Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 12 (1959)

Heft: 8: Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference

Artikel: Spectre de résonance magnétique nucléaire : haute-résolution du butyne-1

Autor: Braillon, B. / Romanet, R.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-739127

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: 14.07.2025

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

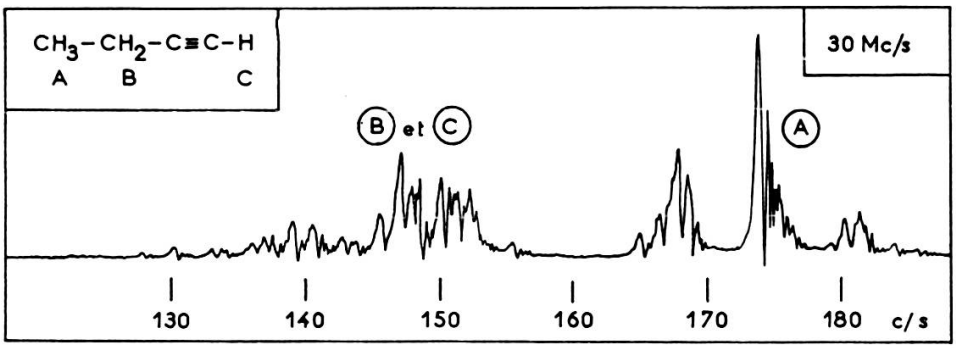
Spectre de résonance magnétique nucléaire haute-résolution du butyne-1

par B. Braillon et R. Romanet
Laboratoire de Chimie structurale, Faculté des Sciences, Université de Caen

---

A la différence des composés acétyléniques étudiés jusqu'ici en résonance magnétique nucléaire, phényl-acétylène et alcools α-acétyléniques [1],les carbures mono-acétyléniques contiennent une triple liaison libre de tout effet de conjugaison. Leur étude est en revanche compliquée par la présence, dans des positions chimiques voisines, d'hydrogènes liés par interaction spin-spin indirecte. Les spectres des premiers de ces carbures peuvent cependant être complètement analysés et l'objet de cette communication est de rapporter les résultats préliminaires d'une étude du butyne-1.

La figure ci-dessous reproduit le spectre des protons du butyne-1 pur, enregistré à 30 Mc/s grâce à un spectromètre Varian haute-résolution muni



Spectre de résonance magnétique nucléaire du butyne-1.

d'un « superstabilisateur ». Le champ magnétique croît de gauche à droite et son échelle est déterminée de la façon suivante: on a enregistré successivement, en échangeant les échantillons sans interrompre le balayage, un premier satellite de modulation basse-fréquence [2] de la raie du benzène, le spectre étudié et un second satellite du benzène. Les chiffres indiqués mesurent l'écart, en c/s, avec la raie de résonance du benzène, qui joue ici

le rôle de référence externe. La précision atteinte est d'environ 0,3 c/s (soit 0,01 ppm).

La molécule de butyne-1, $CH_3 - CH_2 - C \equiv C - H$, possède trois groupes de protons équivalents: groupe de CH_3 (A), groupe de CH_2 (B), et H acétylénique (C). Son spectre se décompose en deux groupes de raies, de même intensité totale, qui correspondent, celui de droite aux transitions de spins A et celui de gauche aux transitions de spins B et C. Une interaction spin-spin indirecte entre les spins A et les spins B est responsable de la structure triplet du groupe de raies A mais elle est, seule, impuissante à rendre compte de la complexité de chacune de ses trois composantes, ainsi que de celle du groupe de raies B-C. Un couplage entre spins B et C a donc été supposé et l'hamiltonien d'interaction entre le champ magnétique directeur et les spins nucléaires de la molécule de butyne-1 s'écrit:

$$\mathcal{H} = h\left(\nu_A I_{Az} + \nu_B I_{Bz} + \nu_C I_{Cz} + J_{AB}\vec{I}_A \cdot \vec{I}_B + J_{BC}\vec{I}_B \cdot \vec{I}_C\right)$$

$\vec{I}_A, \vec{I}_B, \vec{I}_C$ désignant le spin total des groupes A, B et C,

I_{Az}, I_{Bz}, I_{Cz} les composantes de ces spins suivant le champ magnétique directeur,

ν_A, ν_B, ν_C les fréquences de résonance des spins A, B et C en l'absence d'interaction spin-spin indirecte,

J_{AB} et J_{BC} les constantes de couplage par interaction spin-spin indirecte, en c/s.

