Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 11 (1958)
Heft: 7: Colloque Ampère

Artikel: Déplacements chimiques dus aux interactions électrostatiques
Autor: Frank, P.J. / Gutowsky, H.S.
DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738888

Nutzungsbedingungen
Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation
L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use
The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 05.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Déplacements chimiques dus aux interactions électrostatiques

par P. J. Frank et H. S. Gutowsky
Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois, Urbana, Ill., U.S.A.
et
Institut de Physique, Université de Genève

1. Introduction.

Dès que l'on pût faire de la haute résolution en R.M.N., on observa des déplacements chimiques paramagnétiques exceptionnellement grands; ces déplacements, semble-t-il, sont occasionnés soit par une interaction électrique soit par une interaction stérique avec les groupes voisins. Ainsi Gutowsky, McCall, McGarvey et Meyer [1] ont observé un déplacement paramagnétique d'une grandeur exceptionnelle pour F dans o-CF_3 benzotrifluorure par rapport à ceux trouvés pour les autres benzotrifluorures monosubstitués. L'échantillon de référence est constitué par le benzotrifluorure non substitué. Les groupes de CF_3, qui sont ortho l'un à l'autre, sont suffisamment proches pour occasionner une interaction directe entre les atomes de fluors. Et ce grand déplacement a été expliqué à partir de l'effet de répulsion fluor-fluor.

Dans une étude sur les déplacements chimiques des protons dans des hydrocarbures polycycliques conjugués, Bernstein et Schneider [2] ont trouvé des résultats analogues. On a trouvé, par exemple, que les protons liés aux carbones dans les positions quatre et cinq dans le phénanthrène est supposé provenir de la répulsion H-H.

Dans une étude de perfluorohydrocarbures divers, de chaîne linéaire, substitués et non substitués, Tiers a trouvé [3] que pour la structure XCF_2Y le paramagnétisme du fluor prend l'ordre naturel suivant: $I > Br > Cl > F > CCl_3$, $CH_2I > COCl$, $CH_2Br > CF_2CCl_3$, $CH_2Cl > C_2F_5$, n-$C_3F_7 > CF_3 > CF_2H > H$. Ces résultats ont été expliqués en supposant que le paramagnétisme du F provient des interactions de répulsion avec les groupes voisins. Ainsi le phénomène est entièrement imputé à un effet stérique.

Dans chacun des travaux mentionnés ci-dessus, on se demande si la raison de ce grand paramagnétisme est due aux effets transmis par les liaisons, ou si une interaction Coulombienne à travers l'espace peut en être la cause. Aucun de ces travaux n'a conduit à une réponse nette. On estime alors qu'un calcul de l'interaction coulombienne d'une charge ponctuelle est nécessaire.

2. Méthode de calcul.

Le modèle dont on se servira est très simplifié. On supposera que les fonctions d'onde employées pour l'atome d'hydrogène sont suffisantes, et qu'il n'y a aucune perturbation apportée par les électrons des autres atomes. Les fonctions d'onde du niveau fondamental sont considérées comme perturbées par une charge ponctuelle; les fonctions d'onde perturbées seront employées ensuite pour évaluer les déplacements diamagnétiques et paramagnétiques de l'hydrogène et du fluor.

Une charge ponctuelle qe, qui se trouve sur l'axe z, éloigné d'une distance b de l'origine, représentée par le noyau de l'atome d'hydrogène, produit un potentiel V au point P, uù se trouve l'électron de l'atome H. On exprimera le potentiel V dû à qe en P en fonction de la distance b et de la distance entre le noyau et l'électron r.

Pour $b > r$, on peut dire:

$$V = \frac{qe}{b} \sum_{n=0}^{\infty} P_n (\cos \theta) \left(\frac{r}{b}\right)^n \tag{1}$$

où θ est l'angle entre l'axe z et r, et $P_n (\cos \theta)$ représentent les polynômes de Legendre. Dans ce calcul, les termes d'ordre supérieur à 2 seront négligés, puisque pour les momécules étudiées r/b est inférieur ou égal à 0.4.

L'énergie de perturbation, alors, est exprimée par:

$$H' = \frac{qe^2}{b} \left[1 + (\cos \theta) \frac{r}{b} + \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \frac{r^2}{b^2}\right] \tag{2}$$

et, au premier ordre près, les fonctions d'onde perturbées, sont exprimées de la façon suivante:

$$\psi_k = \psi_k^0 - \sum_{j=0}^{\infty} \frac{H' jk}{W_j^0 - W_k^0} \psi_j^0 \tag{3}$$

avec

$$H'_{jk} = \int \psi_j^0 H' \psi_k^0 \, d\tau \, . \tag{4}$$

Par la suite, nous utiliserons ces fonctions d'onde perturbées en les reportant dans l'expression donnée par Ramsey [4, 5]:

$$\sigma = \frac{e^2}{3mc^2}\left(0 \mid \sum_k 1/r_k \mid 0\right) - \frac{4}{3\Delta E'}\left(0 \mid \sum_{j,k} \vec{m}_j^0 \cdot \vec{m}_k^0 / r_k^3 \mid 0\right) \quad (5)$$

