique électronique (RPE).

De façon plus précise, elle concerne des sels de cations radicalaires répondant à la formule :



dans laquelle Ar représente un hydrocarbure aromatique éventuellement substitué, et X représente un anion tel que  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  et  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ .

Dans ces sels, Ar peut représenter en particulier le naphthalène, le fluoranthène, le pérylène, le pyrène ou le triphénylène.

Des sels de cations radicalaires de ce type, par exemple l'hexafluorophosphate de fluoranthène, ont été développés récemment en tant que matériau pour la magnétométrie car ils présentent des caractéristiques RPE intéressantes comme il est décrit par E. Dormann et al dans Appl. Phys. A30, 227-231, 1983.

Ces sels de cations radicalaires peuvent être préparés par réaction électrochimique entre une solution de l'hydrocarbure aromatique Ar dans un solvant organique approprié avec un sel d'ammonium quaternaire comportant l'anion  $\text{X}^-$  comme il est décrit par Kröhnke et al dans Angew. Chem. Int. Ed. 19, 1980, n° 11, 912-913.

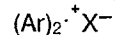
Toutefois bien que ces sels de cations radicalaires aient des caractéristiques intéressantes, leur développement a été ralenti car ils ont l'inconvénient de ne pas présenter une stabilité suffisante comme il est indiqué dans le document FR-A- 2 603 384. En effet, les cristaux d'hexafluorophosphate de fluoranthène sont stables à la température ambiante seulement pendant une durée de deux jours à quatre semaines ; les cristaux d'hexafluorophosphate de naphthalène ont une stabilité encore plus courte, de deux heures à deux jours, à la température ambiante. Toutefois, lorsqu'on conserve ces cristaux au réfrigérateur en tubes scellés, on peut observer des durées de stabilité allant jusqu'à quatre à six mois, mais ce mode de stockage n'est pas toujours réalisable, notamment pour les applications en magnétométrie RPE.

Aussi, il est difficile d'utiliser de tels sels dans une sonde pour magnétomètre à RPE qui doit pouvoir fonctionner longtemps de façon autonome, avec peu ou pas de contraintes de stockage.

La présente invention a précisément pour objet un procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire de ce type qui conduit à une meilleure stabilité, ainsi qu'une sonde pour magnétomètre RPE contenant un tel sel qui permet de pallier les

inconvénients décrits ci-dessus.

Selon l'invention, le procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire de formule :



dans laquelle

- Ar est un hydrocarbure aromatique non substitué ou substitué par au moins un élément choisi dans le groupe constitué des atomes d'halogène et des radicaux alkyle et alcoxy, et

-  $\text{X}^-$  est un anion choisi parmi  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  et  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ,

par réaction électrochimique d'une solution de Ar dans un solvant organique avec un sel de formule  $\text{X}^- \text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4^+$  dans laquelle  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$  qui sont identiques, représentent un radical alkyle, se caractérise en ce que le solvant organique est un formiate d'alkyle.

Selon une caractéristique avantageuse de ce procédé, le radical alkyle du formiate utilisé comme solvant a de préférence de 1 à 2 atomes de carbone.

A titre d'exemples de tels formiates d'alkyle, on peut citer le formiate de méthyle et le formiate d'éthyle.

De préférence, selon l'invention, le formiate d'alkyle est purifié afin d'éliminer les traces d'acide, d'eau et d'alcool qu'il contient, avant d'être utilisé pour la mise en oeuvre du procédé de l'invention.

Cette purification peut être effectuée par agitation du solvant sur  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et par distillation en présence de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Dans le cas du formiate d'éthyle, on peut aussi le mettre en contact avec  $\text{CaH}_2$ , puis le distiller en présence de  $\text{CaH}_2$ .

L'emploi de tels solvants organiques permet d'améliorer la stabilité des sels de cations radicalaires.

En effet, on a trouvé que le défaut de stabilité des sels de cations radicalaires du type  $(\text{Ar})_2^{\cdot+} \text{X}^-$  provenait de la présence de traces d'eau car ces sels réagissaient avec l'eau en se décomposant, par exemple selon le schéma réactionnel suivant dans le cas de l'hexafluorophosphate de fluoranthène :



Dans ce schéma réactionnel FA représente le fluoranthène.

Cette réaction a lieu même si l'eau n'est présente qu'à l'état de traces, en particulier en incluant dans les cristaux produits lors de l'électrocrystallisation de l'hexafluorophosphate de fluoranthène par les procédés classiques.

Les effets néfastes de cette réaction de décomposition sont les suivants :

- la production d'acides phosphorique et fluorhydrique qui accélère la dégradation du radical par effet catalytique.

