

**Zeitschrift:** Archives des sciences [1948-1980]  
**Band:** 13 (1960)  
**Heft:** 9: Colloque Ampère

**Artikel:** 1. Quelques recherches par R.M.N. (haute résolution) sur les interactions intra et intermoléculaires. 2., Dérivés de la pyridine : complexation avec des sels paramagnétiques de l'éthanol et de la pyridine

**Autor:** Freymann, Marie / Freymann, René / Geissner-Prettre, C.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-738624>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **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. [Voir Informations légales.](#)

### **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. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 19.11.2024

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

**1. Quelques recherches par R.M.N. (haute résolution) sur les interactions intra et intermoléculaires;**  
**2. Dérivés de la pyridine; complexation avec des sels paramagnétiques de l'éthanol et de la pyridine**

par M<sup>me</sup> Marie FREYMANN, M. René FREYMANN  
et M<sup>me</sup> C. GEISSNER-PRETTRE

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Sorbonne, Paris

---

L'étude, des composés organiques par R.M.N. haute résolution, s'oriente, depuis quelques années, dans deux voies distinctes: I) L'étude des effets d'écran *intramoléculaires* des composés à l'état pur, recherche des raies caractéristiques des diverses fonctions chimiques (tables de constantes; essais de systématique). Cette orientation vise d'une part les applications analytiques de la R.M.N. à la Chimie, d'autre part l'étude des atmosphères électroniques au voisinage des divers groupements et ses relations avec la Chimie théorique. II) L'étude des actions *intermoléculaires* qui intéressent le physicochimiste: Influence de divers types de solvants (neutres, oxygénés, azotés, cycliques non saturés) sur les raies caractéristiques de CH, OH, NH, ... Nous rapprocherons de ce groupe de recherches l'étude des réactions chimiques.

Nous nous proposons de résumer ici l'ensemble des recherches effectuées en 1959-1960, au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne dans ces deux directions. Nous examinerons en même temps, avec plus de détails, les travaux poursuivis d'une part sur les composés azotés, d'autre part sur l'action intermoléculaire de sels paramagnétiques.

Nos mesures ont été effectuées sur des liquides ou solutions à l'aide du spectrographe haute résolution Trub-Tauber 25 MHz (repère interne cyclohexane; bandes latérales).

## I. EFFETS INTRAMOLÉCULAIRES.

### 1. *Recueil de constantes et essais de systématique.*

Nous voudrions souligner ici que l'établissement d'un recueil de constantes de R.M.N. étendant ceux de Chamberlain, Tiers..., ainsi que le

développement de la systématique proposée par Primas demanderait un travail de coordination: Nous suggérons que le Groupement A.M.P.E.R.E. entreprenne la tâche de rassembler les données expérimentales des divers chercheurs dans ce domaine et contribue à l'édition d'un recueil d'ensemble (peut-être sous forme de fiches) qui serait précieux pour le chimiste.

En vue de ce travail, il serait souhaitable et *urgent que tous les chercheurs apportent leurs données sous une forme identique*. Il conviendrait de choisir pour le repère tétraméthylsilane entre les valeurs 0 ou 7,266 ou 10; *nous prendrons ici 0*.

## 2. Contribution à l'étude de divers composés organiques purs.

La contribution du Laboratoire de Spectroscopie hertzienne se rapporte à une centaine de composés (les résultats obtenus sont à la disposition des chercheurs qui en feront la demande):

M<sup>me</sup> M. et R. Freymann et coll.: Dérivés de la pyridine [3]. — M<sup>me</sup> Geissner-Prettre: Isomères céto-énol [1, 4]. — M<sup>lle</sup> Maryvonne Martin et coll.[6]: Alcools et phénols; éthanol, aldéhydes et acides chlorés. Cétones, aldéhydes, éthers, esters éthyléniques. — G. Mavel et coll. [7]: Alcools; polyalcools; amines. — Z. Pajak [8]: Dérivés halogénés du méthane et de l'éthane.

## 3. Etude de dérivés de la pyridine.

M<sup>me</sup> M. Freymann, R. Freymann, D. Libermann [3] ont étudié divers dérivés de la pyridine, à l'état liquide ou en solution dans l'éthanol ou le diméthylsulfoxyde. Le tableau I rassemble les résultats obtenus, en précisant (selon la convention ci-dessus: *repère 0*) la position du centre des raies caractéristiques des protons en  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  par rapport à N; le détail de la structure due à l'effet J n'a pas été donné mais le nombre de composantes J observées est précisé entre parenthèses. On trouvera par ailleurs [3] des données complémentaires.

