

# Étude de l'o-diphénylbenzène par la résonance magnétique nucléaire

Autor(en): **Hoffmann, Ragnar A. / Kinell, Per-Olof**

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **11 (1958)**

Heft 7: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **12.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-738891>

## **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.

# **Etude de l'o-diphénylbenzène par la résonance magnétique nucléaire**

par Ragnar A. HOFFMANN et Per-Olof KINELL

Institut de Physique et Institut de Chimie physique, Uppsala

---

Les substances aromatiques non saturées — par exemple les polyphényles — ont attiré l'attention de la science pendant les dernières décennies à cause de leurs qualités particulières. On s'en est servi dans les détecteurs de scintillation en tant que substances fluorescentes, ils ont pris une grande importance dans la chimie du rayonnement par leur haute résistance contre le rayonnement ionisant, on peut les employer comme initiateurs de polymérisation sous forme de ions négatifs formés dans des solvants polaires sous l'influence de métaux alcalins. Comme il est d'une importance primordiale d'apprendre à connaître la structure de ces polyphényles, dans cette étude, les déterminations de structures antérieures furent complétées par une étude de la résonance magnétique des protons. Jusqu'ici, on étudia le biphényle et l'o-diphénylbenzène (o-terphényle). Il fut surtout intéressant d'obtenir des informations sur les conditions stériques et leur influence sur la distribution des électrons  $\pi$  dans les molécules.

Dans les polyphényles où les hexagones des benzènes se trouvent en position méta et para les uns envers les autres, il y a une certaine répulsion stérique entre les atomes d'hydrogène 2 et 6' et les atomes 6 et 2' respectivement. Ces molécules peuvent à l'état solide prendre une configuration plane, en partie par le gain d'énergie que donne la possibilité de résonance dans les molécules et en partie par les forces agissant dans le réseau des molécules. Les études du biphényle [1] et du p-diphénylbenzène [2] aux rayons X confirment ceci. Même l'étude des spectres ultra-violet [3], infra-rouge et Raman [4] peut être interprétée de la même manière. A l'état gazeux et en solution, les hexagones des phényles forment un angle [5]. Pour le biphényle on a trouvé un angle de  $45^\circ$  [6]. Les calculs théoriques démontrent que la balance entre l'énergie de résonance et l'énergie stérique est telle qu'une conformation avec un angle de  $20^\circ$  à  $30^\circ$  est stable [7]. En ce qui concerne l'o-diphényl-

benzène, les obstacles stériques sont si grands qu'une conformation plane est impossible même à l'état solide; les hexagones forment un angle de  $45^\circ$  [8]. Pour le 1.3.5-triphénylbenzène, la conformation à l'état solide n'est pas plane [9] et alors on ne peut pas non plus s'attendre à ce que celle du m-diphénylbenzène soit plane. Pour l'o-diphénylbenzène à l'état gazeux on a trouvé par la diffraction des électrons [10] que l'angle entre les hexagones proches est de  $90^\circ$ . La configuration stérique à l'état fondu et en solution n'est pas entièrement déterminée. Le volume de chaque hexagone de benzène à l'état fondu au point de fusion varie [11] de 87.3 ml/mol pour le benzène au 72.9 ml/mol pour l'o-diphénylbenzène. Ces volumes démontrent que les cycles du benzène ne tournent qu'avec difficulté. Dans l'o-diphénylbenzène « l'interlocking » peut ultérieurement empêcher les mouvements des cycles.

Les polyphényles étudiés venaient d'Eastman Organic Chemicals: le biphényle, White Label, recristallisé une fois de l'éthanol, point de fusion  $69,0^\circ\text{C}$ , l'o-diphénylbenzène, Technical, recristallisé deux fois du méthanol, point de fusion  $56,5^\circ\text{C}$ , et le m-diphénylbenzène, Technical, recristallisé trois fois de l'éthanol, point de fusion  $85,0^\circ\text{C}$ . Les solvants dont on s'est servis furent redistillés en colonne. Le spectromètre employé était un modèle de V 4300 avec le 12'' aimant et le stabilisateur du champ correspondant (de fabrication Varian Associates).

