Étude par résonance magnétique nucléaire des interactions intra et intermoléculaires : liaisons hydrogène : effet

Autor(en): **Freymann, M.R. / Freymann, M. / Koechlin, M.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **12 (1959)**

Heft 8: **Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference**

PDF erstellt am: **25.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-739124

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Etude par résonance magnétique nucléaire des interactions intra et intermoléculaires: Liaisons Hydrogène. — Effet π

par M. R. Freymann, Mme M. Freymann, Mme M. Koechlin, Mlle M. Martin, M. G. Mavel

Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris

Nous avons examiné la R.M.N. de liquides purs et de solutions placés dans une cavité sphérique en rotation; nous employons *le cyclohexane comme repère* interne et la technique des bandes latérales (appareil Trüb-Tauber 25 MHz).

Deux types d'effets, intra ou intermoléculaires, ont été étudiés: Influence des liaisons hydrogène (désassociation; complexation) d'une part, influence des électrons π d'autre part.

I. Interactions intramoléculaires.

1. *Protons de* CH_{arom}*: Antagonisme des effets mésomère et inductif des dérivés du benzène.*

Mme M. Koechlin et M. A. Le Roy [1] ont repris [2] l'étude de l'influence de groupements monosubstitués sur le noyau benzénique: NH_2, CH_3, Cl, Br, I, CHO, NO_2, ... (fig. 1): Les raies caractéristiques des protons du cycle benzénique se déplacent vers les champs faibles dans l'ordre indiqué ci-dessus: L'effet mésomère (lié à la présence des électrons π) l'emporte donc ici sur l'effet inductif, pour les halogènes [1].

On trouvera par ailleurs [1] l'étude, par les mêmes auteurs, de *l'effet* π *par dilution dans le benzène* des mêmes composés.

---

[1] L'effet inverse s'observe pour les fréquences infrarouges 2ν (CH) et 3ν (CH): R. Freymann, *Annales Phys.*, 1933, *20*, 243.