Ces résultats confirment que les raies des protons présentent des déplacements croissants vers les champs faibles dans l'ordre  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\alpha$ : l'influence de l'atmosphère électronique de l'azote est bien maximale en  $\alpha$  et minimale en  $\beta$ .

D'autre part, le tableau I confirme, pour la pyridine, ce qui avait été signalé pour les dérivés du benzène, tant en R.M.N. [5] qu'en absorption dans le proche infrarouge [2]: *Déplacement lié aux effets inductif et mésomère*

des groupements substitués. C'est ainsi que  $NH_2$  ou  $CH_3$  produisent un déplacement vers les champs élevés, par rapport à la pyridine; par contre  $CONH_2$ ,  $CSNH_2$ ,  $CN$ ,  $CHO$ , et surtout  $NO_2$  produisent un déplacement vers les champs faibles, déplacement qui croît avec « l'électronégativité » du groupement substitué.

TABLEAU I.

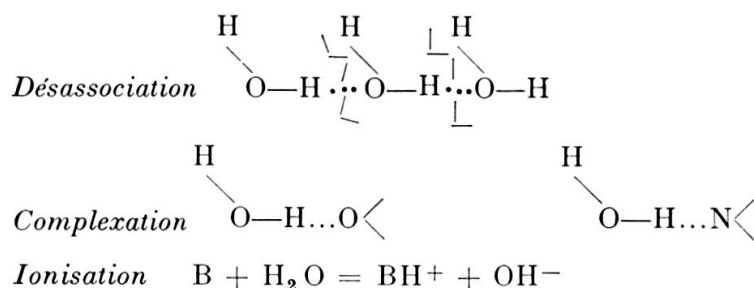
	$\beta$	$\gamma$	$\alpha$
2 ( $NH_2$ ) Py . . . . .	6,68 (10)	7,45 (10)	8,10 (4)
$\alpha\alpha'$ dipyridyle . . . . .	7,02 (11)	7,74 (8)	8,46 (10)
2 ( $CH_3$ ) Py . . . . .	6,95 (10)	7,60 (8)	8,53 (4)
3 ( $CH_3$ ) Py . . . . .	? (6)	? (6)	8,54 (4)
4 ( $CH_3$ ) Py . . . . .	7,08 (4)	—	8,56 (4)
2 aminotriazine . . . . .	—	—	8,72 (4)
Quinoléine . . . . .	7,18 $\pm$ 0,1	7,64 $\pm$ 0,1	9,14 (4)
Nicotine . . . . .	7,20 (9)	7,82 (8)	8,60 (8)
Pyridine . . . . .	7,32 $\pm$ 0,1 (14?)	7,70 $\pm$ 0,1 (8)	8,84 (5)
2 ( $C_7H_{15}$ ) 4 ( $CONH_2$ ) Py . . . . .	7,54 (4)	—	8,60 (4)
2 ( $C_2H_5$ ) 4 ( $CSNH_2$ ) Py . . . . .	7,56 (4)	—	8,64 (4)
2 ( $C_2H_5$ ) 4 ( $CN$ ) Py . . . . .	7,63 (4)	—	8,92 (4)
2 ( $CN$ ) Py . . . . .	7,70 (9)	8,42 (8)	8,92 (4)
3 ( $CN$ ) Py . . . . .	?	?	8,92 (4)
4 ( $CN$ ) Py . . . . .	7,74 (4)	—	8,82 (4)
4 ( $CH=CHCOOCH_3$ ) Py . . . . .	7,73 (4)	—	8,74 (4)
2 ( $CH_3$ ) 4 ( $COOC_2H_5$ ) 5 ( $CN$ ) Py . . . . .	7,89 (1)	—	9,00 (1)
4 ( $CHO$ ) Py . . . . .	7,93 (4)	—	9,08 (4)
2 ( $CH_3$ ) 4 ( $NO_2$ ) 5 ( $C_2H_5$ ) Py . . . . .	8,24 (1)	—	8,44 (1)

