Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]

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

Band: 13 (1960)

Heft: 9: Colloque Ampère

Artikel: Étude de liaisons hydrogènes intermoléculaires. I. Alcools. II. Chloroforme

Autor: Martin, Maryvonne

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-738626

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: 15.07.2025

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

Etude de liaisons hydrogènes intermoléculaires
I. Alcools II. Chloroforme

par Mlle Maryvonne MARTIN

Laboratoire de spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris

Dans un travail antérieur [1] nous avions étudié la désassociation et la complexation de C_2H_5OH en solution dans:

— CCl_4: désassociation de C_2H_5OH autoassocié (destruction des polymères).

— Dioxanne: désassociation de C_2H_5OH accrue par formation du complexe éthanol-dioxanne.

— Pyridine: prédominance de la complexation de C_2H_5OH par liaison hydrogène entre proton de OH et N de la pyridine.

Nous nous proposons ici:

I. D'une part de développer cette étude pour: des dérivés halogénés de l'éthanol; des alcools éthyléniques ou acétyléniques; des homologues supérieurs de CH_3OH.

D'autre part, d'utiliser d'autres solvants: tétrahydrofurane (THF); triéthylamine.

II. D'étudier le problème plus simple de la complexation du chloroforme dans divers solvants basiques.

Nous utilisons la même technique que précédemment: Trüb-Täuber; 25 MHz;repère interne cyclohexane; technique des bandes latérales; concentrations exprimées en fractions molaires c.

I. LIAISONS INTERMOLÉCULAIRES DE DIVERS ALCOOLS.

1) *Désassociation par solvant inerte des alcools autoassociés.*

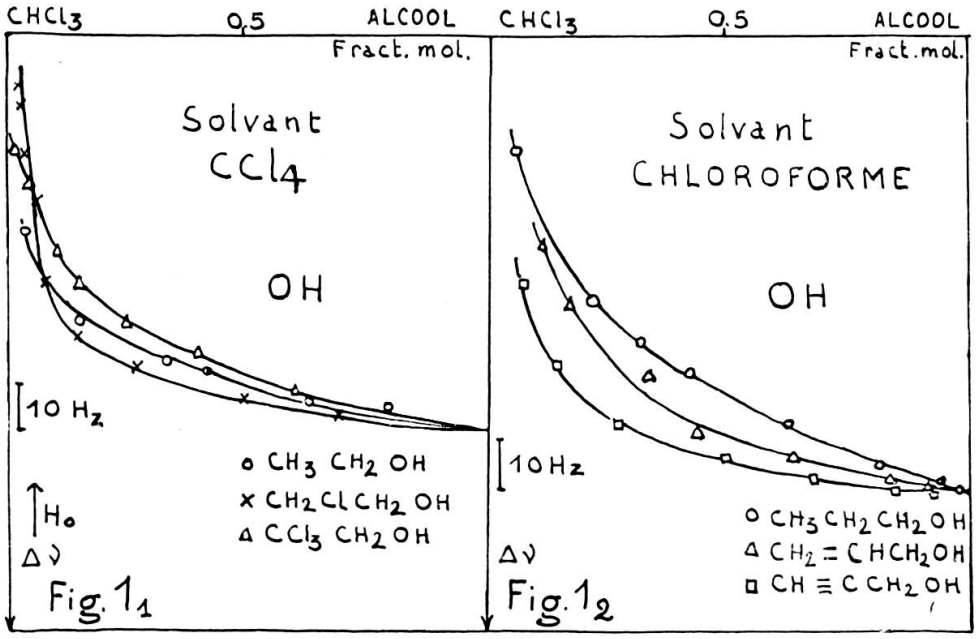
La désassociation des alcools n'apparaît nettement qu'aux grandes dilutions. Ayant dû limiter nos mesures aux concentrations $c \simeq 0{,}1$ nous ne pouvons donner avec précision la constante d'équilibre monomère-dimère [2] ni l'ordre des polymères [3].

Par contre, nous pouvons tirer, des données de la figure 1, des renseignements sur l'autoassociation des alcools (en bon accord avec les données de l'absorption infrarouge et de la tonométrie [4] [5]):

— L'alcool trichloré est le moins associé des éthanols chlorés (fig. 1_1).

— L'autoassociation croît dans l'ordre: saturé, éthylénique, acétylénique (fig. 1_2).