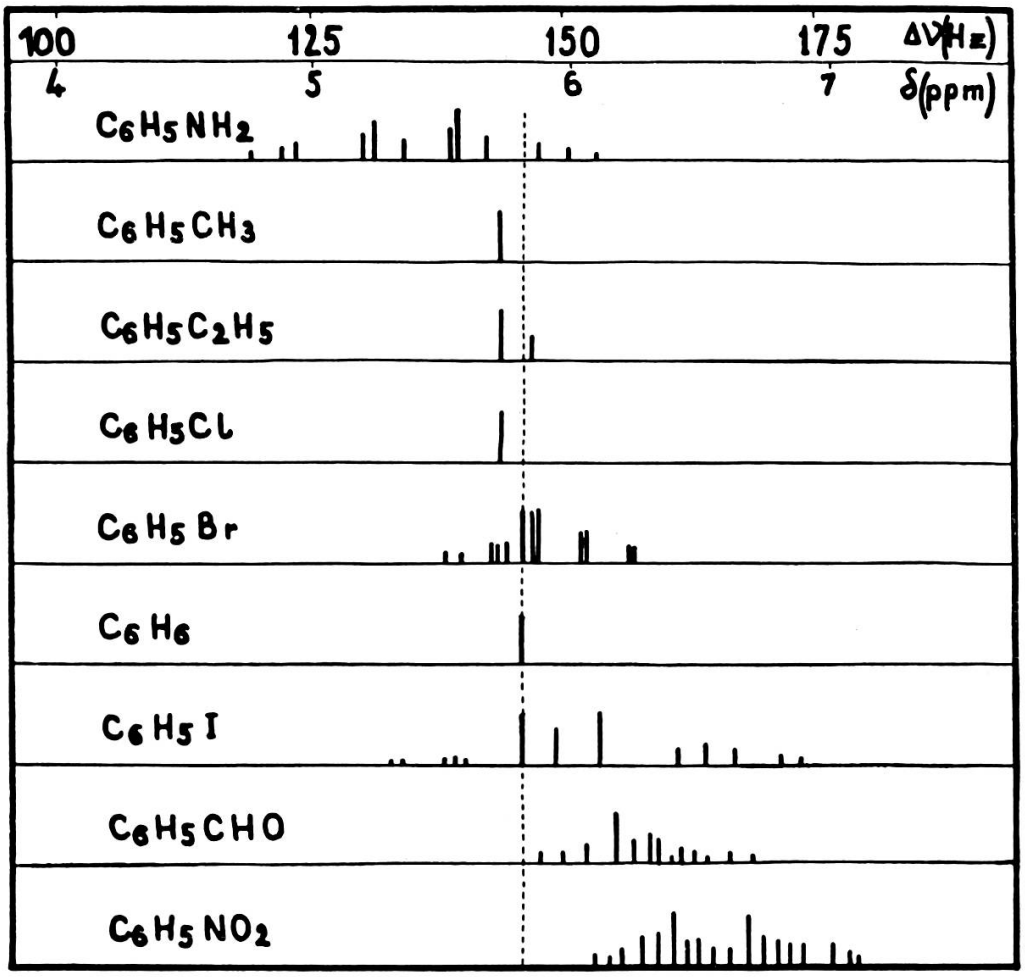


Fig. 1.

2. *Protons de* CH_{ali}.

La présence d'électrons Π dans CH_3CHO et leur absence dans le trimère $(CH_3CHO)^3$ se traduit par un déplacement très différent des raies (repère cyclohexane); valeurs de δ en p.p.m.)

$(CH_3CHO)^3$	— 0,3 ; — 0,06	3,36 ; 3,52 ; 3,74 ; 3,92
(CH_3CHO) monomère	0,58; 0,70	7,92; 8,04; 8,16; 8,26

3. *Protons de* OH.

Quand on passe des alcools aux phénols, on sait que la raie du proton de OH se déplace fortement vers les champs faibles. Mlles M. Martin et F. Herail [3] ont obtenu les résultats suivants (δ p.p.m.):

C_2H_5OH	$C_6H_5CH_2OH$	o. C_6H_4ClOH	p. C_6H_4ClOH	C_6H_5OH	$C_6H_4OHCOOCH_3$
3,88	4,00	5,12	6,16	6,60	9,52

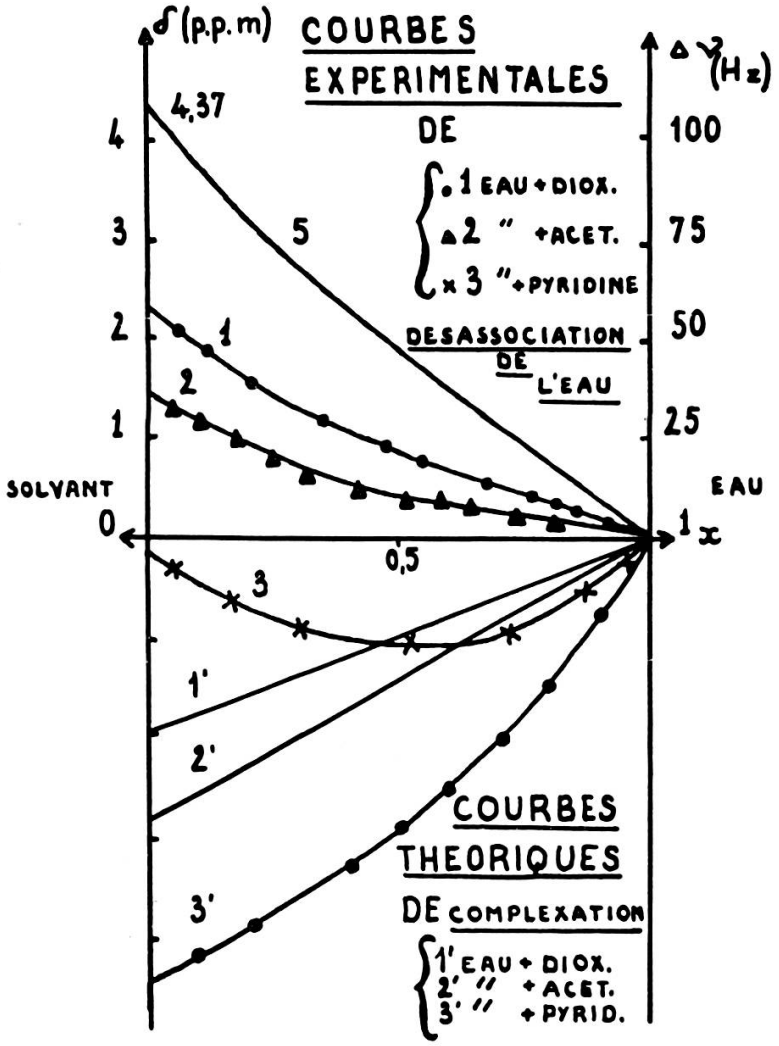
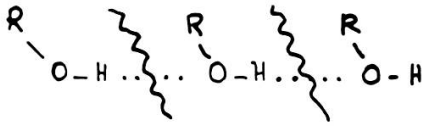


Fig. 2.