## II. EFFETS INTERMOLECULAIRES.

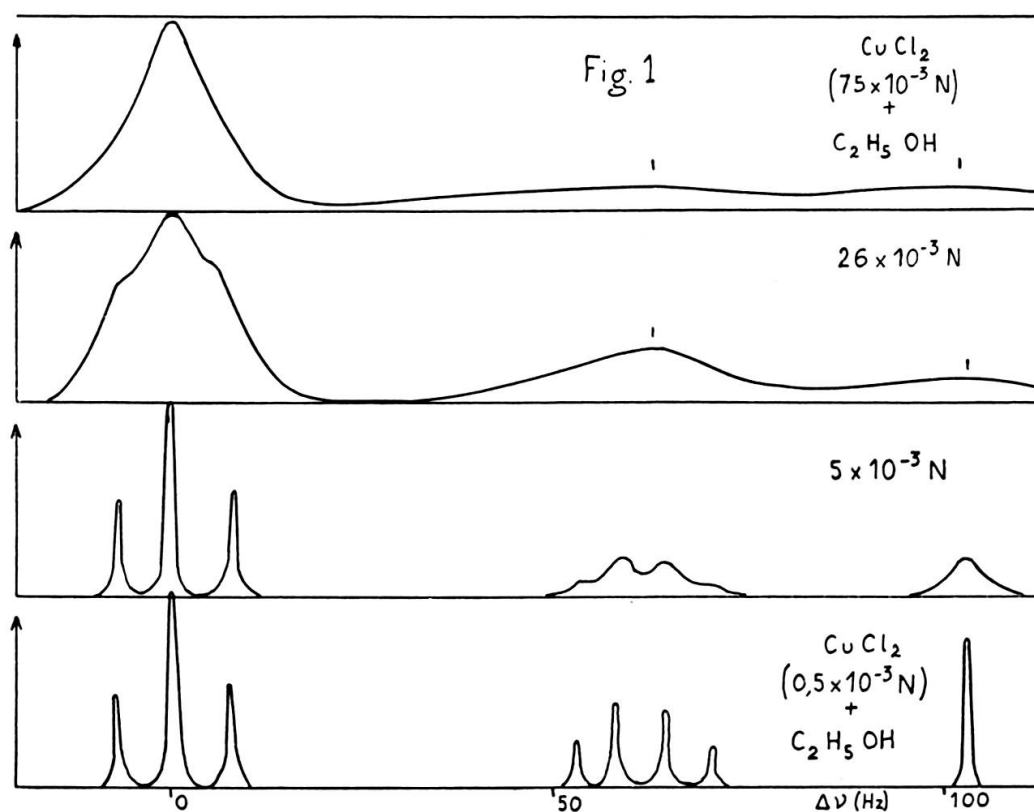
Nous avons résumé dans le tableau II l'orientation des recherches sur les liaisons intermoléculaires poursuivies par M<sup>me</sup> Geissner-Prettre [4], M. G. Mavel [7] en collaboration avec M<sup>lle</sup> Gabrielle Martin, M<sup>lle</sup> Maryvonne Martin [6] en collaboration avec M. Cantacuzene, M<sup>lles</sup> J. Gassier et Y. Lhermite, M. Z. Pajak en collaboration avec M. F. Pellan (voir Communications n<sup>os</sup> 302, 301, 303).

Nous rappellerons auparavant que G. Mavel [7] a montré que l'on pouvait interpréter les résultats obtenus pour les mélanges eau + solvant organique en admettant la superposition de trois phénomènes (interprétation

qui reste valable pour les autres mélanges indiqués dans le tableau II):



Un quatrième effet intermoléculaire a été examiné par M. Pajak, développant les travaux de Schneider et coll. [9]: *L'effet  $\pi$*  lié à la circulation des électrons  $\pi$  autour du cycle du benzène ou, comme il l'a montré, des diènes hétérocycliques.



Nous examinerons enfin un cinquième effet intermoléculaire: *L'effet paramagnétique intermoléculaire*, élargissement et déplacement des raies de R.M.N. de protons de l'éthanol ou de la pyridine, par interaction de traces de sels paramagnétiques.