— L'autoassociation décroît dans l'ordre: méthanol, éthanol, propanol (non représenté sur la figure).



Déplacement de la raie OH par desassociation des alcools (courbes ramenées à une même origine arbitraire).

— $CHCl_3$ est un meilleur désassociant que CCl_4 (fig. 1, et 1_2). Par suite de l'effet de complexation dont nous parlerons plus loin, des polymères

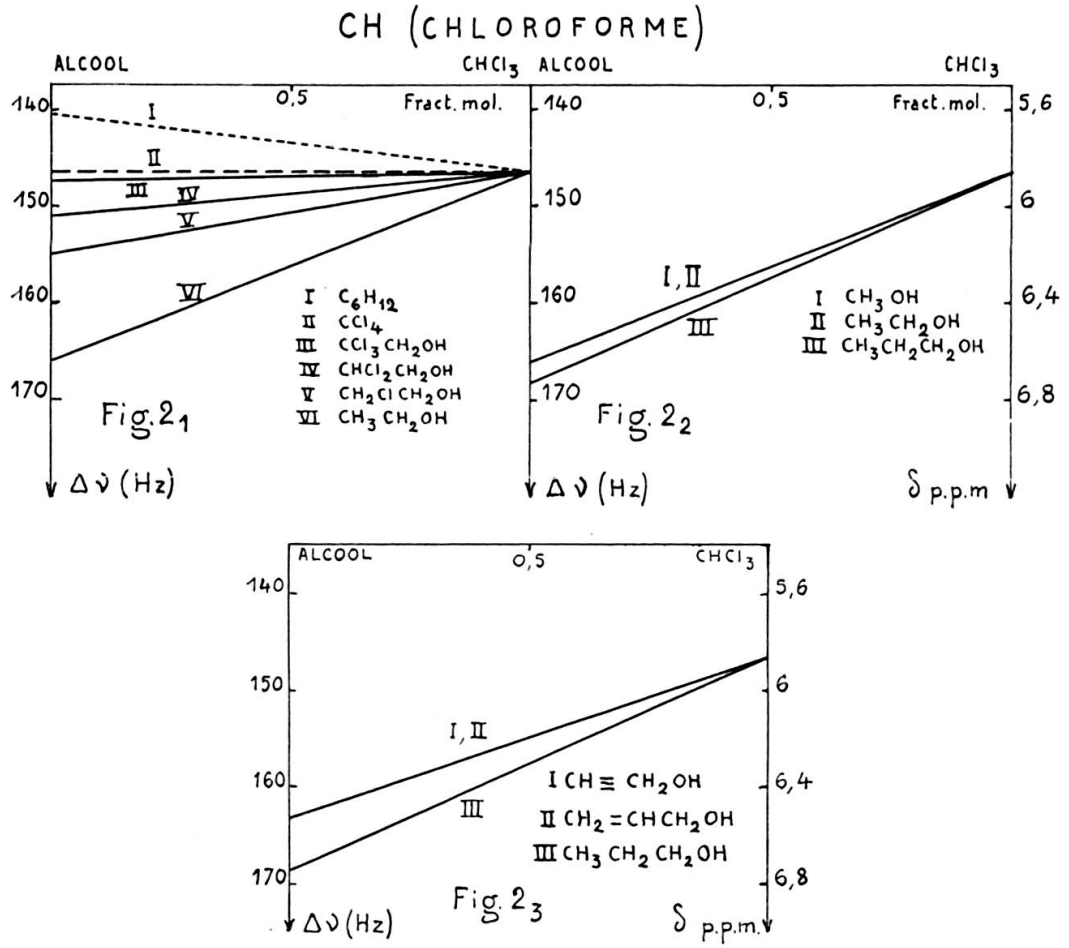
$$\begin{matrix} O\,H \ldots O\,H \\ R \qquad\quad R \end{matrix} \text{ sont remplacés par des complexes du type: } Cl_3\,CH \ldots \begin{matrix} | \\ O\,H \\ R \end{matrix}$$

ce qui diminue le nombre des protons de OH engagés dans des liaisons hydrogène.

Le mécanisme d'autoassociation des alcools étant lié, d'une part à la basicité de l'oxygène, d'autre part à l'acidité du proton du groupement OH, nous avons été amenés à étudier par deux voies distinctes ces propriétés:

2) *Basicité de l'oxygène de OH.*

Elle a été examinée par l'observation des déplacements de la raie CH de $CHCl_3$ dans les solutions chloroforme + alcool (liaisons hydrogène CH ... O).



