

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

Artikel: Effet intermoléculaire des composés aromatiques et hétérocycliques
Autor: Pajak, Zdzislaw
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738627>

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: 15.10.2024

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

Effet π intermoléculaire des composés aromatiques et hétérocycliques

par M. Zdzislaw PAJAK *

Laboratoire de spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris

L'anisotropie diamagnétique d'une molécule soumise au champ magnétique, entraîne la création d'un champ magnétique secondaire qui modifiquement la constante d'écran σ du proton. Cet effet d'écran, agissant à grande distance, influence les protons de la molécule elle-même (effet *intramoléculaire*) ainsi que les protons liés à la molécule considérée par complexes moléculaires (effet *intermoléculaire*). Un centre d'anisotropie diamagnétique peut être créé dans une molécule par les électrons π . L'effet d'écran qui en résulte sera désigné par « effet π » (ou effet de cycle) en ne considérant ici que l'effet π intermoléculaire produit par les composés cycliques avec système de doubles liaisons conjuguées.

Nous avons étudié par résonance magnétique nucléaire deux aspects du problème de la complexation d'un accepteur avec un donneur π :

- l'influence d'un donneur π (le benzène) sur divers accepteurs pouvant former un complexe.
- le comportement de composés aromatiques ou surtout hétérocycliques comme donneur π .

1. COMPLEXES π DU BENZÈNE

A. *Effet du benzène sur l'accepteur.*

Le complexe chloroforme-benzène étudié en RMN (1) est un exemple simple d'effet π intermoléculaire, qui s'interprète bien par l'anisotropie diamagnétique [2], [3], [4].

Nous avons montré qu'il existe également un effet π pour une série d'autres accepteurs, notamment pour les dérivés halogénés du méthane et de l'éthane dont on trouvera la formule sur la figure 1. Au fur et à mesure de

* Adresse permanente: Instytut Fizyki PAN, Poznan, Pologne.

la dilution de ces accepteurs dans le benzène on observe nettement le déplacement des raies de leurs protons vers les champs croissants. Ces déplacements étant supérieurs à ce que l'on pourrait attendre de l'effet de la désassociation de l'accepteur, ils proviennent donc d'une augmentation