- L'élargissement de la raie RPE du sel en raison du dégagement d'oxygène car il se produit un couplage entre le spin électronique du radical et l'oxygène paramagnétique.

La manifestation de ces effets se traduit par la formation de microcristaux de l'hydrocarbure aromatique Ar, par exemple le fluoranthène, généralement blanc qui en se déposant à la surface des cristaux du sel de cation radicalaire (noirs ou violets) leur donne une couleur grise. Par ailleurs, le dégagement d'acide fluorhydrique (fumée blanche) rend opaques les parois de la sonde en magnéto-

métrie RPE car celle-ci est généralement réalisée en verre qui est attaqué par l'acide fluorhydrique. Dans le procédé de l'invention, on réalise l'électrocristallisation du sel de cation radicalaire en l'absence d'eau, grâce au choix du solvant utilisé, ce qui permet d'obtenir un sel pratiquement exempt d'eau et d'améliorer sa stabilité.

Toutefois, pour que l'on puisse utiliser ce sel pendant une durée prolongée dans un magnétomètre à RPE, il est nécessaire de modifier les sondes contenant ce sel, utilisées en magnéto-

métrie RPE, pour augmenter encore la durée de stabilité du sel de cation radicalaire. Aussi, la présente invention a également pour objet une sonde pour magnétomètre à résonance paramagnétique électronique (RPE) qui comprend un tube contenant une substance présentant un moment magnétique électronique, sensible à l'eau, telle qu'un sel de cation radicalaire, et un matériau capable d'absorber l'eau ne donnant pas de signal RPE parasite. Le sel de cation radicalaire est en particulier le sel de formule  $(Ar)_2^{+} X^{-}$  décrit ci-dessus, et on utilise de préférence dans la sonde de l'invention un sel de ce type obtenu par le procédé de l'invention.

Le matériau capable d'absorber l'eau utilisée dans la sonde peut être en particulier un tamis moléculaire zéolithique.

Les tamis moléculaires zéolithiques sont des substances cristallines, absorbantes, qui comportent des pores que l'on peut combler avec des molécules de dimensions correspondantes. Dans la sonde de l'invention, on utilise cette propriété des tamis moléculaires pour piéger les traces d'eau, de solvant ou d'acide fluorhydrique qui pourraient provenir du sel de cation radicalaire. De la sorte, on empêche la réaction de décomposition décrite ci-dessus de se produire et on augmente ainsi la stabilité du sel de cation radicalaire.

Selon un mode préféré de réalisation de la sonde de l'invention, le tube contient au moins une couche d'une substance présentant un moment magnétique électronique, chaque couche de subs-

tance présentant un moment magnétique électronique étant disposée entre deux couches de matériau capable d'absorber l'eau.

Dans ce cas, pour obtenir un bon signal RPE, il est préférable que chaque couche de substance présentant un moment magnétique électronique, soit en contact direct avec la paroi du tube et avec les deux couches de matériau capable d'absorber l'eau qui l'entourent

Selon une variante de ce mode de réalisation, les couches de matériau capable d'absorber l'eau comprennent de plus de la poudre d'alumine basique.

En effet, lorsque le matériau capable d'absorber l'eau est constitué de particules de tamis moléculaires, il peut être avantageux de les mélanger avec de la poudre d'alumine, car on augmente ainsi la compacité de l'ensemble formé par le tamis moléculaire et on évite la dispersion de la substance présentant un moment magnétique électronique, par exemple du sel de cation radicalaire, à travers la couche de tamis moléculaire.

Par ailleurs, l'alumine étant basique peut fixer les traces d'acide phosphorique et fluorhydrique éventuellement formées.

Généralement, on utilise comme tamis moléculaire, un aluminosilicate ou un mélange d'aluminosilicates ayant des pores d'environ 0,4 à 1 nm.

De bons résultats sont obtenus lorsqu'on utilise un tamis moléculaire du type 4A qui est de l'aluminosilicate de sodium ayant une dimension de pores de 0,4 nm, un tamis moléculaire du type 5A qui est un aluminosilicate de calcium ayant une dimension de pores de 0,5 nm et un tamis moléculaire du type 13X qui est un aluminosilicate de sodium cristallin ayant une dimension de pores d'environ 1 nm.

La poudre d'alumine utilisée peut être par exemple  $Al_2O_3$  basique activité I (sans eau).