La méthode de perturbation, même poussée jusqu'au troisième ordre, est ici une approximation insuffisante à cause de l'importance du paramètre de perturbation $J_{BC}/(\nu_B - \nu_C)$. Il est donc nécessaire de résoudre exactement le problème. Le degré total de l'équation séculaire correspondante est $2^6 = 64$; mais en choisissant pour états de base les états simultanément propres pour les opérateurs $\vec{I}_A^2, \vec{I}_B^2, \vec{I}_C^2$ et $I_z = I_{Az} + I_{Bz} + I_{Cz}$, qui commutent entre eux et avec $\mathcal{H}$, cette équation se décompose en équations de degré maximum 6. Ces équations résolues, l'intensité de la raie correspondant à une transition entre les états stationnaires φ_1 et φ_2 est [3]:

$$I_{\varphi_1 \leftrightarrow \varphi_2} = (\varphi_1 \mid I_+ \mid \varphi_2)^2$$

avec

$$I_+ = I_x + i\, I_y$$

I_x et I_y étant les composantes suivant Ox et Oy du spin total de la molécule.

Le calcul numérique des fréquences et des intensités des raies du spectre du butyne-1 a été effectué, suivant cette méthode, pour un jeu de valeurs des cinq paramètres ν_A, ν_B, ν_C, J_{AB} et J_{BC} ajustées sur quelques raies du spectre expérimental. L'accord obtenu pour l'ensemble du spectre, bien qu'imparfait, est cependant déjà suffisant pour permettre d'affirmer que l'hamiltonien a bien la forme supposée, et pour déterminer, à quelques c/s près, les constantes ν_A, ν_B, ν_C, J_{AB} et J_{BC}. Un calcul identique pour des jeux de valeurs de ces constantes voisines de celles utilisées est en cours de préparation sur machine à calculer électronique et doit permettre d'obtenir les valeurs des paramètres avec une grande précision.

Deux conclusions peuvent déjà être tirées de ce calcul préliminaire:

1. La valeur du déplacement chimique relatif de l'hydrogène acétylénique par rapport au benzène, en ppm:

$$\delta = 10^6 \times \frac{H - H_0}{H_0}$$

(H = champ magnétique de résonance de l'hydrogène acétylénique, H_0 = celui des hydrogènes du benzène à la même fréquence) diffère nettement des quelques valeurs observées jusqu'ici, comme le montre le tableau suivant:

Butyne-1	$\delta = 4{,}9$ ppm	
Phényl-acétylène [1]	$\delta = 4{,}3$ ppm	Moyenne [1]: $\delta = 4{,}2$ ppm
Ethynyl-1-cyclohexanol-1 [1] .	$\delta = 3{,}8$ ppm	
Méthyl-3-butyne-1-ol-3 [1] . .	$\delta = 4{,}4$ ppm	
Méthyl-3-pentyne-1-ol-3 [1] . .	$\delta = 4{,}4$ ppm	

Cette différence indique, pour l'hydrogène acétylénique d'une triple liaison « isolée », un effet d'écran magnétique beaucoup plus intense que celui admis jusqu'ici.

2. L'examen du spectre montre que l'échange éventuel des hydrogènes acétyléniques entre molécules différentes n'est pas assez rapide pour entraîner une annulation ou même une modification des effets du couplage entre les spins du groupe CH_2 et celui de l'hydrogène acétylénique. Si τ est le temps de séjour moyen d'un hydrogène acétylénique dans une molécule donnée, la condition pour qu'il en soit ainsi s'écrit [2]:

$$\tau \gtrsim \frac{1}{2\pi\,\delta\nu}$$

$\delta\nu$, largeur de raie, est ici de l'ordre de 0,5 c/s.

On en déduit:

$$\tau \gtrsim 0{,}3 \text{ s} .$$

Ainsi, malgré leur grande activité chimique, les hydrogènes acétyléniques ne s'échangent pas rapidement entre molécules différentes.

1. Meyer, L. H., A. Saika et H. S. Gutowsky, *J. Am. Chem. Soc.*, *75*, 4567 (1953).
2. Arnold, J. T., *Phys. Rev.*, *102*, 136 (1956).
3. Anderson, W. A., *Phys. Rev.*, *102*, 151 (1956).