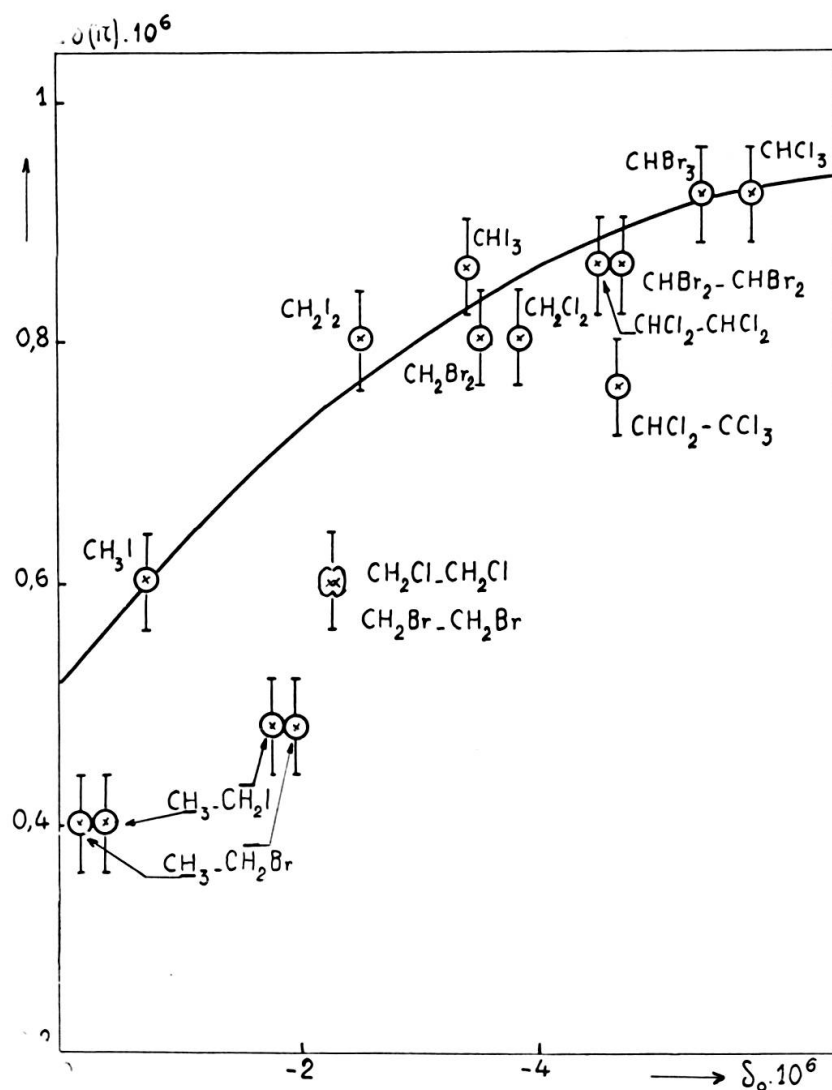


Fig. 1.

Effet π intermoléculaire de dérivés halogénés du méthane et de l'éthane.

de la constante d'écran σ des protons formant une liaison $\pi \dots \text{H} - \text{C}$ avec les électrons π du cycle benzénique.

La figure 1 représente l'effet π considéré, c'est-à-dire la valeur $\Delta\delta(\pi) = \delta_\infty - \delta_0$ (δ_0 déplacement chimique d'un accepteur pur, δ_∞ déplacement correspondant à la dilution infinie dans le benzène) en fonction de la position

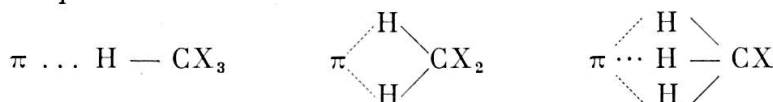
de la raie de l'accepteur δ_o . Les valeurs $\Delta \delta (\pi)$ sont corrigées de la désassociation de l'accepteur**. On voit qu'il existe *une corrélation entre l'effet π et le déplacement chimique des protons d'un accepteur*. En comparant le chloroforme aux autres dérivés halogénés du méthane on constate la diminution de la valeur de $\Delta \delta (\pi)$ avec le déplacement de la raie de l'accepteur vers les champs croissants. La même dépendance s'observe pour les dérivés halogénés de l'éthane, mais les valeurs $\Delta \delta (\pi)$ sont sensiblement diminuées (sauf pour le 1, 1, 2, 2-tétrachloro- ou -tétrabromoéthane) par rapport aux valeurs qui correspondraient à la position de la raie de l'accepteur.

Nous avons pu interpréter ces résultats en tenant compte de deux facteurs déterminant en première approximation, la valeur de $\Delta \delta (\pi)$:

- l'acidité du proton formant la liaison $\pi \dots \text{H} - \text{C}$,
- la structure de la molécule de l'accepteur.

L'acidité du proton est directement liée à la densité électronique autour de celui-ci, donc à l'effet d'écran, qui définit le déplacement chimique δ_o . Aussi pouvons nous considérer la valeur de δ_o comme une mesure de l'acidité du proton. L'acidité croissante du proton entraînant une augmentation de la force de la liaison $\pi \dots \text{H} - \text{C}$ elle doit diminuer la distance entre le proton et le cycle benzénique. Si l'accepteur, dans le complexe, est placé au-dessus ou au-dessous du cycle, il doit donc subir un effet d'écran de plus en plus grand. En effet, on observe une *augmentation de l'effet π dans l'ordre $\text{CH}_3 \text{X} \rightarrow \text{CH}_2 \text{X}_2 \rightarrow \text{CHX}_3$* avec l'acidité croissante du proton (δ_o , repéré par rapport au cyclohexane, diminue).