La sonde de l'invention qui contient une substance présentant un moment magnétique électronique constituée par exemple par un sel de cation radicalaire peut être utilisée dans un magnétomètre à RPE comprenant de façon classique une sonde constituée par un tube contenant une substance présentant un moment magnétique électronique, un premier enroulement ( $E_1$ ) bobiné autour de ce tube et apte à produire une tension due à une variation de flux magnétique résultant de la précession du moment magnétique électronique autour d'un champ magnétique ambiant (HO), cette tension ayant une fréquence dite de Larmor égale à  $\gamma HO/2\pi$  où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique propre à la substance utilisée, un deuxième enroulement ( $E_2$ ) apte à créer un champ magnétique tournant ( $H_1$ ) à cette fréquence de Larmor pour entretenir la précession, et des moyens électroniques aptes, d'une part, à mesurer la fréquence du signal prélevé aux bornes du premier enroulement, ce qui

donne le module du champ magnétique ambiant (H<sub>0</sub>) et, d'autre part, à délivrer le champ d'entretien (H<sub>1</sub>).

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit, donnée bien entendu à titre illustratif et non limitatif, en référence au dessin annexé sur lequel :

- la figure 1 représente schématiquement en coupe verticale un appareil d'électrocrystallisation pour préparer le sel de cation radicalaire selon le procédé de l'invention,

- la figure 2 représente une sonde cylindrique pour magnétomètre RPE conforme à l'invention,

- la figure 3 représente le mode de réalisation d'une sonde cylindrique conforme à l'invention,

- la figure 4 illustre schématiquement un magnétomètre RPE comprenant une sonde cylindrique,

- la figure 5 représente schématiquement un magnétomètre RPE comprenant une sonde torique,

- la figure 6 représente la réalisation d'une sonde torique conforme à l'invention, et

- la figure 7 est un diagramme représentant l'évolution des caractéristiques RPE du matériau de l'invention en fonction du temps (courbe 1) ; elle donne également l'évolution des caractéristiques d'un matériau selon l'art antérieur en fonction de la durée (courbe 2).

Sur la figure 1, on a représenté une cellule d'électrocrystallisation permettant de mettre en oeuvre le procédé de l'invention.

Cette cellule est constituée par un tube en U (1) séparé en deux compartiments (1a) et (1b) par une membrane en verre fritté (3).

A la partie supérieure du tube en U une conduite (5) permet de relier les extrémités supérieures des deux compartiment (1a) et (1b) afin d'équilibrer les pressions dans les deux compartiments.

Le compartiment (1a) comprend une électrode en platine (7) reliée au pôle positif d'un générateur de courant électrique, qui est recouverte partiellement d'une gaine en polytétrafluoréthylène (8) sauf à son extrémité inférieure (7a) pour laisser libre une longueur d'électrode de 1 à 2mm.

Le compartiment (1b) est muni d'une électrode (9) réalisée également en platine qui est reliée au pôle négatif d'un générateur de courant électrique. Les deux compartiments sont obturés hermétiquement par des bouchons (11) et (13).

On décrit, ci-après, l'utilisation de cette cellule d'électrocrystallisation pour la préparation d'hexafluorophosphate de fluoranthène en utilisant comme solvant du formiate de méthyle.

Tout d'abord, on purifie le formiate de méthyle

pour éliminer les traces d'eau, d'acide et d'alcool qu'il contient, en le lavant avec une solution aqueuse concentrée de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en le séchant ensuite sur du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sodique et en le distillant en présence de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

On prépare ensuite une solution de fluoranthène et d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium en dissolvant 0,9g de fluoranthène et 1,2g d'hexafluorophosphate de tétrabutylammonium dans 150ml du formiate de méthyle ainsi purifié. On introduit cette solution dans la cellule d'électrocrystallisation (1) et on applique un courant constant de 30μA aux bornes des électrodes de platine (7) et (9) qui sont plongées dans la solution, en maintenant l'ensemble à -30°C. On forme ainsi des cristaux d'hexafluorophosphate de fluoranthène ayant la forme d'aiguilles noires de 0,5 à 1,5cm, avec des reflets violets. Après 7 jours d'électrocrystallisation, on isole ces cristaux par filtration et on les lave 3 fois avec 50ml de formiate de méthyle également purifié. On transfère ensuite ces cristaux dans une boîte à gants munie d'un banc de purification et d'un dispositif de mesure du taux d'oxygène et du taux d'humidité.

On introduit également dans la boîte à gants un assortiment de tamis moléculaires de 0,4nm, 0,5nm et 1nm ainsi que des tubes calibrés de forme appropriée, pour sondes de magnétomètres RPE, de la graisse Apiezon L et de l'alumine basique d'Activité 1 provenant de Prolabo.

Les tubes peuvent être en verre ou en un autre matériau, par exemple en matière plastique, étanche au gaz et ne donnant pas de signal RPE parasite. Ils peuvent être de différentes formes selon le magnétomètre utilisé, par exemple de forme cylindrique ou torique.