Dans cette étude, les auteurs ont cherché à appliquer le modèle de l'électron libre [12] sur le biphényle et sur l'o-diphénylbenzène. Il semble qu'on puisse obtenir des informations stéréochimiques par ces études. Le modèle de l'électron libre fut employé avec succès pour expliquer des shifts chimiques dans les spectres NMR, aussi bien pour les protons dans le plan de cycles aromatiques condensés [13, 14] que pour les hydrogènes aliphatiques liés en chaînes aux systèmes aromatiques [14] et pour l'explication de certains effets anormaux des solvants [15].

On obtient pour le biphényle, à haute résolution et à une fréquence de résonance de 40 Mc/s un spectre de multiplets compliqué d'une largeur d'environ 6 c/s. On obtient le même spectre du biphényle à l'état fondu que de la solution dans le tétrachlorure de carbone (9 mol %) <sup>1</sup>.

De l'o-diphénylbenzène, on obtient à 40 Mc/s un spectre étonnamment simple (figure 1), qui consiste en 2 pics étroits avec un rapport d'intensité

---

<sup>1</sup> Tout récemment on a rapporté [16] que la résonance du biphényle ne consiste qu'en une ligne étroite. Étant donné que nous ne savons pas la largeur de raie que l'auteur cité a obtenue, il n'est pas certain qu'un tel résultat contredise les nôtres.

de 4:10 ( $0.40 \pm 0.01$ ) et avec une distance de  $0,21 \pm 0.01$  p.p.m. Etant donné que le couplage spin-spin entre 2 protons en position ortho dans de différents cycles de benzène substitués est de même grandeur [17] que le shift observé (8 c/s à 40 Mc/s), nous devons alors partir du fait que les deux pics proviennent des protons dans des cycles différents.

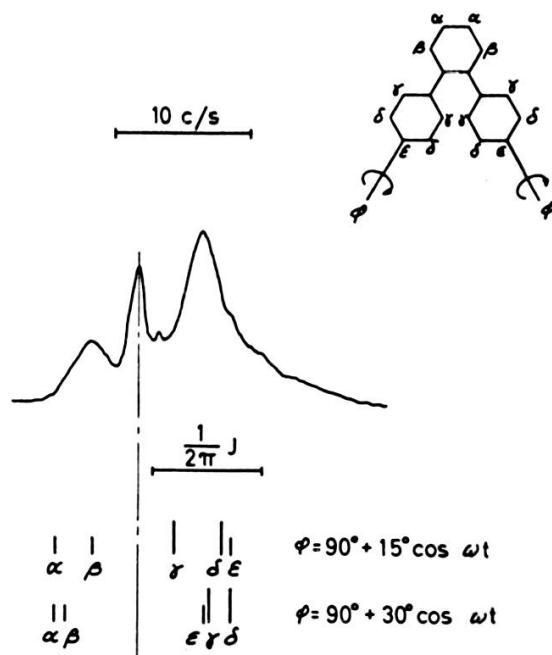


Fig. 1.

Le spectre de l'o-diphénylbenzène.

La courbe trouvée provient d'un mélange d'o-diphénylbenzène, de benzène et de cyclohexane. Le pic du milieu est du benzène. La résonance du cyclohexane n'apparaît pas dans la figure. Les spectres calculés ne contiennent que des shifts chimiques. Les couplages spin-spin (dont la grandeur est dessinée pour les protons ortho) augmentent le nombre de lignes dans les deux groupes, pendant que les intensités se concentrent autour des centres de gravité des groupes de lignes respectifs.

Les résonances de la substance à l'état fondu (de  $80^\circ\text{C}$  environ) des solutions dans le tétrachlorure de carbone (6.5 mol %), des solutions dans le cyclohexane (20 mol %) mélangées avec 15 mol % benzène et des solutions concentrées dans le benzène donnent toutes — exception faite de la largeur de raie — le même spectre.