II. Interactions intermoléculaires; désassociation, complexation.

La dilution de l'eau, des alcools ou phénols dans CCl_4, C_6H_{12}, ... produit seulement la *désassociation*:



Elle se traduit par un *déplacement de la raie vers les champs élevés.*

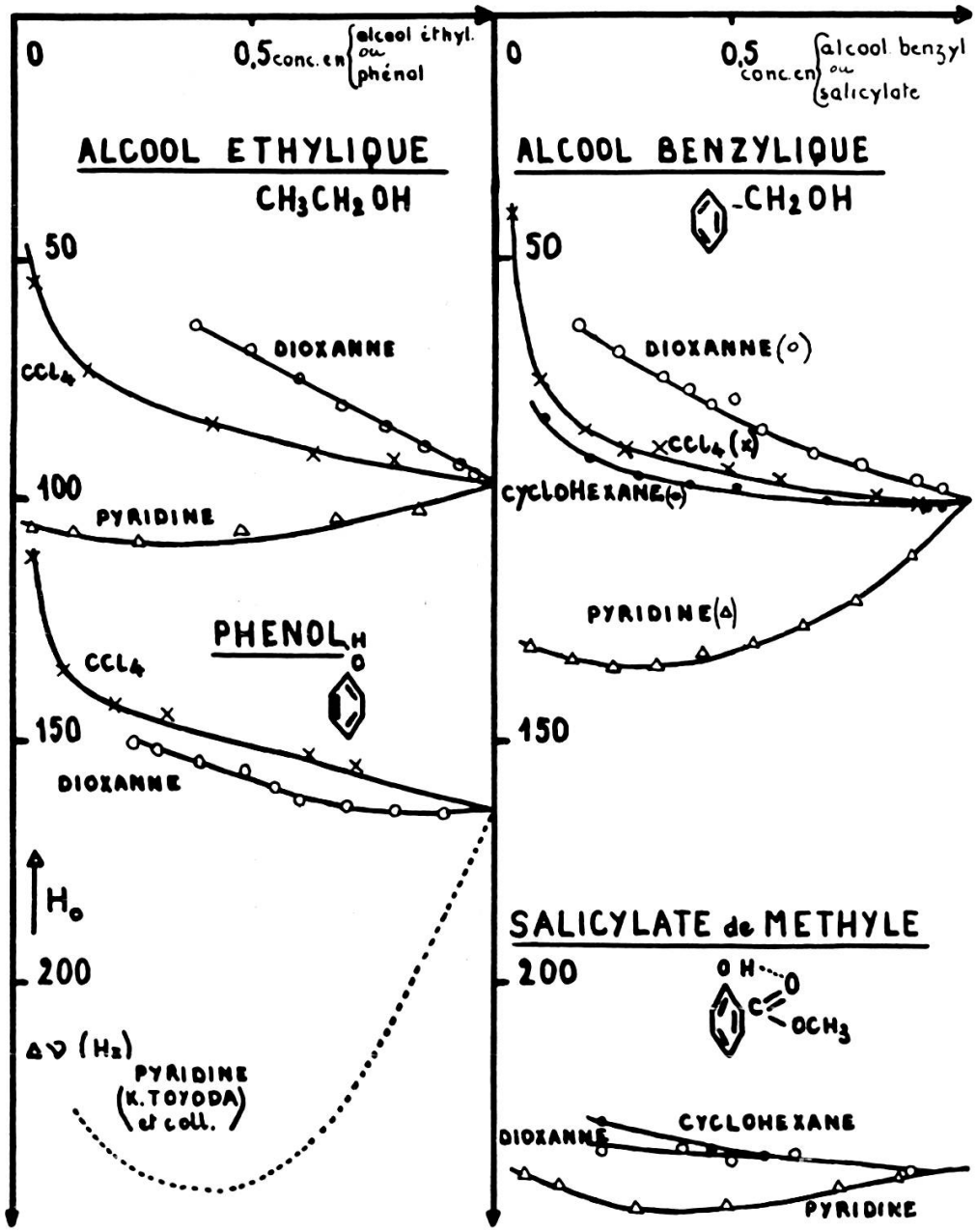
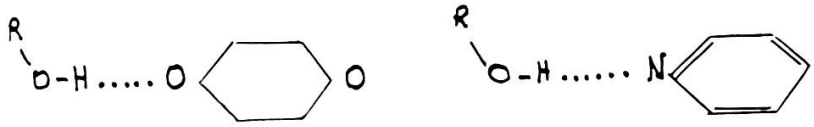


Fig. 3.