On procède alors à la réalisation des sondes pour magnétomètres RPE dans cette boîte à gants pour conserver le degré de pureté du sel de cation radicalaire et obtenir la stabilité souhaitée.

Sur la figure 2, on a représenté une sonde de type cylindrique pour magnétomètre RPE, conforme à l'invention.

Sur cette figure, on voit que la sonde comprend un tube cylindrique en verre (21) ayant la qualité requise pour la RPE, à l'intérieur duquel sont disposés successivement une première couche C1 du matériau absorbant l'eau (23) qui dans cet exemple est associé à de la poudre d'alumine (25), une deuxième couche C2 d'une substance présentant un moment magnétique électronique (27) telle qu'un sel de cation radicalaire, et une troisième couche C3 du matériau absorbant l'eau (23) associé à de la poudre d'alumine 25. Le tube est obturé à sa partie supérieure par un bouchon (29), une couche de graisse hydrophobe (30) étant interposée entre le bouchon (29) et la couche C3.

Cette sonde est réalisée en introduisant suc-

cessivement dans le tube (21) le mélange de particules des tamis moléculaires de 0,4, 0,5 et 1nm (23) et la poudre d'alumine (25) pour former la première couche C1 puis le sel de cation radicalaire obtenu précédemment soit l'hexafluorophosphate de fluoranthène (27), et à nouveau le mélange de tamis moléculaires (23) associé à de la poudre d'alumine (25). On obture ensuite le tube avec le bouchon (29) après avoir ajouté la couche de graisse hydrophobe Apiezon L (30).

Dans la réalisation représentée sur la figure (2), le diamètre du tube est de 10mm et les trois couches C1, C2 et C3 ont chacune une hauteur de 15mm.

En variante, on peut sceller le tube sous vide comme représenté sur la figure 3. Dans ce cas, le tube (21) est surmonté d'une ouverture en verrerie rodée (33) qui peut être connectée sur une rampe à vide, puis il est scellé sous vide. Dans ce cas, la couche de graisse hydrophobe (30) peut être supprimée.

Dans la sonde des figures 2 et 3, la poudre d'alumine (25) permet d'augmenter la compacité des couches C1 et C3 de tamis moléculaires (23) en évitant ainsi la dispersion du sel de cation radicalaire (27) entre les particules de tamis moléculaires (23) des couches C1 et C3. De plus, l'alumine étant basique, elle permet de fixer les traces d'acide fluorhydrique et d'acide phosphorique éventuellement formés.

La disposition en couches telle que représentée sur la figure 2 est importante car elle permet d'obtenir un bon signal RPE, en donnant le meilleur coefficient de remplissage du tube en sel de cation radicalaire sans interposition d'un autre matériau entre la paroi du tube et le sel, tout en ayant la surface de contact la plus grande possible entre les tamis moléculaires et le sel de cation radicalaire. En effet, on obtiendrait une sensibilité beaucoup plus faible si l'on disposait les couches de tamis moléculaire de matériau radicalaire dans le sens radial au lieu du sens longitudinal car les bobines de détection qui sont situées généralement autour du tube ne permettraient pas d'extraire le maximum de signal RPE provenant du sel de cation radicalaire. Il en serait de même, si l'on incluait des membranes de séparation entre les couches C1, C2 et C3 dans la disposition de la figure 2.

La sonde décrite sur les figures 2 et 3 peut être utilisée dans un magnétomètre RPE à sonde cylindrique tel que celui représenté sur la figure 4.

Sur cette figure, on voit que le magnétomètre comprend une sonde (41) constituée par un tube cylindrique contenant une substance présentant un moment magnétique électronique, par exemple par la sonde représentée sur la figure 2. La sonde est entourée par un premier enroulement  $E_1$  bobiné autour du tube et apte à produire une tension due

à une variation de flux magnétique résultant de la précession du moment magnétique électronique autour d'un champ magnétique ambiant  $H_0$ . Elle est associée à deux enroulements  $E_2$  et  $E'_2$  constitués par des bobines de Helmholtz qui permettent de créer un champ magnétique tournant  $H_1$  à la fréquence de Larmor pour entretenir la précession. Le magnétomètre comprend de plus des moyens électroniques non représentés sur le dessin aptes, d'une part, à mesurer la fréquence du signal prélevé aux bornes de l'enroulement  $E_1$  et, d'autre part, à délivrer le champ magnétique tournant  $H_1$ .

La sonde de l'invention peut être également de forme torique comme il est décrit dans le brevet français FR-A- 2 603 384.