La structure de la molécule de l'accepteur détermine également la position du proton dans le complexe π , donc la valeur de la constante d'écran σ , lorsque le champ créé par la molécule de benzène n'est pas homogène. En passant des dérivés CHX_3 à $\text{CH}_2 \text{X}_2$ et $\text{CH}_3 \text{X}$ la situation dans l'espace devient plus compliquée parce que l'on peut envisager l'existence des liaisons multiples:



Ceci doit modifier l'effet de l'acidité sur la constante d'écran σ à cause des variations du champ induit du benzène dans le plan parallèle au cycle. La diminution observée pour l'effet π dans la série $\text{CHX}_3 \rightarrow \text{CH}_2 \text{X}_2 \rightarrow \text{CH}_3 \text{X}$ doit

** Les mesures sont effectuées à 25 MHz (Trüb-Täuber) en utilisant la technique des bandes latérales, avec le cyclohexane comme repère interne.

donc vraisemblablement être également influencée par le facteur stérique. Nous admettons que *le facteur stérique devient plus important pour les dérivés halogénés de l'éthane* en diminuant sensiblement les valeurs $\Delta \delta (\pi)$. Remarquons toutefois que pour les 1, 1, 2, 2-tétrahalogénodérivés de l'éthane la valeur $\Delta \delta (\pi)$ est comparable à celles obtenues pour les dérivés du méthane. Ce fait semble pouvoir être expliqué par la rotation gênée dans cette molécule et la possibilité d'une complexation triple dans laquelle deux molécules du benzène seraient liées simultanément à la molécule considérée.

B. Effet de l'accepteur sur le benzène.

Signalons ici que s'il y a influence du benzène sur un accepteur il existe également l'interaction inverse qui se manifeste par un faible déplacement de la raie du benzène vers les champs décroissants au fur et à mesure de la dilution dans l'accepteur. Pour les accepteurs étudiés cet effet est $\Delta \delta = -0,12 \cdot 10^{-6}$ environ. Il paraît raisonnable d'admettre qu'il est dû à la *disparition de l'effet π intermoléculaire des molécules de benzène entre elles*.

Remarque.

En liaison avec l'autoassociation d'un accepteur nous avons étudié également le problème de l'interaction entre les différents accepteurs. Une série de mesures effectuées pour des solutions de chloroforme dans les dérivés halogénés du méthane et de l'éthane a montré *l'existence de la complexation $C - H \dots X$ du proton de $CHCl_3$ avec les halogènes*. Cet effet atteint pour $C_2 H_5 I$ ou $C_2 H_5 Br$ la valeur $\Delta \delta (C) = -0,4 \cdot 10^{-6}$.

Notons que le tétrachlorure de carbone considéré souvent, à tort, comme un solvant inerte se complexe avec le chloroforme: la valeur caractérisant cette complexation $\Delta \delta (C)$ est égale à celle obtenue pour l'autoassociation du chloroforme $\Delta \delta (D) = -0,2 \cdot 10^{-6}$.

2. COMPLEXES π DU NAPHTALÈNE.

L'effet π *intramoléculaire*, étudié pour le naphthalène et d'autres noyaux aromatiques [5], a montré que la théorie de l'anisotropie diamagnétique est applicable aussi à ces dérivés.

Nous avons pu mettre en évidence *l'existence d'un effet π intermoléculaire*, en étudiant les systèmes ternaires benzène-naphthalène- CHX_3 [6]. Pour le chloroforme et le bromoforme nous avons décelé un effet π analogue à celui trouvé pour le benzène. Toutefois, la faible solubilité du naphthalène dans les

accepteurs utilisés a limité la précision des mesures. C'est la même cause qui ne nous a pas permis d'étendre ces recherches aux autres noyaux aromatiques.

