

Couplages indirects des spins nucléaires dans des molécules comportantes des liaisons F-P et H-P

Autor(en): **Frank, P.J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **31 (1958)**

Heft V

PDF erstellt am: **09.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-112919>

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.

Couplages indirects des spins nucléaires dans des molécules comportantes des liaisons F-P et H-P

par **P. J. Frank**

Institut de Physique Expérimentale, Université de Genève

(29 III 1958)

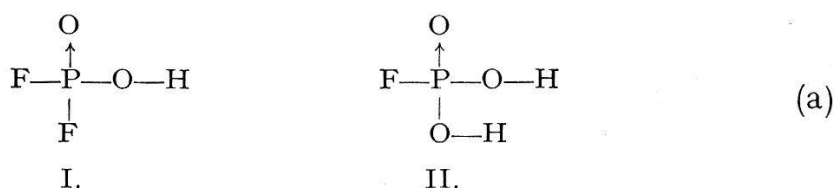
La structure fine en résonance magnétique nucléaire due au couplage indirect des spins nucléaires peut donner des indications utiles sur la structure moléculaire. Depuis le travail classique de GUTOWSKY, McCALL et SLICHTER¹⁾, (GMS) sur les substances ayant des liaisons P-F et P-H, des recherches ont été axées sur les couplages spin-spin, ces spins étant séparés par un ou plusieurs noyaux de spin nul. Dans leur étude, GMS ont pu expliquer la variation du coefficient de couplage, J , en fonction de l'hybridation des orbitales électronique de l'atome de phosphor. Ainsi ils ont prévu que pour le couplage P-H, J varierait de la façon suivante: $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH}) (sp^3d) > \text{PH}_3$ (presque pure p^3). De la même façon, pour le coefficient de couplage F-P: $p^3:sp^3:d^2sp^3 = 1:0,75:0,50$. Ces prévisions ont bien vérifié les résultats expérimentaux. Les variations des coefficients de couplage dans des molécules comportant les mêmes sortes d'hybridation de liaisons n'ont pas été discutées, bien qu'on avait déjà remarqué que J diminuerait si le caractère ionique de la liaison augmentait à cause d'un mécanisme d'interaction spin-spin électronique.

Les résultats de ROUX^{2) 3)}, qui a étudié une série plus complète de solutions des oxy-acides et oxy-acides fluorinées de phosphor ont redonné de l'intérêt à l'étude des variations de J dans ces composés et c'est le but de ce travail d'expliquer, qualitativement, les valeurs relatives des J observés. Pour ce faire, il existe plusieurs moyens. On pourrait considérer les variations d'hybridation de liaison. D'autre part on pourrait considérer les variations des électronégativités de liaison, suivant la composition des molécules. Ou, enfin on pourrait parler des contributions apportées par des structures moléculaires différentes. Ce sont tous trois des moyens équivalents pour décrire le même phénomène. Ce dernier moyen a été choisi pour expliquer les résultats expérimentaux de R.M.N., parce que cette méthode a déjà été employée pour expliquer des phénomènes complètement différents dans ces mêmes molécules. Comme nous le verrons plus tard, les mêmes hypothèses expliquent l'ensemble de ces phénomènes, ce qui augmente considérablement la confiance qu'on peut avoir dans ces hypothèses.

On peut classer le problème de la façon suivante :

1. Pourquoi J_{FP} dans $F_2PO(OH)$ est supérieur à J_{FP} dans $PPO(OH)_2$ *a)*
 alors que J_{HP} dans $H_2PO(OH)$ est inférieur à J_{HP} dans $HPO(OH)_2$ *b)*
 et J_{HP} dans $H_2PO(ONa)$ est inférieur à J_{HP} dans $HPO(ONa)_2$ *c)*
2. Pourquoi J_{FP} dans $FPO(ONa)_2$ est inférieur à J_{FP} dans $FPO(OH)_2$ *d)*
 et J_{HP} dans $HPO(ONa)_2$ est inférieur à J_{HP} dans $HPO(OH)_2$ *e)*
 et J_{HP} dans $H_2PO(CNa)$ est inférieur à J_{HP} dans $H_2PO(OH)$? *f)*

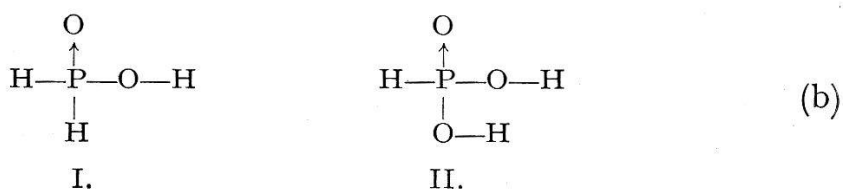
Nous allons maintenant procéder à l'examen des questions (*a*) à (*f*) sans tenir compte des effets dus à la concentration, ceux-ci ayant déjà fait l'objet d'une publication²⁾.



Il faut tenir compte des deux effets principaux qui s'opposent pour expliquer la différence entre les 2 valeurs de J_{FP} dans ces deux molécules.

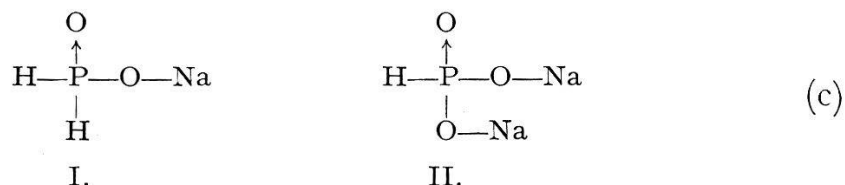
1° L'atome de F électronégatif, attire des électrons, entraînent des structures du type F^--P^+ . Puisque J est nul quand il s'agit d'une structure ionique, le couplage, dans ce type de structure, est réduit. Quand il y a deux atomes F, chacun attire des électrons qui sont moins nombreux que dans les molécules où il n'y a qu'un atome F. Donc le caractère ionique des liaisons F — P est moins important dans le cas I que dans le cas II et par conséquent $J_{FP}(\text{I}) > J_{FP}(\text{II})$. MEYER et GUTOWSKY⁴⁾ ont présenté un raisonnement semblable pour expliquer les déplacements chimiques dans les méthanes substitués.