Sur la figure 5, on a représenté de façon schématique un magnétomètre RPE comportant une telle sonde (51). Dans ce cas, l'enroulement  $E_1$  est bobiné autour du tore (51) et deux bobines  $E_2$  et  $E'_2$  sont associées à la sonde (51) de part et d'autre du plan médian de cette sonde ; elles sont coaxiales à la sonde (51) mais alimentées de telle sorte que les champs magnétiques qu'elles créent soient en opposition. Il en résulte des lignes de champ formant dans le plan médian de la sonde (51) un champ  $H_1$  de distribution radiale.

Les connexions 53, 55 et 53', 55' permettent d'amener le courant dans les bobines  $E_2$  et  $E'_2$  alors que les connexions (57, 59) permettent de prélever le signal sortant de l'enroulement  $E_1$ .

La sonde torique (51) peut être réalisée comme représenté sur la figure 6 en remplissant successivement un tube torique en verre (61) de couches alternées de sel de cation radicalaire (27), et de mélange de tamis moléculaires (23) et d'alumine (25). On peut utiliser en particulier un tube torique (61) surmonté d'une ouverture en verrerie rodée (63) par laquelle on réalise le remplissage puis connecter ensuite l'ouverture sur une rampe à vide et sceller enfin le tore sous vide. Comme précédemment, il n'est pas nécessaire, dans ce cas, de disposer une couche de graisse au niveau de l'obturation du tube.

Comme dans le cas du tube cylindrique de la figure 2, la disposition du sel de cation radicalaire et des tamis moléculaires doit être non symétrique pour préserver l'isotropie de la sonde et pour avoir le meilleur compromis entre la longévité de la sonde et la sensibilité du magnétomètre.

On a utilisé la sonde obtenue selon l'invention dans la structure représentée sur la figure 2 pour mesurer une caractéristique significative du signal RPE de la sonde et on a effectué cette mesure en fonction du temps sur une durée de 24 semaines, en utilisant le spectromètre RPE décrit dans Synthétic Metals, 27(1988) B175-B180.

Les résultats obtenus sont donnés sur la figure 7 où la courbe I représente l'évolution (en %) de

cette caractéristique RPE en fonction du temps (en semaines). On remarque que cette caractéristique est pratiquement conservée pendant 24 semaines.

Sur cette figure (courbe II), on a représenté également l'évolution de la même caractéristique en fonction du temps pour une sonde RPE réalisée conformément à l'art antérieur.

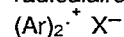
Dans les deux cas, on a utilisé un tube en verre Pyrex d'un diamètre de 5mm scellé sous vide secondaire de  $10^{-5}$  mbars et 100g d'hexafluorophosphate de fluoranthène obtenu selon le procédé de l'invention, mais la sonde conforme à l'invention avait la structure représentée sur la figure 2.

Les deux sondes ont été conservées à la température ambiante 20 à 25 °C.

Dans ces conditions, comme le montre la courbe II de la figure 7, la caractéristique RPE de la sonde selon l'art antérieur n'est pas conservée puisqu'au bout de 4 semaines, elle est pratiquement nulle.

## Revendications

1. Procédé de préparation d'un sel de cation radicalaire de formule :



dans laquelle

- Ar est un hydrocarbure aromatique non substitué ou substitué par au moins un élément choisi dans le groupe constitué des atomes d'halogène et des radicaux alkyle et alcoxy, et

-  $\text{X}^-$  est un anion choisi parmi  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  et  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ , par réaction électrochimique d'une solution de Ar dans un solvant organique avec un sel de formule  $\text{X}^-[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$  dans laquelle  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$  qui sont identiques, représentent un radical alkyle, caractérisé en ce que le solvant organique est un formiate d'alkyle.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le formiate d'alkyle est du formiate de méthyle.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le formiate d'alkyle est du formiate d'éthyle.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le formiate d'alkyle est purifié afin d'éliminer les traces d'acide, d'eau et d'alcool qu'il contient, avant d'être utilisé dans le procédé.

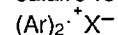
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que Ar représente un hydrocarbure aromatique choisi parmi le naphthalène, le fluoranthène, le pérylène, le pyrène et le triphénylène.

6. Procédé selon l'une quelconque des reven-

dications 1 à 4, caractérisé en ce que Ar représente le fluoranthène, et  $\text{X}^-$  représente  $\text{PF}_6^-$ .

7. Sonde pour magnétomètre à résonance paramagnétique électronique (RPE) caractérisée en ce qu'elle comprend un tube contenant une substance présentant un moment magnétique électronique, sensible à l'eau et un matériau capable d'absorber l'eau ne donnant pas de signal (RPE) parasite.