Au cours des calculs des shifts nous avons, de même que Pöple et al. [12, 13], remplacé le champ provenant du courant des électrons  $\pi$  par un dipôle équivalent placé au centre du cycle phényle. Sur un point à la distance  $r$  de ce dipôle dont l'axe coïncide avec l'axe du cercle qui forme un

angle  $\theta$  avec la ligne allant du dipôle au point, nous obtenons alors de ce dipôle un shift  $\delta$  (défini comme  $\delta = 10^6 \frac{H_0 - H_r}{H_0}$  ou  $H_0$  est le champ de la résonance non déviée,  $H_r$  le champ de la résonance ayant subi le shift).

$$\delta = - \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{ne^2 a^2}{12 mr^3} (3 \cos^2 \theta - 1) \cdot 10^6 .$$

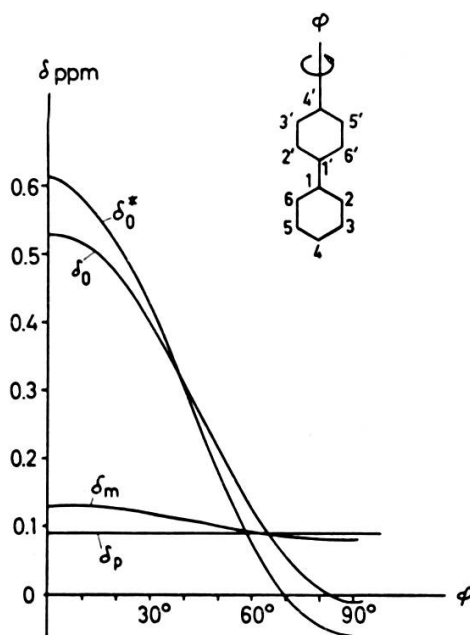


Fig. 2.

Les shifts calculés — relatifs au benzène — pour le biphenyle.

Ici  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ ,  $n$  désigne le nombre des électrons  $\pi$  du cycle, c'est-à-dire 6,  $m$  est la masse d'un électron,  $e$  sa charge et  $a$  est le demi-diamètre du cercle. (Nous nous sommes servis des unités MKSA.) Les distances interatomiques que nous avons employées pour le calcul étaient de C — C dans le cycle: 1,42 Å, C-C entre les cycles: 1,48 Å C-H: 1,10 Å [2]. Ces distances varient un peu d'un auteur à l'autre [10] mais la différence des résultats est infime et n'influe pas beaucoup sur nos calculs.

La figure 2 indique les shifts relatifs au benzène pour les différents protons du biphenyle, comme la fonction de l'angle ( $\varphi$ ) entre les plans des cycles. La courbe marquée d'une étoile est calculée d'après Waugh et Fessenden [14], quoique d'une manière un peu plus détaillée.

Pour l'o-diphénylbenzène, on a étudié deux cas: I, les vecteurs de rotation pour les cycles extérieurs ont des composantes de même grandeur et

de même signe le long de la bissectrice des axes de rotation, et dans le cas II elles sont de signe opposé. Il faut penser les cycles extérieurs comme étant retournés autour de leurs liaisons avec le cycle du milieu (voir fig. 1).

Un assez bon accord entre les shifts calculés et le spectre observé peut s'obtenir pour l'o-diphénylbenzène si l'on suppose que les cycles extérieurs sont perpendiculaires au plan du cycle du milieu. Les shifts calculés dans la figure 1 furent obtenus en supposant que les cycles extérieurs oscillent autour de cette configuration avec la phase selon I et avec les amplitudes de  $15^\circ$  et de  $30^\circ$ . Pour l'oscillation avec des angles de plus de  $30^\circ$ , l'accord détériore rapidement. Pourtant il s'améliore probablement à nouveau avec des amplitudes très grandes ( $> 75^\circ$ ). Pour de si grandes amplitudes, les approximations que nous avons faites seraient peu justes. En plus, des amplitudes aussi grandes sont peu probables pour des raisons stériques. La distance entre les protons 6 et 2'' est pour  $\varphi = 10^\circ$  seulement  $0,7 \text{ \AA}$ .