Déplacement de la raie CH dans les solutions chloroforme + alcool.

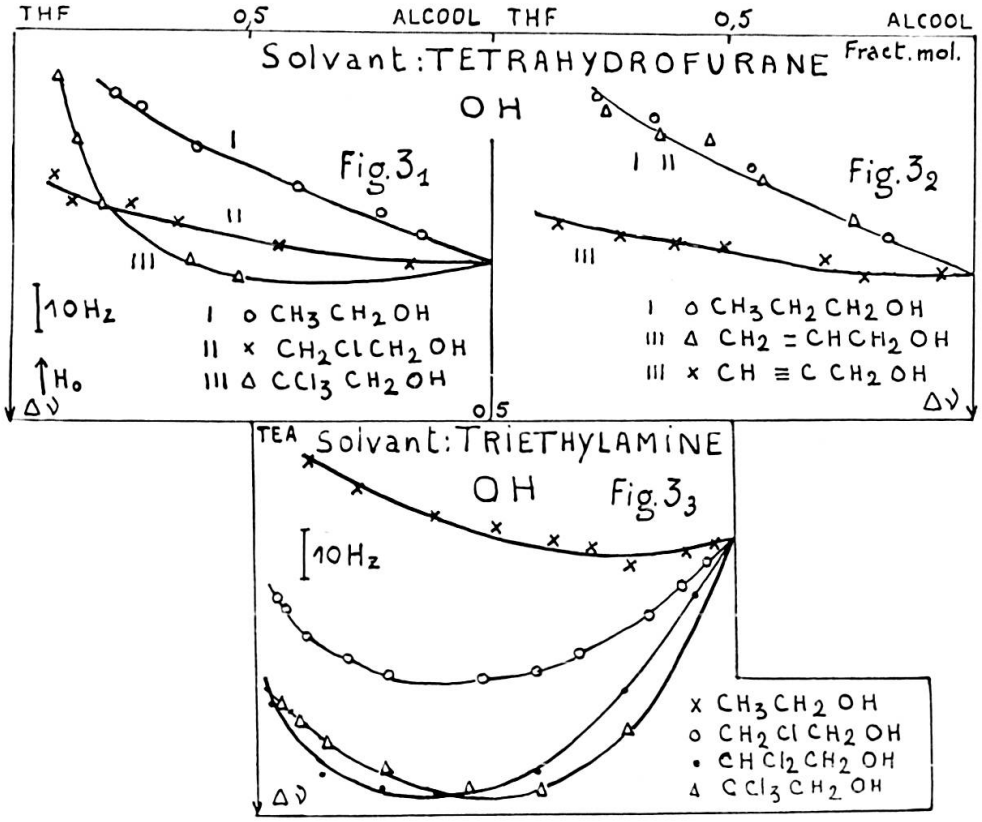
Les courbes de la figure 2 sont des courbes corrigées, soit de la valeur 6 Hz correspondant à l'autoassociation du chloroforme [6] [7]; soit pour les éthanols chlorés (fig. 2) de l'effet complexant des atomes Cl (qui a été déterminé par des courbes de dilution dans CCl_4 [7]).

— La figure 2_1 établit que la complexation, donc la basicité de l'oxygène, diminue quand le nombre de Cl substitués augmente [8]. Ceci résulte de l'effet inductif — I des atomes Cl (attraction des doublets libres de l'oxygène).

— La figure 2_2 prouve que l'allongement de la chaîne carbonée correspond à une basicité croissante (effet + I).
— Une double ou une triple liaison (fig. 2_3) diminue la basicité (accroissement de l'électroaffinité).

3) *Acidité du proton de OH.*

Le déplacement du proton de OH dans un solvant oxygéné ou azoté (fig. 3_3, 4_1, 4_2) provient de la superposition de la désassociation de l'alcool à la complexation (CH ... O ou OH ... N).