8. Sonde selon la revendication 7, caractérisée en ce que la substance présentant un moment magnétique électronique, est un sel de cation radicalaire répondant à la formule :



dans laquelle

- Ar est un hydrocarbure aromatique non substitué ou substitué par au moins un élément choisi dans le groupe constitué des atomes d'halogène et des radicaux alkyle et alcoxy, et

-  $\text{X}^-$  est un anion choisi parmi  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  et  $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]^-$ ,

par réaction électrochimique d'une solution de Ar dans un solvant organique avec un sel de formule  $\text{X}^-[\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4]^+$  dans laquelle  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  et  $\text{R}^4$  qui sont identiques, représentent un radical alkyle.

9. Sonde selon la revendication 8, caractérisée en ce que le sel de cation radicalaire est obtenu par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

10. Sonde selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que le matériau capable d'absorber l'eau est un tamis moléculaire zéolithique.

11. Sonde selon l'une quelconque des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que le matériau capable d'absorber l'eau est un aluminosilicate ou un mélange d'aluminosilicates ayant des pores d'environ 0,4 à 1nm.

12. Sonde selon l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisée en ce que le tube contient au moins une couche d'une substance présentant un moment magnétique électronique, chaque couche de substance présentant un moment magnétique électronique étant disposée entre deux couches de matériau capable d'absorber l'eau.

13. Sonde selon la revendication 12, caractérisée en ce que les couches de matériau capable d'absorber l'eau comprennent de plus de la poudre d'alumine basique.

14. Sonde selon l'une quelconque des revendications 12 et 13, caractérisée en ce que chaque couche de substance présentant un moment magnétique électronique, est en contact direct avec la paroi du tube et avec les deux couches de matériau capable d'absorber l'eau qui l'entourent.

15. Magnétomètre à résonance paramagnétique électronique (RPE) comprenant une sonde

constituée par un tube contenant une substance présentant un moment magnétique électronique, un premier enroulement ( $E_1$ ) bobiné autour de ce tube et apte à produire une tension due à une variation de flux magnétique résultant de la précession du moment magnétique électronique autour d'un champ magnétique ambiant ( $H_0$ ), cette tension ayant une fréquence dite de Larmor égale à  $\gamma H_0/2\pi$  où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique propre à la substance utilisée, un deuxième enroulement ( $E_2$ ) apte à créer un champ magnétique tournant ( $H_1$ ) à cette fréquence de Larmor pour entretenir la précession, et des moyens électroniques aptes, d'une part, à mesurer la fréquence du signal prélevé aux bornes du premier enroulement, ce qui donne le module du champ magnétique ambiant ( $H_0$ ) et, d'autre part, à délivrer le champ d'entretien ( $H_1$ ), ce magnétomètre étant caractérisé en ce que la sonde contenant la substance présentant un moment magnétique est une sonde selon l'une quelconque des revendications 7 à 14.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