La dilution des mêmes composés dans le dioxane ou la pyridine (par exemple) produit *deux phénomènes superposés : la désassociation* (comme précédemment), *la complexation. La complexation crée un déplacement vers les champs faibles.*



Nous nous proposons de montrer, sur divers exemples, que la R.M.N. constitue un excellent moyen pour distinguer les deux effets.

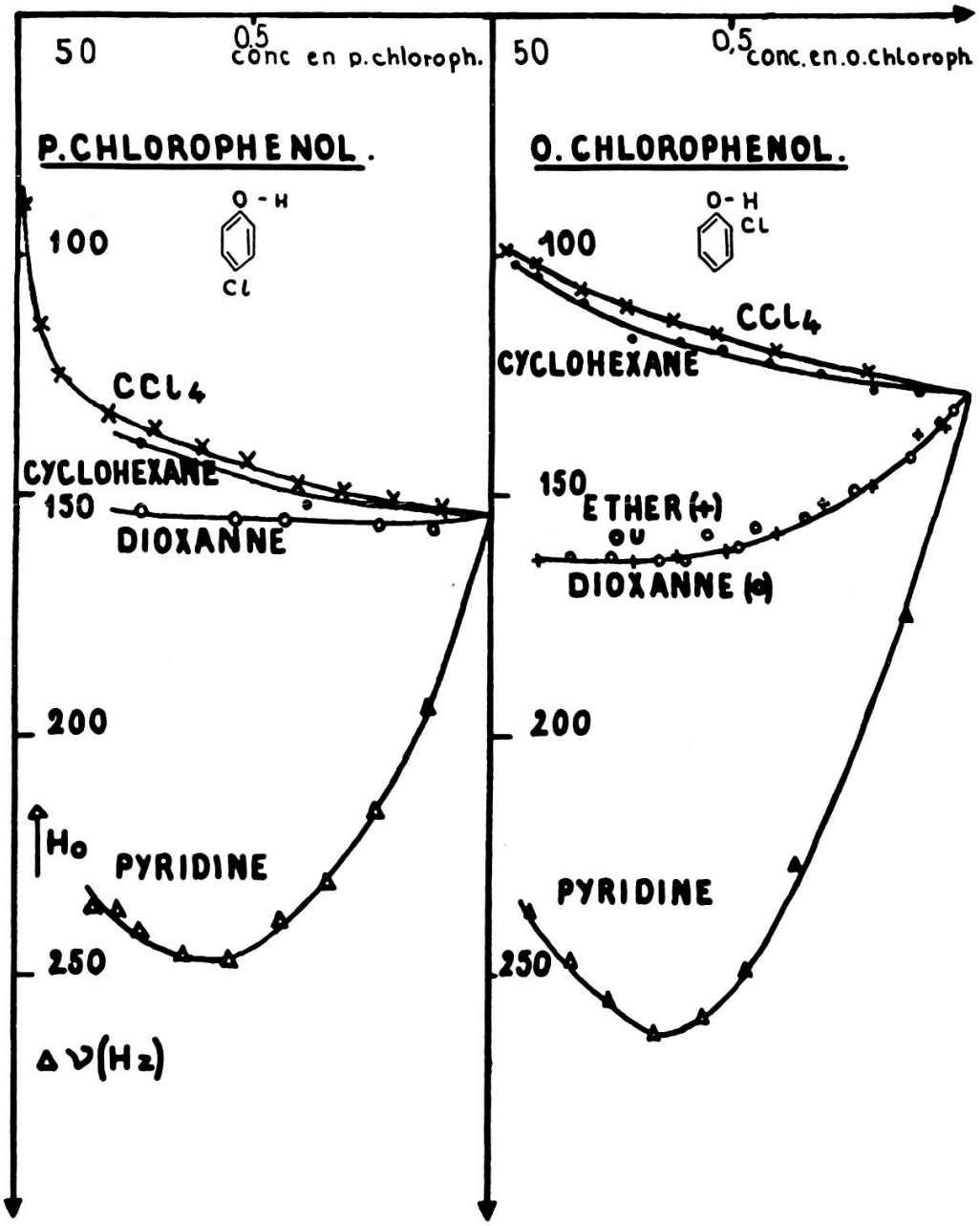


Fig. 4.