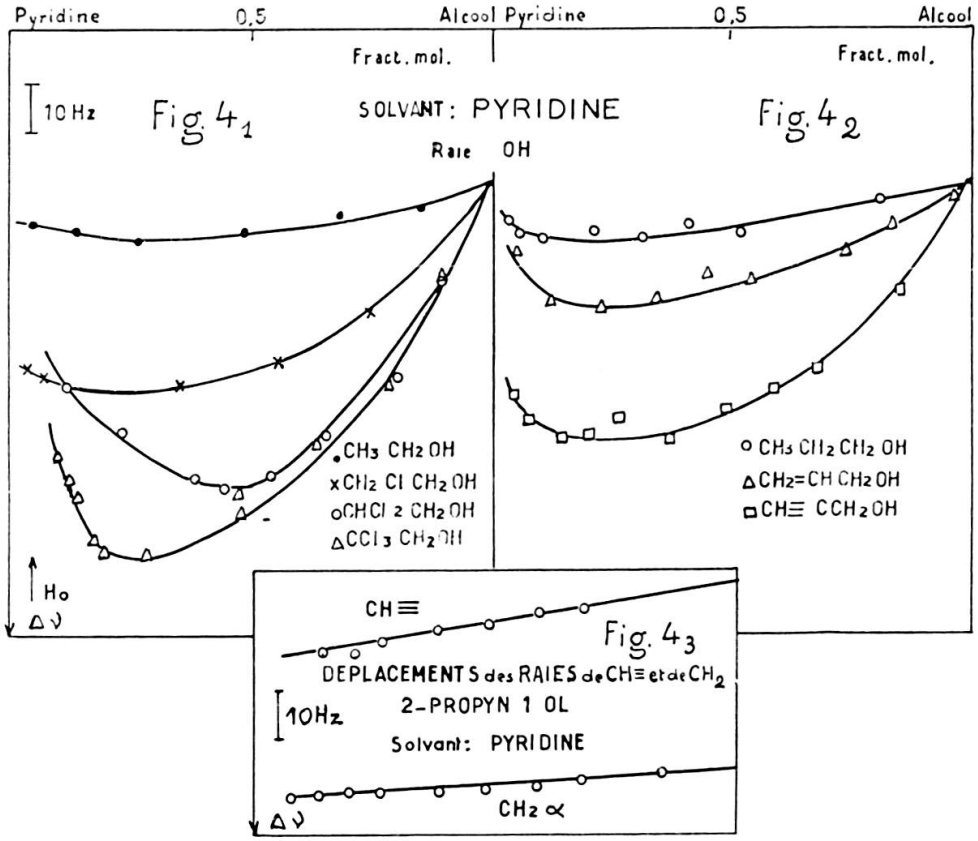
Effet de la désassociation et de la complexation sur le proton de OH (courbes ramenées à une même origine arbitraire).

α) Comme nous avions déjà noté (I) pour éthanol + dioxanne, le tétrahydrofurane (fig. 3_1 et 3_2) produit un déplacement vers les champs élevés qui peut être supérieur à celui que produit un solvant inerte (fig. 1): La désassociation est accrue par la polarité du solvant [1]: il y a destruction des polymères et formation de monomères complexés avec le THF [9].

— L'accroissement du nombre de Cl (fig. 3_1) fait apparaître une complexation donc une acidité croissante.

— Il en est de même (fig. 3_2) lorsqu'on introduit une triple liaison dans la molécule.

β) Pour la triéthylamine (fig. 3_3) et la pyridine (fig. 4_1 et 4_2) la complexation l'emporte sur la désassociation. On retrouve ici le même ordre d'acidité des protons que celui que nous avons déduit des solutions dans THF.



Effet de la désassociation de la complexation et de l'ionisation sur le proton de OH (courbes ramenées à une même origine arbitraire).

Effet de la complexation sur le proton de CH ≡.