7

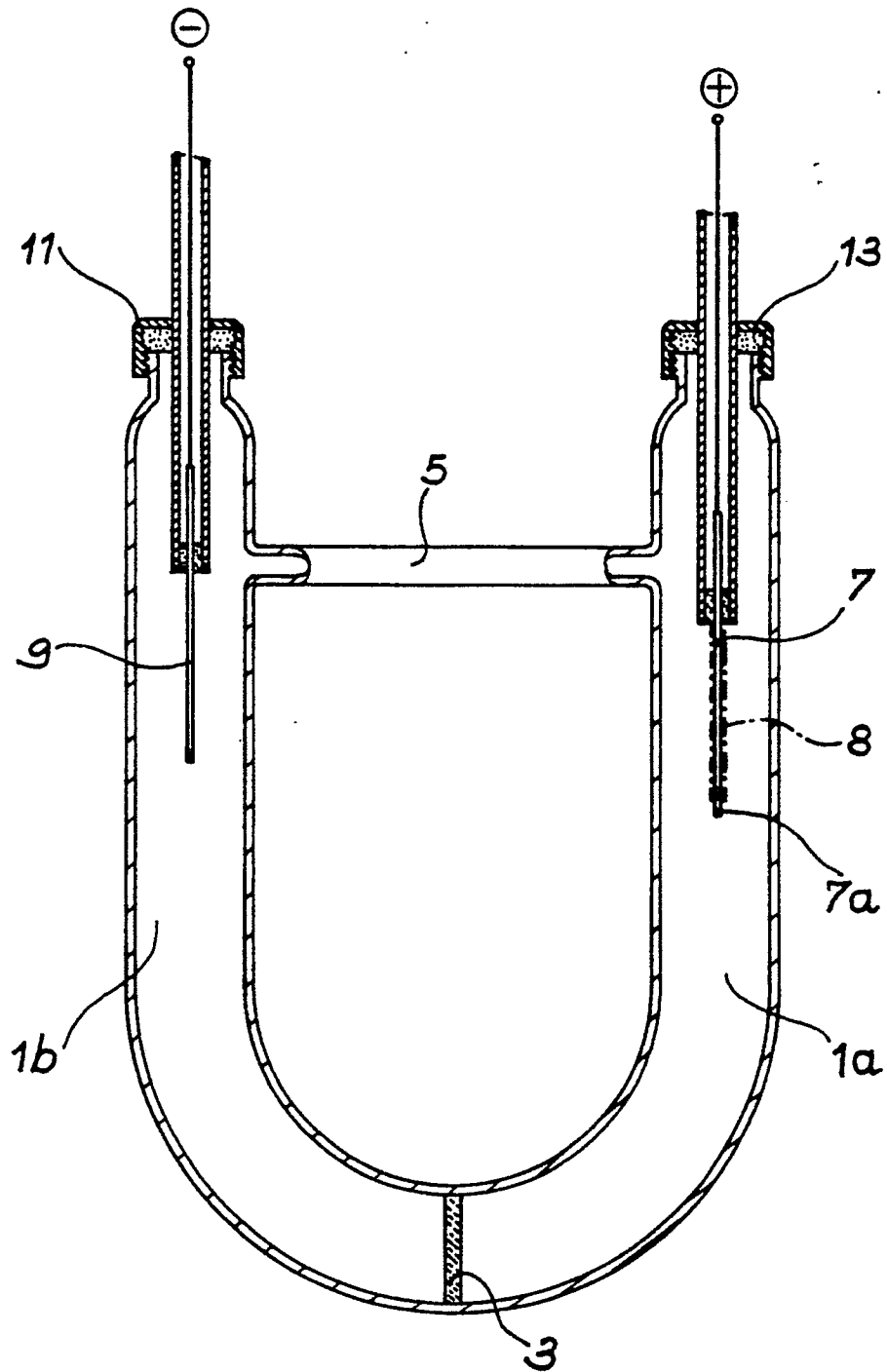


FIG. 1



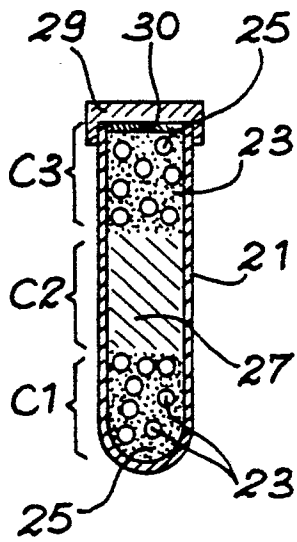


FIG. 2

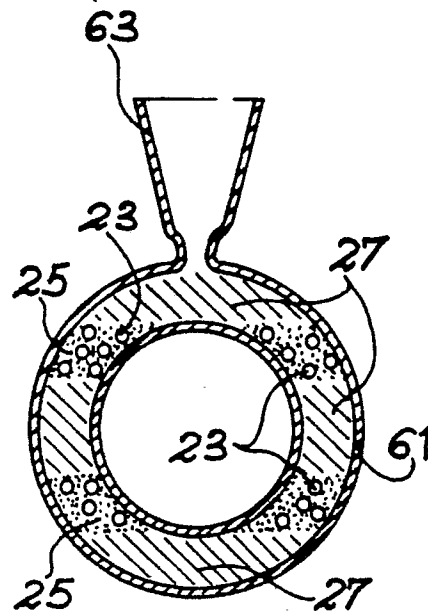


FIG. 6