## 1. Résumé des divers travaux sur les liaisons intermoléculaires.

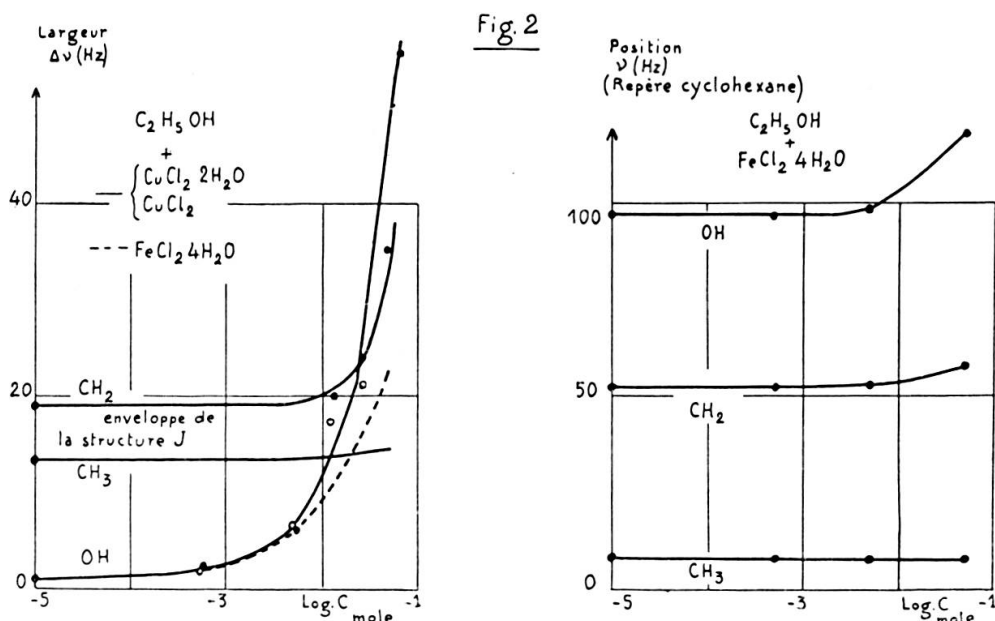
TABLEAU II.

Solvant solute	Solvants « neutres » CCl <sub>4</sub> ou C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (ou CHCl <sub>3</sub> )	Solvants oxygénés	Solvants azotés	Benzène ou diènes cycliques
CHCl <sub>3</sub>	301; 303 <i>Désassociation</i> (CHCl <sub>3</sub> pur a une faible auto- association) Cl <sub>3</sub> CH ... Cl <sub>3</sub> CH	301 <i>Complexation</i> avec éthanol et éthanol chlorés; avec alcools non saturés; avec alcools Cl, C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> . Cl <sub>3</sub> CH ... O— <sup>R</sup> H	301 <i>Complexation</i> avec pyridine et dérivés; avec N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ; CH <sub>3</sub> CN Calcul de K Cl <sub>3</sub> CH ... N <=	303 <i>Effet π</i> sur CHX <sub>3</sub> ; CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub> ; CH <sub>3</sub> I; CHX <sub>2</sub> CHX <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> XCH <sub>2</sub> X; C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> X de: C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ; C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> Thiophène; pyr- role Furane
302 H <sub>2</sub> O		<i>Désassociation</i> par <i>complexation</i> : Dioxane éther; tétrahy- drofurane; acé- tone; (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO Phénomène d'é- change entre H <sub>2</sub> O et 25 al- cools ou polyols	<i>Désassociation</i> + <i>Complexation</i> (prédominante) + <i>Ionisation</i> Pyridine et déri- vés; CH <sub>3</sub> CN; N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Néthylpipéridine Triple échange Relation avec pK <sub>b</sub>	
302 CH <sub>3</sub> COOH	<i>Désassociation</i> ; avec CHCl <sub>3</sub> et CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> <i>désas-</i> <i>sociation</i> + <i>com-</i> <i>plexation</i>	<i>Désassociation</i> « accélérée » par <i>complexation</i> . Dioxane, nitro- méthane	<i>Complexation</i> + + <i>Désassocia-</i> <i>tion</i> + <i>Ionisa-</i> <i>tion</i> Pyridine; DMA, DEA	
302 NO <sub>3</sub> H	<i>Désassociation</i> par CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<i>Complexation</i> prédominante Dioxane; nitro- méthane		
301 Ethanol Éthanol chlorés Alcools non saturés ROH	<i>Désassociation</i> Influence Cl, = ou ≡ sur l'au- toassociation Avec CHCl <sub>3</sub> : <i>Dés-</i> <i>association</i> + <i>Complexation</i>	<i>Désassociation</i> prédominante + <i>Complexa-</i> <i>tion</i> ; influence de Cl, = ou ≡ Dioxane ou T.H.F. Phénomène échange éth- anol + phénols	<i>Complexation</i> prédominante + <i>Ionisation</i> Influence Cl, = ou ≡ N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ; pyridine	
(C.G.P.) HCONH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ClNH <sub>2</sub>	Anilines faible autoassociation (CCl <sub>4</sub> ; CHCl <sub>3</sub> )	<i>Complexation</i> aniline avec acé- tone; acétylacé- tate éthylique; (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO	<i>Complexation</i> aniline avec py- ridine	<i>Effet π</i> pyrrole sur HCONH <sub>2</sub> <i>Effet π</i> benzène sur NH anilines
(C.G.P.) Isoémrie céto- énol	Céto → Enol par CCl <sub>4</sub>		Action pipéridine sur CH « acide »	