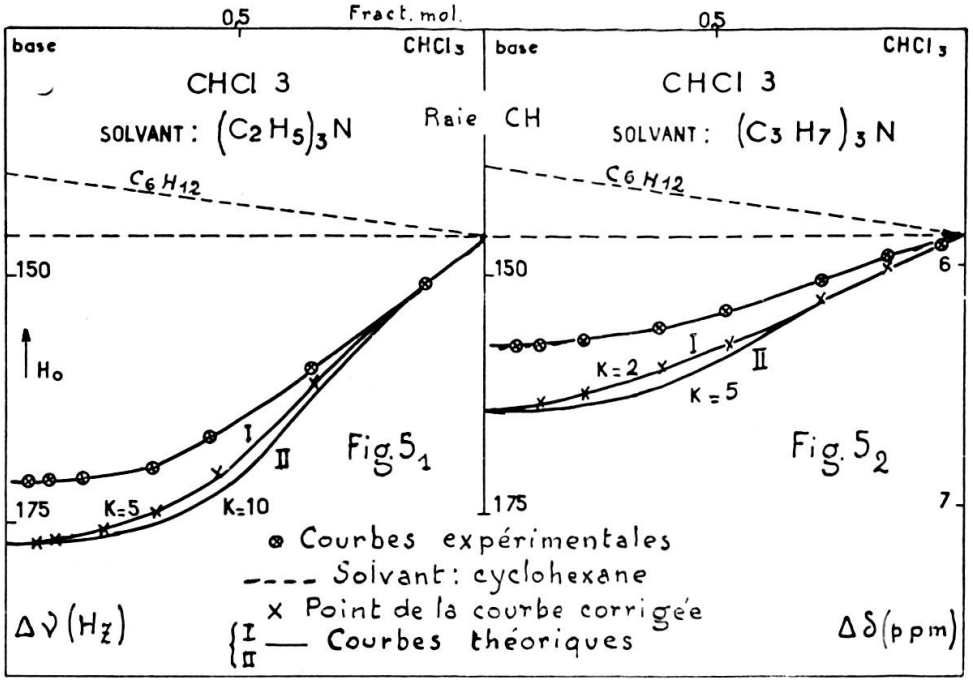
Un effet nouveau (minimum de la courbe) apparaît aux faibles dilutions. Il doit être dû à la formation d'ions BH^+ dans lesquels le proton possèderait un écran électronique important (très supérieur à celui du proton dans le

complexe) [10]. Cette hypothèse est justifiée par le déplacement vers les champs forts d'autant plus important que, la basicité du solvant d'une part, l'acidité du proton de OH d'autre part, sont plus grands.

4) *Complexation du proton de ≡ CH.*

Un autre type de liaison hydrogène a été mis en évidence par nos expériences (fig. 4_3).

C'est la liaison hydrogène ≡ C — H ... N dans les solutions 2 propyn 1*ol* + pyridine: le déplacement considérable de la raie du proton de ≡ CH nous conduit à formuler cette hypothèse.



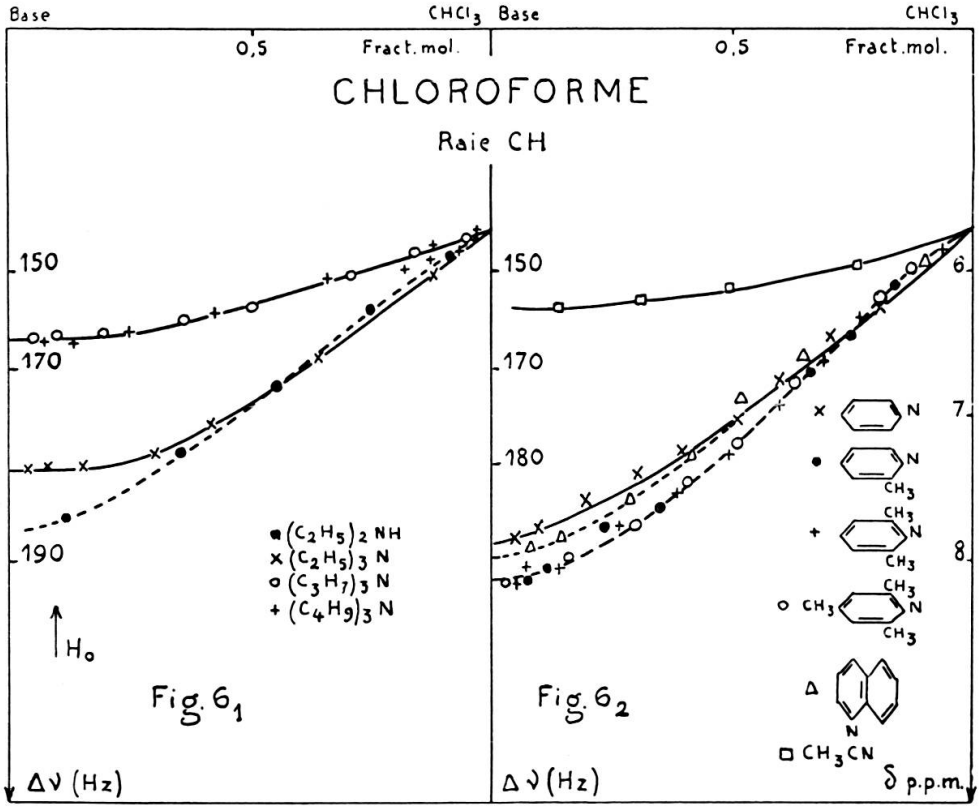
Calcul de la constante d'équilibre.