2° Il y a un effet contraire dû aux structures de la forme $F-P^--OH^+$. La charge négative sur l'atome P diminue le caractère ionique de la liaison F—P, et augmente ainsi le J. Puisque la probabilité d'existence de cette structure augmente avec le nombre de groupes OH, on devrait s'attendre à $J_{FP}(\text{I}) < J_{FP}(\text{II})$. En plus il est possible qu'il existe des effets dus aux doubles-liaisons dont on pourra tirer les conclusions décrites dans 1° ci-dessus. Les résultats expérimentaux prouvent que les effets décrits en 2° sont moins importants que ceux dus à la combinaison des deux autres.

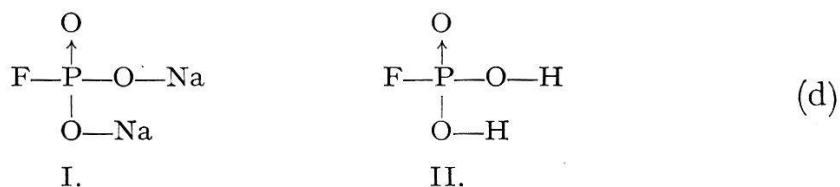


L'électronégativité de l'atome H n'est que très légèrement supérieure à celle de l'atome de P. Ainsi le processus décrit dans (a.1) ne sera pas important et (a. 2) deviendra l'effet dominant. Il n'y a pas d'effets dus aux liaisons-doubles, parce que l'hydrogène ne peut pas avoir plus d'une liaison. Ainsi $J_{HP}(I) < J_{HP}(II)$ à cause de la contribution de $P^- = OH^+$.

Ce modèle a été utilisé par GUTOWSKY et McCALL⁵⁾ pour expliquer les déplacements chimiques relatifs dans ces molécules.

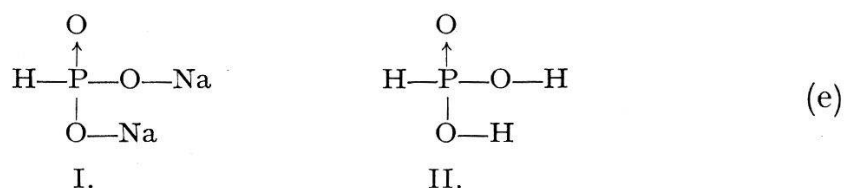


Le raisonnement précédent (b) peut être appliqué à ces molécules. $J_{HP}(I) < J_{HP}(II)$.

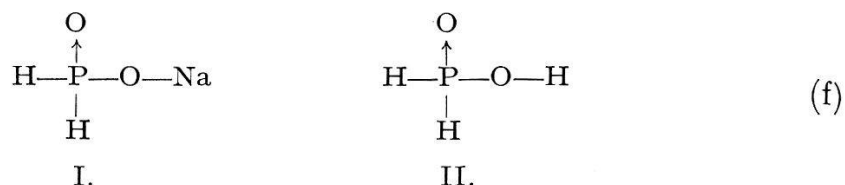


Le sel (I) est plus ou moins complètement ionisé, tandis que l'acide (II) n'est que partiellement ionisé.

La probabilité d'existence des structures du type $F^- - P^+$, dont il a été question en (a.1), est probablement aussi grande dans les deux sortes d'échantillons (I et II). Ainsi, dans ces échantillons (d.I et d.II) et dans les suivants (e et f), les effets (a.2) seront les plus importants. Le couplage spin-spin plus grand dans II est attribué au fait que les structures $P^- = OH^+$ dans II sont relativement plus probables que cette structure $P^- = O$ dans I. Donc $J_{FP}(I) < J_{FP}(II)$.



Ici on applique le même raisonnement que précédemment (d), pour montrer que $J_{HP}(I) < J_{HP}(II)$.



Comme on doit s'y attendre, on tire les mêmes conclusions que dans d et e. Donc $J_{HP}(I) < J_{HP}(II)$. On constatera l'intérêt du fait que dans e

le $\Delta J/J$ est plus grand que dans *f*. C'est parce que la probabilité d'existence de $P^- = OH^+$ est beaucoup plus grande dans (*e*. II) que dans (*f*. II).

Je tiens à remercier M. le Professeur R. C. EXTERMANN qui m'a permis de poursuivre ces recherches dans son laboratoire, et M. le Professeur G.-J. BÉNÉ pour l'intérêt qu'il a manifesté à l'égard de ces recherches. Ma gratitude va également à mes collaborateurs et amis, les Drs J.-M. ROCARD et D. ROUX. Je tiens aussi à remercier Mademoiselle J. C. SHAW qui a bien voulu s'occuper de la réalisation du manuscrit.

Références

- 1) H. S. GUTOWSKY, D.W.McCALL et C. P. SLICHTER, J. Chem. Phys. 21, 279 (1953).
 - 2) D. ROUX, Archives des Sciences 10, Colloque A.M.P.E.R.E., 217 (1957).
 - 3) D. ROUX, Thèse, Helv. Phys. Acta (article précédent).
 - 4) L. H. MEYER et H. S. GUTOWSKY, J. Phys. Chem. 57, 481 (1953).
 - 5) H. S. GUTOWSKY et D.W.McCALL, J. Chem. Phys. 22, 162 (1954).
-