## 2. Liaisons intermoléculaires d'amines aromatiques ou d'amides \*.

M<sup>me</sup> Geissner-Prettre — outre l'examen de l'isomérisie céto-énol [1, 4] — a abordé, pour la raie caractéristique de  $NH$ , des recherches analogues à celles effectuées jusqu'alors sur  $CH$  ou  $OH$ :

— L'examen de solutions d'aniline dans  $CCl_4$  ou  $CHCl_3$  montre — en accord avec les données de l'infrarouge — que *l'autoassociation de l'aniline est faible*: Aniline pure  $\delta = 6,42$ ; dilution infinie  $\delta = 6,60$  p.p.m.



- Le phénomène de complexation (qui crée un déplacement de la raie  $NH$  vers les champs faibles) a été observé pour des solvants oxygénés (acétone; acétylacétate d'éthyle; diméthylsulfoxyde) ou azotés (pyridine). Contrairement au cas de l'eau [7], le diméthylsulfoxyde produit une complexation plus forte que l'acétone.
- L'existence d'un *effet  $\pi$*  sur la raie  $NH$  de  $C_6H_5NH_2$  ou de  $C_6H_4ClNH_2$  méta (dans le benzène) semble confirmée: déplacement vers les champs élevés supérieur à celui qui résulte de la désassociation.
- Dans le même ordre d'idées, un effet  $\pi$  sur la raie  $CH$  de  $HCONH_2$  a été observé dans les mélanges  $HCONH_2 +$  pyrrole, résultat analogue à celui obtenu par Pajak pour les mélanges  $CHCl_3 +$  pyrrole.

\* Un exposé détaillé de ces résultats sera publié ultérieurement.

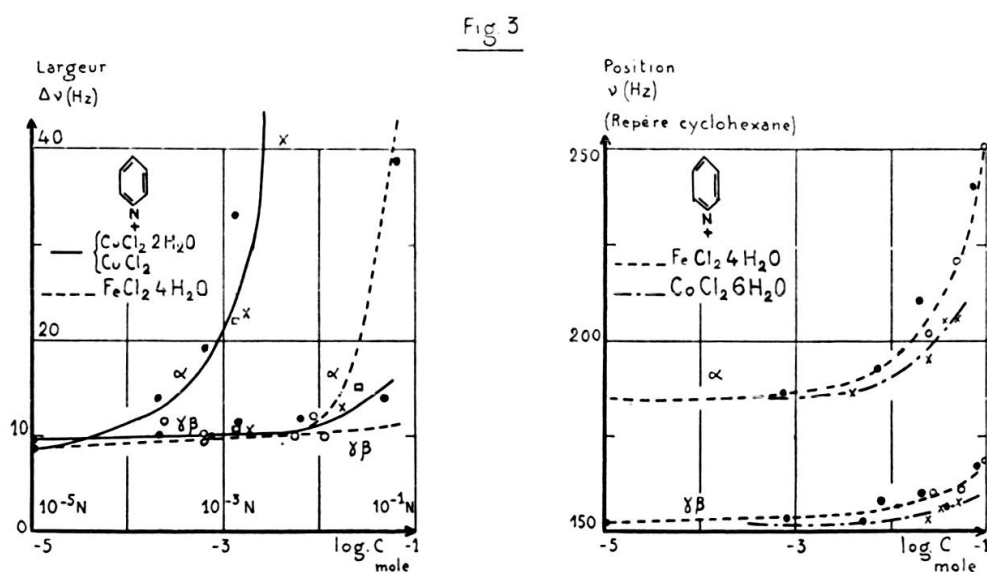
### 3. Effet de sels paramagnétiques sur la R.M.N. de l'éthanol et de la pyridine.

M<sup>me</sup> M. et R. Freymann avaient signalé [3] l'existence d'un élargissement sélectif (maximum en  $\alpha$ ) des raies des protons en  $\alpha$  ou  $\gamma\beta$  de la pyridine, par introduction de traces de chlorure cuivrique.