1. *Eau.*

La figure 2 rassemble les travaux de M. G. Mavel [4] relatifs aux molécules d'eau dans le dioxane ou l'acétone (courbes 1, 2) et les mesures de Mme Freymann sur les mélanges eau-pyridine (courbe 3).

Alors que les solvants oxygénés provoquent un déplacement vers les champs élevés, la pyridine produit un effet de sens inverse. M. Mavel [4] a pu *séparer les deux effets de désassociation et de complexation de la façon suivante:* On connaît (Schneider, Bernstein, Popple, *J. Chem. Phys.* 1958, *12*, 601) la position de la raie de l'eau-vapeur, donc totalement désassociée: $\delta = 4{,}37$ p.p.m. En retranchant 4,37 de la valeur extrapolée à dilution infinie pour les composés oxygénés, on obtient les *droites théoriques de complexation 1′, 2′*. On en déduit la *courbe fictive de désassociation de l'eau, 5*. Inversement, on peut déduire de 3 et de 5 *la courbe théorique de complexation 3′ de la pyridine.*

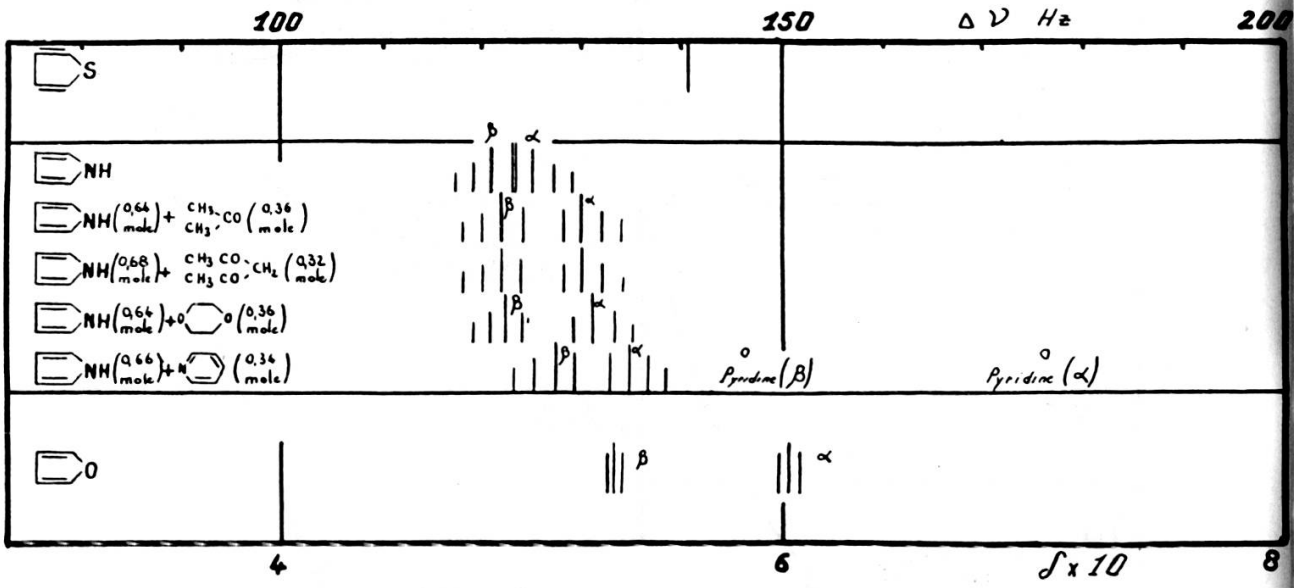


Fig. 5.

2. *Alcools et phénols.*

Mlles Martin et Herail [3] ont étudié les mélanges de divers alcools et phénols avec C^6H^{12} ou CCl^4 d'une part (désassociation), dioxane ou pyridine d'autre part (désassociation + complexation): figures 3 et 4.