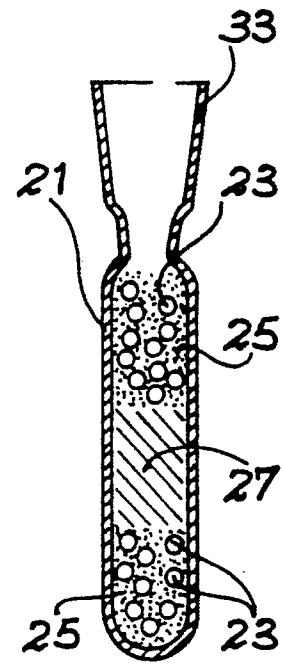


FIG. 3

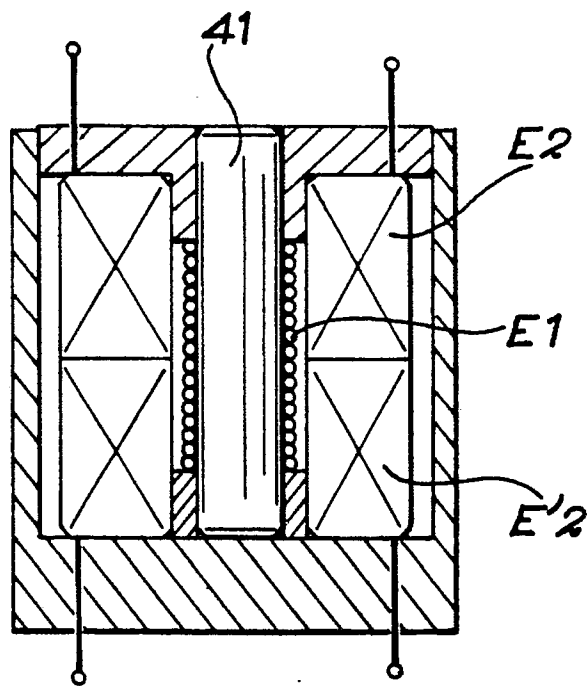


FIG. 4

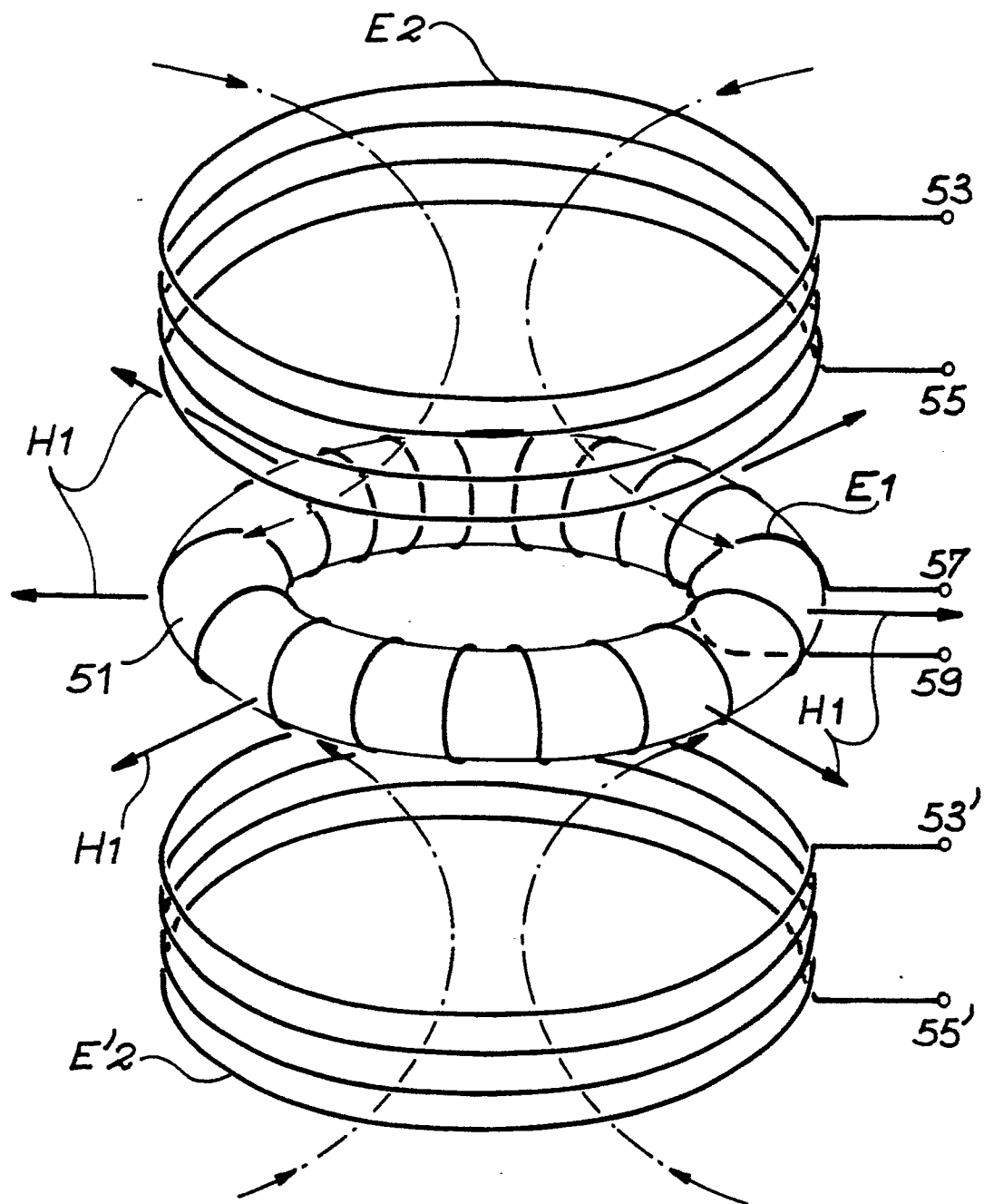


FIG. 5

FIG. 7