3. COMPLEXES π DES COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

En liaison avec les travaux de M. et R. Freymann [7] nous avons étudié les diènes pentagonaux: pyrrole, thiophène et furane, comme donneurs π dans les complexes moléculaires [8]. Comme accepteurs nous avons utilisé

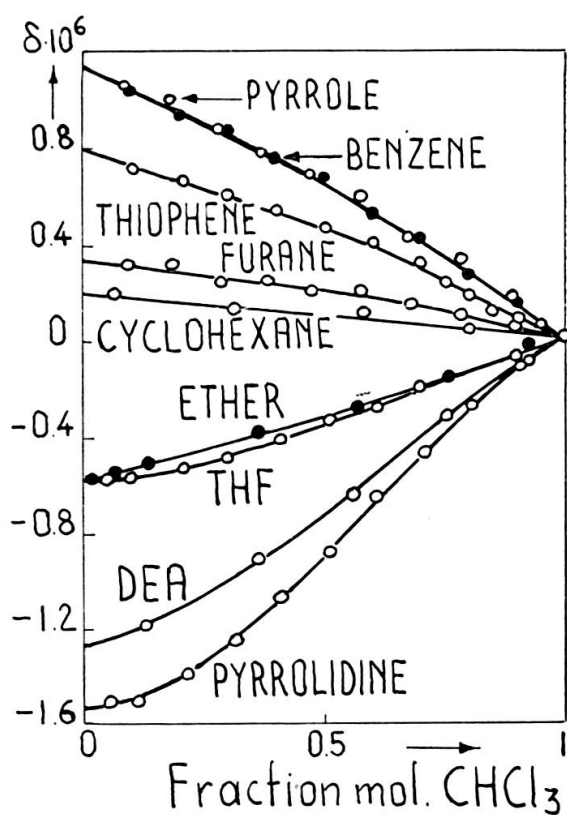


Fig. 2.

Déplacement chimique de la raie du chloroforme dans divers solvants.

chloroforme, bromoforme et iodoforme, ce dernier dans les systèmes ternaires: $(1 - x)$ donneur + x ($0,1 \text{ CHI}_3 + 0,9 \text{ CHBr}_3$) où x est la fraction molaire de l'accepteur.

Les résultats obtenus (fig. 2) laissent constater que les déplacements chimiques δ de la raie de CHX_3 dans les hétérocycles (mesurés par rapport à l'accepteur pur) sont toujours positifs $\Delta\delta = \delta_\infty - \delta_0 > 0$. Lorsque

l'effet de désassociation de l'accepteur est faible ($\Delta \delta (D) \cong 0,2 \cdot 10^{-6}$ pour le chloroforme) il semble raisonnable d'interpréter nos résultats comme une *preuve de l'existence d'un effet π de l'hétérocycle pentagonal*. Cette conclusion est cohérente avec la théorie de la délocalisation du doublet libre de l'hétéroatome dans les composés étudiés. Nous pouvons donc établir ainsi que *le doublet libre de l'hétéroatome forme avec les 4 électrons π provenant des doubles liaisons conjuguées un « sextet aromatique » mobile, partagé par le cycle*. La situation est donc analogue à celle du benzène. Si le rayon du cycle pentagonal n'est pas sensiblement différent de celui du cycle hexagonal, on trouve en appliquant la théorie de Pople [2] le même ordre de grandeur de l'effet π pour les composés aromatiques et hétérocycliques.

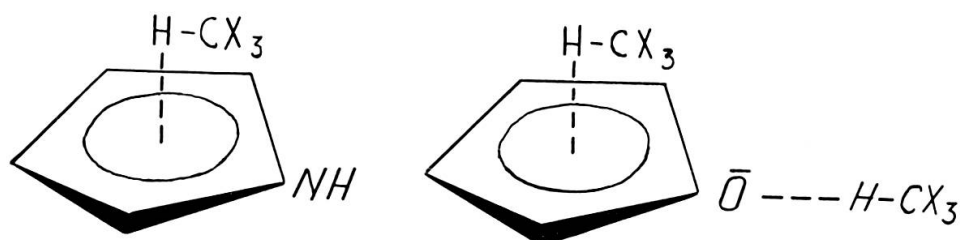


Fig. 3.

Complexation des N- et O-hétérocycles avec les accepteurs CHX_3 .