Cette étude a été reprise quantitativement [3] pour  $\text{Cu Cl}_2$ ,  $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , chlorures ferrique et chromique\*\* dans la pyridine, la 2 picoline et l'éthanol. Deux effets ont été mis en évidence: *Élargissement* des raies (diminution du temps de relaxation). *Déplacement* des raies (modification de l'effet d'écran).

La figure 1 montre qualitativement l'effet d'élargissement pour les mélanges éthanol +  $\text{Cu Cl}_2$ : Maximum pour  $\text{OH}$ , plus faible pour  $\text{CH}_2$ , très faible pour  $\text{CH}_3$ .

La figure 2, relative à l'éthanol, précise quantitativement, d'une part les variations de largeur des raies, d'autre part les déplacements des raies de  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  et  $\text{OH}$  en fonction de la concentration (en moles) de  $\text{Cu Cl}_2$ ,  $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Fe Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dans  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .



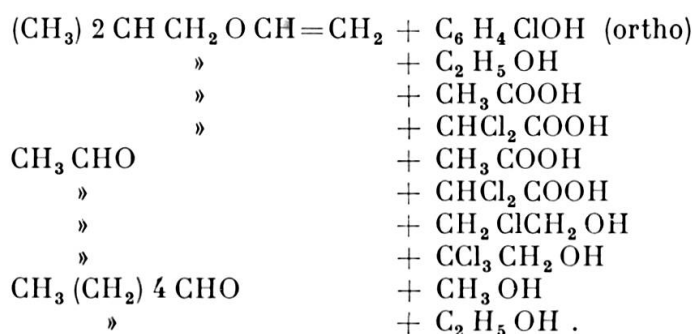
La figure 3, relative à la pyridine, complète quantitativement les résultats antérieurs.

\*\*  $\text{AlCl}_3$ , iode, acétate ou nitrate d'uranyle n'ont pas montré d'effet appréciable.



4. *Essai d'application de la R.M.N. à l'étude de quelques réactions chimiques.*

M<sup>lle</sup> Maryvonne Martin (résultats à paraître, Thèse, Paris 1961) a étudié, en fonction du temps, quelques réactions d'addition:



Ce travail constitue un premier pas vers l'application de la R.M.N. à la cinétique chimique.

1. BALTA CALLEJA, F. J., *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1959, 249, 1102.
2. FREYMAN, R., *Annales Phys.*, 1933, 20, 298.  
FREYMAN, M<sup>me</sup> M., *Annales Chimie*, 1939, 11, 35.
3. FREYMAN, M<sup>me</sup> M. et R., *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1959, 248, 677.  
FREYMAN, M<sup>me</sup> M., R. M<sup>me</sup> M. KOECHLIN, M<sup>lle</sup> M. MARTIN, G. MAVEL,  
*Archives Sc. Genève*, 1959, 12 207 (Colloque Ampère, Londres).  
FREYMAN, M<sup>me</sup> M. et R et D. LIBERMANN, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1960,  
250, 2185.  
FREYMAN, M<sup>me</sup> M. et R., *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1960, 250, 3638.
4. GEISSNER-PRETTRE, M<sup>me</sup> C., *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1960, 250, 2547.
5. KOECHLIN, M<sup>me</sup> M. et A. LE ROY, *Journ. Chimie Phys.*, 1959, 56, 850.
6. MARTIN, M<sup>lle</sup> M. et G. MARTIN, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1959, 249, 884.  
MARTIN, M<sup>lle</sup> M. et J. CANTACUZÈNE, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1959, 249, 1216.  
CANTACUZÈNE, J., M<sup>lles</sup> J. GASSIER, Y. LHERMITE et M. MARTIN, *Comptes  
rendus Ac. Sc.*, 1960, 250, 1474.
7. MAVEL, G., Thèse, Paris 1960 (à paraître 1961).  
MAVEL, G., *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1959, 249, 1753; 1960, 250, 1477; 1960,  
250, 3473.  
MAVEL, G., *Journ. Phys.*, 1960, 21, 37.  
MAVEL, G. et M<sup>lle</sup> M. MARTIN, *Journ. Chimie physique*, 1960, 57, 445.
8. PAJAK, Z., *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1959, 249, 1211.  
PAJAK, Z. et F. PELLAN, à paraître *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1960.
9. POPLE, SCHNEIDER, BERNSTEIN, *High Resolution N.M.R.* Mc Graw Hill.