II. Liaisons intermoléculaires du chloroforme.

Nous venons d'étudier la liaison $Cl_3C - H \ldots O \langle {R \atop H}$ (fig. 2), puis R — OH ... O $\langle$ (fig. 3_1 et 3_2) et R — OH ... N $<$ (fig. 3_3 et 4). Il convenait donc d'étudier la liaison $Cl_3C - H \ldots N <$, problème particulièrement simple puisque le chloroforme a une faible autoassociation, facile à corriger; cette question avait été abordée en R.M.N. [11] mais avait surtout fait l'objet de plusieurs travaux en infrarouge [12].

A. *Constante d'équilibre de complexation.*

Les figures 5_1 et 5_2 donnent, pour $CHCl_3 + (C_2H_5)_3N$ et $CHCl_3 + (C_3H_7)_3N$ respectivement: les courbes expérimentales (⊗); les courbes corrigées de l'autoassociation de $CHCl_3$ (×); les courbes théoriques, calculées pour différentes valeurs de la constante d'équilibre K [11].



Complexation du proton de $CHCl_3$ avec divers composés azotés.

On voit que les courbes corrigées correspondant à $(C_2H_5)_3N$ et $(C_3H_7)_3N$ coincident sensiblement avec les courbes théoriques $K = 5$ et $K = 2$ respectivement. De ces valeurs de K on peut déduire les déplacements δ_c de complexation (distincts de δ_∞ extrapolé):

$$\delta_c = \frac{K+1}{K}\,\delta_\infty \simeq 1{,}52 \text{ ppm pour } (C_2H_5)_3N$$

Remarquons que si K est faible l'erreur commise sur sa valeur (qui peut être importante comme le laisse prévoir la proximité des courbes

K = 5 et K = 10 par exemple) entraîne une très grande erreur sur la valeur de δ_c.

B. *Comparaison de l'effet de complexation avec divers composés azotés.*

La figure 6_1 montre que la complexation décroît quand s'allonge la chaîne carbonée de R_3 N; il s'agit vraisemblablement d'un effet de basicité lié à un effet stérique.

La comparaison des courbes de la figure 6_2 montre que, contrairement à ce qui a été observé en infrarouge [12] les déplacements correspondant aux 2-picoline, 2-6 utidine et 2-4-6 collidine coincident sensiblement. On ne décèle aucun accroissement de l'effet inductif avec l'augmentation du nombre de CH_3.

D'autre part, le déplacement de R.M.N. ne suit pas l'augmentation du pouvoir donneur attendue lorsqu'on passe des pyridines aux amines (fig. 6_2 et 6_1). Cette discontinuité, dans la relation aux pK, entre les deux séries de bases a aussi été constatée avec CH_3 OD en infrarouge [12]. Il semble y avoir une influence importante des facteurs stériques.

Nous tenons á remercier M. Cantacuzene de sa collaboration dans l'étude des éthanols chlorés.

1. Martin, M., F. Herail, *Comptes rendus*, *248*, 1994, 1959; Colloque Ampère, Londres, 1959.
2. Becker, E. D., *J. Chem. Phys.*, *31*, 269, 1959.
3. Saunders, M., J. Hyne, *J. Chem. Bhys.*, *29*, 1319, 1958.
4. Josien, M. L., P. Pineau, *Comptes rendus*, *250*, 2559, 1960.
5. Cantacuzène, J., *Comptes rendus*, *250*, 2356, 1960.
6. Schneider, W. G., *Hydrogen Bouding*. Pergamon Press, 1959.
7. Pajak, J., Colloque Ampère, Pise, 1960.
8. Cantacuzène, J., M. Martin et coll., *Comptes rendus*, *250*, 1474, 1960.
9. Mavel, G., M. Martin, *J. Chimie Physique*, *445*, 1960.
10. Mavel, G., *J. Chimie Physique* (à paraître).
11. Huggins, C. M., G. C. Pimentel, J. N. Shoolery, *J. Chem. Phys.*, *23*, 1244, 1955.
12. Tamres, M., S. Searles, E. Leighly, D. Nohrman, *J.A.C.S.*, *76*, 3983, 1954.