Compte tenu de la différence de mécanisme de la complexation entre les N-hétérocycles et S- ou O-hétérocycles (fig. 3) nous avons pu trouver la valeur $\Delta \delta (\pi)$ pour le furane, corrigée de la complexation due à l'oxygène donneur (liaison secondaire avec le deuxième doublet libre, ce qui n'existe pas dans le cas des N-donneurs). Pour cela nous avons examiné (fig. 2) la complexation du chloroforme avec les N-donneurs: pyrrolidine et diéthylamine (DEA) (pour les autres donneurs voir [9]) et les O-donneurs: éther éthylique et tétrahydrofurane (THF). Du fait que l'éthanol [10], l'éther et le tétrahydrofurane donnent les mêmes valeurs $\Delta \delta (C)$ nous avons pu admettre que les valeurs correspondant à la liaison $\text{O} \dots \text{H} - \text{CX}_3$ dans le furane et tétrahydrofurane sont égales.

Le tableau 1 rassemble pour les accepteurs CHX_3 les valeurs $\Delta \delta$ ainsi que les corrections de complexation et désassociation mentionnées. Nous constatons que la valeur $\Delta \delta (\pi)$ due au cycle, donc à la liaison $\pi \dots \text{H} - \text{CX}_3$ est presque la même pour le benzène et pour les hétérocycles pentagonaux soit $0,94 \cdot 10^{-6}$ environ.

TABLEAU 1.

Composé	$\Delta \delta$ mesuré . 10^6			$\Delta \delta$ corrigé . 10^6		
	CHCl ₃	CHBr ₃	CHI ₃	CHCl ₃	CHBr ₃	CHI ₃
Benzène . .	1,14	1,06	0,86	0,94	0,92	0,86
Pyrrole . .	1,14	1,06	0,98	0,94	0,92	0,98
Furane . .	0,34	0,32	0,22	0,92	0,78	0,58
Thiophène .	0,80	0,78	0,60	$\geq 0,60$	$\geq 0,64$	$\geq 0,60$
THF . . .	— 0,58	— 0,46	— 0,36			
Cyclohexane	0,20	0,14	0			

Nous tenons à remercier très vivement M. le Professeur René Freymann de l'accueil cordial et bienveillant dans son laboratoire, de l'encouragement et de l'aide que nous avons reçus constamment pendant cette étude.

Nous remercions M. F. Pellan de nous avoir aidé dans les mesures effectuées.

1. REEVES, L. W., W. G. SCHNEIDER, *Canad. J. Chem.*, **35**, 251, 1957.
2. POPLE, J., *J. Chem. Phys.*, **24**, 1111, 1956.
3. MCCONNELL, H. M., *J. Chem. Phys.*, **27**, 226, 1957.
4. WAUGH, J. S., R. W. FESSENDEN, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 846, 1957.
5. BERNSTEIN, H. J., W. G. SCHNEIDER, J. A. POPLE, *Proc. Roy. Soc.*, **236 A**, 515, 1956.
6. PAJAK, Z., *Comptes rendus Ac. Sc.*, **249**, 1211, 1959.
7. FREYMAN, M. et R., *Comptes rendus Ac. Sc.*, **248**, 677, 1959.
8. PAJAK, Z., F. PELLAN, *Comptes rendus Ac. Sc.*, **251**, 79, 1960.
9. MARTIN, M., Colloque AMPÈRE, Pise, 1960.
10. CANTACUZÈNE, J., J. GASSIER, Y. LHERMITE, M. MARTIN, *Comptes rendus Ac. Sc.*, **250**, 1474, 1960.

DISCUSSION

J. Duchesne. — Je voudrais demander à M. Pajak s'il a examiné comment varie l'effet π en fonction du degré de délocalisation des électrons dans une série de molécules aromatiques (délocalisation mesurée par l'anisotropie diamagnétique).

M. Pajak. — Nous avons essayé de mesurer l'effet π pour les dérivés du borazole (degré de délocalisation moins grand que dans le cas du benzène) mais la faible solubilité des dérivés utilisés n'a pas permis, pour l'instant, de tirer des conclusions.