où

$$\vec{m}^0 = m_x^0 \vec{i} + m_y^0 \vec{j} + m_z^0 \vec{k} \text{ et } \vec{m}_z^0 = -\frac{e\hbar}{2mci}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right), \text{ etc.}$$

pour en déduire les valeurs des déplacements. Dans cette expression, σ est le constant de blindage magnétique du noyau, compte tenu des orientations moléculaires randomes d'un liquide; e, m et c sont la charge électronique, la masse électronique et la vélocité de la lumière; r_k est la position de l'électron k par rapport au noyau dont le σ est calculé. L'équation 5 exprime σ en termes du niveau fondamental des fonctions d'onde, O, en introduisant $\Delta E'$, une valeur moyenne de l'énergie d'excitation aux états excités. Le champ magnétique au noyau, H_0, est alors donné par l'expression $H_0 = (1 - \sigma) H_a$, où H_a est le champ appliqué.

3. Calcul du déplacement.

3.1. *Hydrogène.*

La symmétrie cyclindrique du problème entraîne que seuls les niveaux pour lesquels $m = 0$ peuvent être couplés. Des orbites qui restent (jusqu'au niveau $3d$) seuls les $2p_z$, le $3p_z$ et le $3d_z$ sont couplés avec le niveau fondamental ls par l'intermédiaire de cette perturbation H'; les valeurs H_{jk} pour ces états sont respectivement

$$0.7\,\frac{qe^2}{b^2}\,\frac{a_0}{Z}, \qquad 0.3\,\frac{qe^2}{b^2}\,\frac{a_0}{Z}, \qquad 0.8\,\frac{qe^2}{b^3}\left(\frac{a_0}{Z}\right)^2.$$

Dans ces expressions, Z est la charge nucléaire, et a_0 le rayon du premier orbite de Bohr.

Maintenant on utilise ces fonctions d'ondes perturbées dans l'équation 5 pour obtenir le blindage. Pour l'hydrogène, dont Z = 1, les résultats sont montrés dans le Tableau I. On voit que chacun des deux termes donne une contribution paramagnétique au blindage, que les contributions des deux termes sont à peu près égales, et que le blindage total dû à l'effet de la charge est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

TABLEAU I.

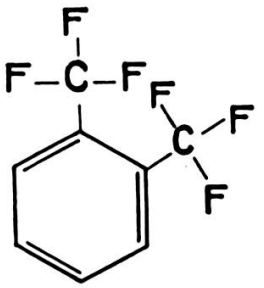
Valeurs pour l'hydrogène.

q (en unités de e)	b en A	$\Delta\sigma_L$	$\Delta\sigma_p$	$\Delta\sigma$
0.25	1.5	-0.005×10^{-5}	-0.007×10^{-5}	-0.01×10^{-5}
	1.0	-0.03	-0.035	-0.06
0.50	1.5	-0.02	-0.025	-0.05
	1.0	-0.11	-0.15	-0.26
1.0	1.5	-0.09	-0.13	-0.22
	1.0	-0.34	-0.43	-0.77

3.2. *Fluor.*

En traitant le cas de fluor, on se servira de nouveau des fonctions d'onde hydrogéniques. Il faut alors apporter les modifications données par Slater pour obtenir Z_{eff}. On fait l'hypothèse que le fluor est lié au reste de la molécule par un électron du type $2p_x$. Donc, en écrivant le potentiel V, dû à la charge électrique, il est nécessaire de rapporter les polynômes de Legendre à l'axe de la liaison, puisque celui-ci est l'axe de quantisation du système. Pour ce faire, on emploie le théorème d'addition des polynômes de Legendre. On introduit un angle α, l'angle entre l'axe de la liaison et l'axe formé par la ligne noyau-charge.

Pour le cas spécifique de o-CF_3 benzotrifluorure, c'est-à-dire:



on aura les valeurs suivantes:

$b = 1.7$ Å (distance entre deux F, liés aux différents carbones), $\alpha = 135°$, $q = 0.3$ e.s.u. (à cause du caractère ionique de la liaison C-F.)

Finalement, on trouve $\Delta\sigma = -0.46$ pour cette molécule.

La différence entre les positions de la résonance du fluor dans o-CF_3 benzotrifluorure et le benzotrifluorure doit être produite par l'effet de la charge. Expérimentalement, pour cette différence, on a trouvé -0.33. En tenant compte des grosses approximations que nous avons faites, cette précision n'est pas mauvaise, et on peut conclure qu'au moins pour cette molécule, cet effet d'une charge électrique ponctuelle est assez important, même s'il ne représente pas nécessairement l'effet total.

1. H. S. Gutowsky, D. W. McCall, B. R. McGarvey et L. H. Meyer, *J. Amer. Chem. Soc.*, *74*, 4809 1952).
2. H. J. Bernstein et W. G. Schneider, *J. Chem. Phys.*, *24*, 468 L (1956).
3. G. V. D. Tiers, *J. Amer. Chem. Soc.*, *78*, 2914 L (1956).
4. N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, *78*, 699 (1950).
5. N. F. Ramsey, *Phys. Rev.*, *86*, 243 (1952).