Pour les alcools éthylique et benzylique il est remarquable que le *dioxane désassocie davantage (aux fortes concentrations) que* C^6H^{12} *ou* CCl^4: la désassociation l'emporte sur la complexation. Il en est de même pour le phénol et le parachlorophénol; cependant, pour l'orthochlorophénol, la complexation est prédominante (interaction de Cl et OH en ortho).

Par contre, dans tous les cas, pour la pyridine, la complexation est le phénomène essentiel; elle est toutefois plus marquée pour les composés aromatiques.

Enfin, pour le *salicylate de méthyle*, la dilution dans les divers solvants modifie peu la position de la raie du proton de OH : la *chélation* intramoléculaire entre OH et C = O de $COOCH_3$ empêche les liaisons intermoléculaires de se produire, résultat en bon accord avec les données de l'infrarouge sur ce problème.

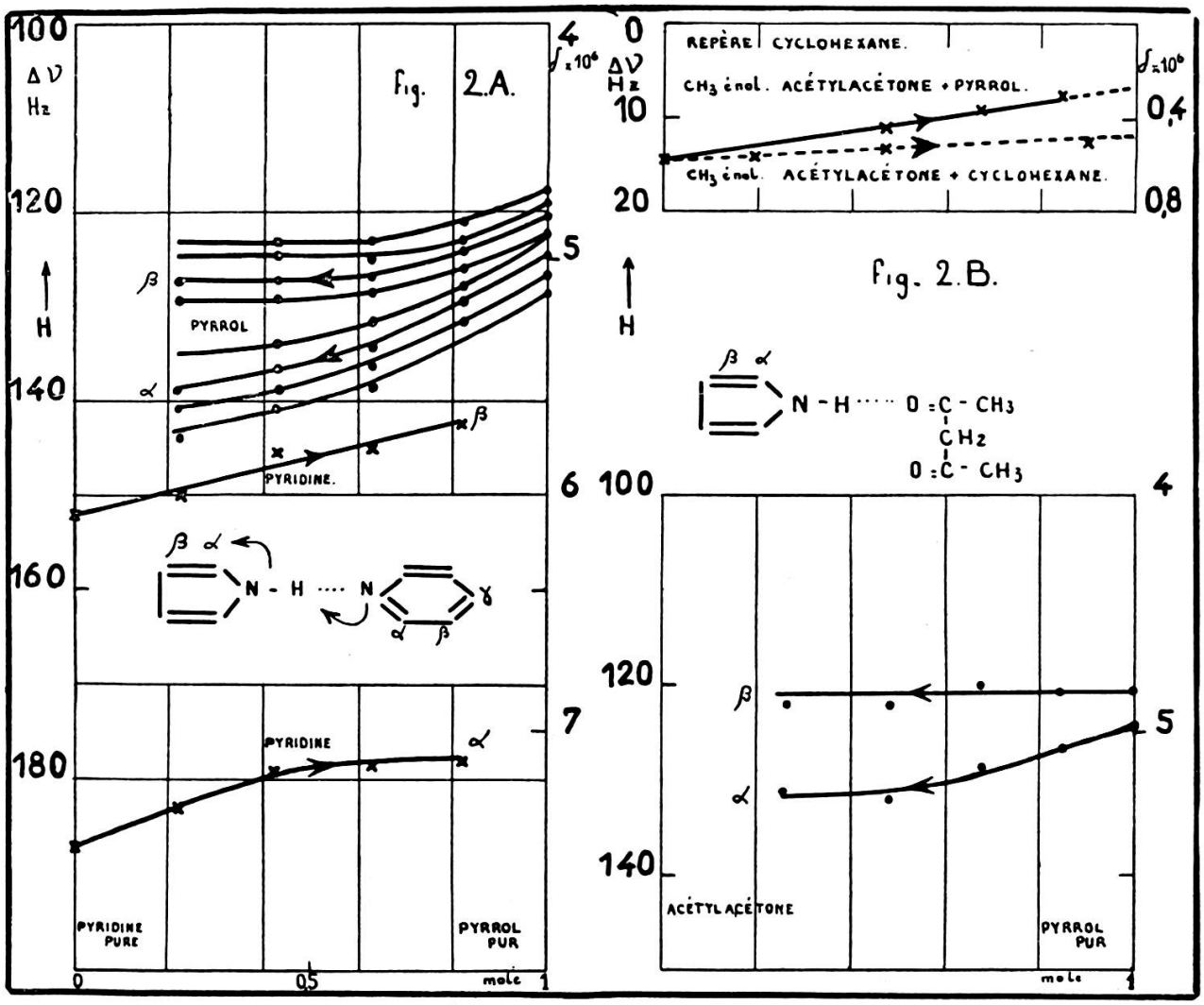


Fig. 6.