Pour l'oscillation avec la phase selon II, la détérioration de l'accord est monotone suivant l'amplitude croissante et pour les amplitudes d'au-delà de  $10^\circ$  l'accord devient insuffisant.

On ne peut pas non plus obtenir un accord si l'on suppose la moyenne de  $\varphi$  déviant de  $90^\circ$  par plus de  $10^\circ$ .

Pour le biphényle, on ne peut pas réaliser une comparaison avec les expériences parce que le spectre est trop compliqué. Il convient ici de mentionner que dans le m-diphénylbenzène le proton qui se trouve entre les cycles extérieurs devrait donner lieu à une résonance bien séparée du reste du spectre si la molécule était plane. On n'a pas encore pu observer une telle résonance.

Nous sommes amenés à conclure que le spectre de la résonance des protons complète les résultats antérieurs pour l'o-diphénylbenzène. Les cycles extérieurs sont perpendiculaires au cycle du milieu non seulement sous forme gazeuse mais aussi à l'état fondu et en solution. Pour le m-diphénylbenzène cette étude donne un nouvel appui aux résultats antérieurs plausibles que la molécule ne soit pas plane. En ce qui concerne les conditions de l'espace dans le liquide par une température de  $80^\circ\text{C}$ , cette étude ne donne pas de résultats nouveaux décisifs.

Cette étude fut partiellement financée par AB Atomenergi, Stockholm, Suède, et par le Conseil de Recherches techniques de l'Etat de Suède.

## BIBLIOGRAPHIE

1. DHAR, J., *Ind. J. Phys.*, 7, 43 (1932).
  2. PICKETT, L. W., *Proc. Roy. Soc., A* 142, 383 (1933).
  3. MERKEL, E. et C. WIEGAND, *Z. Naturforsch.*, 3 b, 93 (1948).  
DALE, J., *Acta Chem. Scand.*, 11, 650 (1957).
  4. HIDALGO, A. et J. BELLANTO, *Anales Real Soc. Espan. Fiz. y Quim. Madrid*,  
51 B, 227 (1955).  
DALE, J., *Acta Chem. Scand.*, 11, 640 (1957).  
STEWART, J. E. et M. HELLMAN, *J. Res. Natl. Bur. Standards*, 60, 125 (1958).
  5. MERKEL et WIEGAND, *loc. cit.*  
DALE, *loc. cit.*
  6. BASTIANSEN, O., *Acta Chem. Scand.*, 3, 408 (1949).
  7. ADRIAN, F. J., *J. Chem. Phys.*, 28, 608 (1958).
  8. CLEWS, C. J. et K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc., A* 161, 493 (1937).
  9. LONSDALE, K., *Z. Krist.*, 97, 91 (1937).
  10. KARLE, J. L. et L. O. BROCKWAY, *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1974 (1944).
  11. ANDREWS, J. N. et A. R. UBBELOHDE, *Proc. Roy. Soc., A* 228, 435 (1955).
  12. POPLE, J. A., *J. Chem. Phys.*, 24, 1111 (1956).
  13. BERNSTEIN, H. J., W. G. SCHNEIDER et J. A. POPLE, *Proc. Roy. Soc., A* 236,  
515 (1956).
  14. WAUGH, J. S. et R. W. FESSENDEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 846 (1957).
  15. REEVES, L. W. et W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 35, 251 (1957).
  16. BROWNSTEIN, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 2300 (1958).
  17. GUTOWSKY, H. S., C. H. HOLM, A. SAIKA et G. WILLIAMS, *J. Am. Chem.*  
*Soc.*, 79, 4596 (1957).  
BERNSTEIN, H. J., J. A. POPLE et W. G. SCHNEIDER, *Can. J. Chem.*, 35, 65  
et *ibid.*, 35, 1060 (1957).
-