

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

Autor(en): **Brailon, B. / Romanet, R.**

Objektyp: **Article**

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

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

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

PDF erstellt am: **30.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-739127>

## **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.

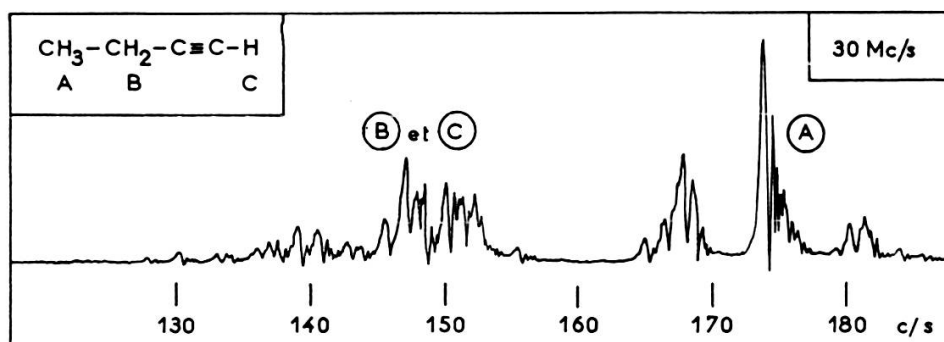
# Spectre de résonance magnétique nucléaire haute-résolution du butyne-1

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  $\alpha$ -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,  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ , possède trois groupes de protons équivalents: groupe de  $\text{CH}_3$  (A), groupe de  $\text{CH}_2$  (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:

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

$\vec{I}_A, \vec{I}_B, \vec{I}_C$  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,

$\nu_A, \nu_B, \nu_C$  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  $\varphi_1$  et  $\varphi_2$  est [3]:

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

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  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_C$ ,  $J_{AB}$  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  $\nu_A$ ,  $\nu_B$ ,  $\nu_C$ ,  $J_{AB}$  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	} Moyenne [1]: $\delta = 4,2$ ppm
Phényl-acétylène [1] . . . . .	$\delta = 4,3$ 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  $\tau$  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]:

$$\tau \gg \frac{1}{2\pi\delta\nu}$$

$\delta\nu$ , 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).
-