3. *Effet intramoléculaire résultant de liaisons intermoléculaires.*

Mme M. Freymann et R. Freymann [5] ont montré que la liaison hydrogène *inter*moléculaire entre pyrrole et pyridine produit un *accroissement* de l'action *intra*moléculaire de N sur les protons α et β du *pyrrole* et une *diminution* de l'action *intra*moléculaire de N sur les protons α, β et γ de la pyridine (fig. 5 et 6).

Un effet analogue se présente pour les mélanges pyridine-$CuCl_2$: les électrons des couches incomplètes de Cu produisent un élargissement considérable de la raie α de la pyridine (alors que les effets en β et γ sont beaucoup plus faibles) (fig. 7).

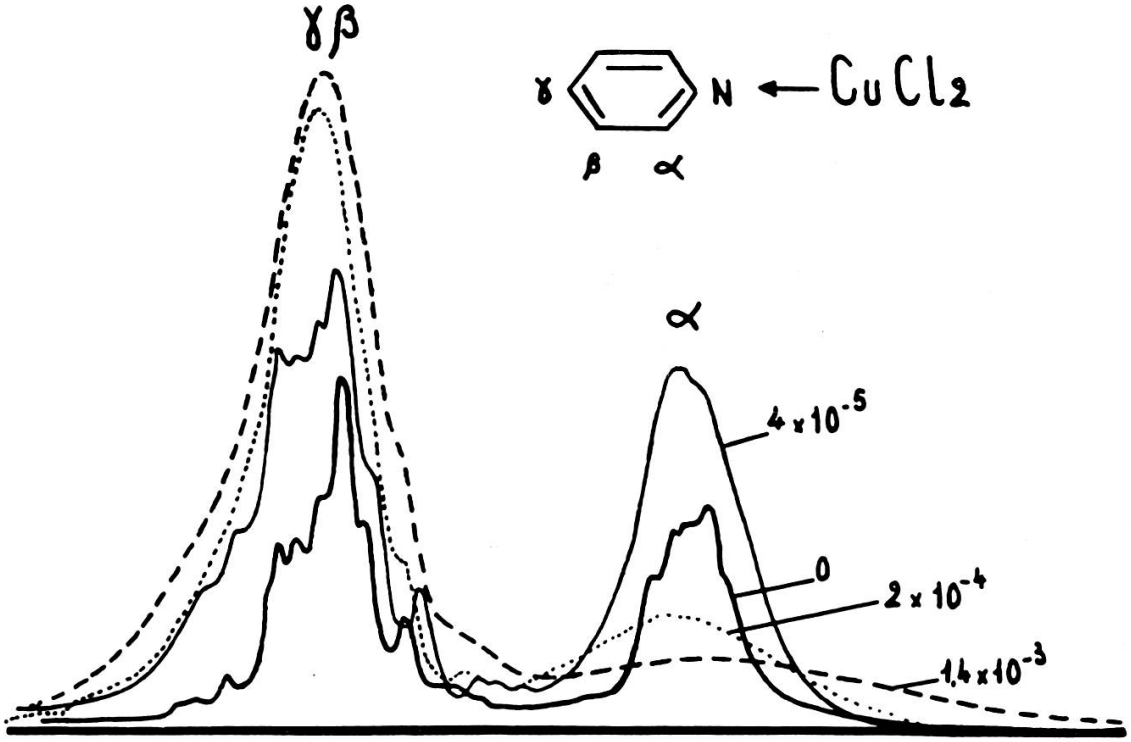


Fig. 1.

1. Koechlin, Mme M. et A. Le Roy, à paraître, *J. Chimie Physique*, 1959.
2. Corio, Dailey, *J.A.C.S.*, 1956, *78*, 3043; *J. Chem. Phys.*, 1956, *25*, 1291.
   Baker, *J. Chem. Phys.*, 1955, *23*, 984.
   Bottner By, Glick, *J. Chem. Phys.*, 1957, *26*, 1651.
3. Martin, Mlle M et Mlle F. Herail, *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1959, 248, 1994.
4. Mavel, G., *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1959, 248, 1505.
5. Freymann, Mme M., et R. Freymann, *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1959, *248*, 677.