

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 14 (1961)
Heft: 10: Colloque Ampère

Artikel: I. Application de la R.M.N. à quelques problèmes de chimie structurale (hydrocarbure, aldéhydes, amines, organophosphorés). II. Liaisons intermoléculaires
Autor: Freymann, René / Freymann, Marie / Giessner-Prettre, Claude
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739650>

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: 05.05.2025

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

**I. Application de la R.M.N. à quelques problèmes
de chimie structurale
(Hydrocarbures; aldéhydes; amines; organophosphorés)**

II. Liaisons intermoléculaires

par M. René FREYMANN, M^{me} Marie FREYMANN, M^{me} Claude GIESSNER-
PRETTRE, M^{lle} Gabrielle MARTIN, M^{lle} Maryvonne MARTIN
M. Gérard MAVEL

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Faculté des Sciences, Paris.

Résumé.

La R.M.N. haute résolution a été appliquée à deux problèmes:

- I. *Problèmes de structure des molécules et d'analyse chimique:*
 1. Comparaison des positions des raies de CH_3 et C_2H_5 substitués sur des composés aromatiques à un ou plusieurs noyaux.
 2. Distinction analytique des aldéhydes par la raie de CHO . Application à l'identification des amino-aldéhydes et amino-cétones. Polymérisation.
 3. Raies NH de composés azotés.
 4. Composés organo-phosphorés.
- II. *Liaisons intermoléculaires:*
 1. Etude par la méthode du chloroforme de la basicité des atomes O ou N .
 2. Etude de l'« effet push-pull ».

Summary.

High resolution N.M.R. has been applied to two problems:

- I) *Problems of molecular structure and chemical analysis.*
 1. Comparison of the positions of lines of CH_3 and C_2H_5 substituted on aromatic compounds having one or several rings.
 2. Analytical discrimination of aldehydes by the CHO line. Application to the identification of amino-aldehydes and amino-ketones. Polymerisation.
 3. NH lines of nitrogen compounds.
 4. Organophosphorus compounds.
- II) *Intermolecular bondings.*
 1. Study by the chloroform method of the basicity of O or N .
 2. Study of a push-pull effect.

Nous avons examiné divers problèmes de liaisons intra et intermoléculaires par R.M.N. haute résolution (25 MHz; Trub Tauber; repère interne

cyclohexane; valeurs de δ en p.p.m. par rapport au *tétraméthylsilane pris comme repère zéro* *.

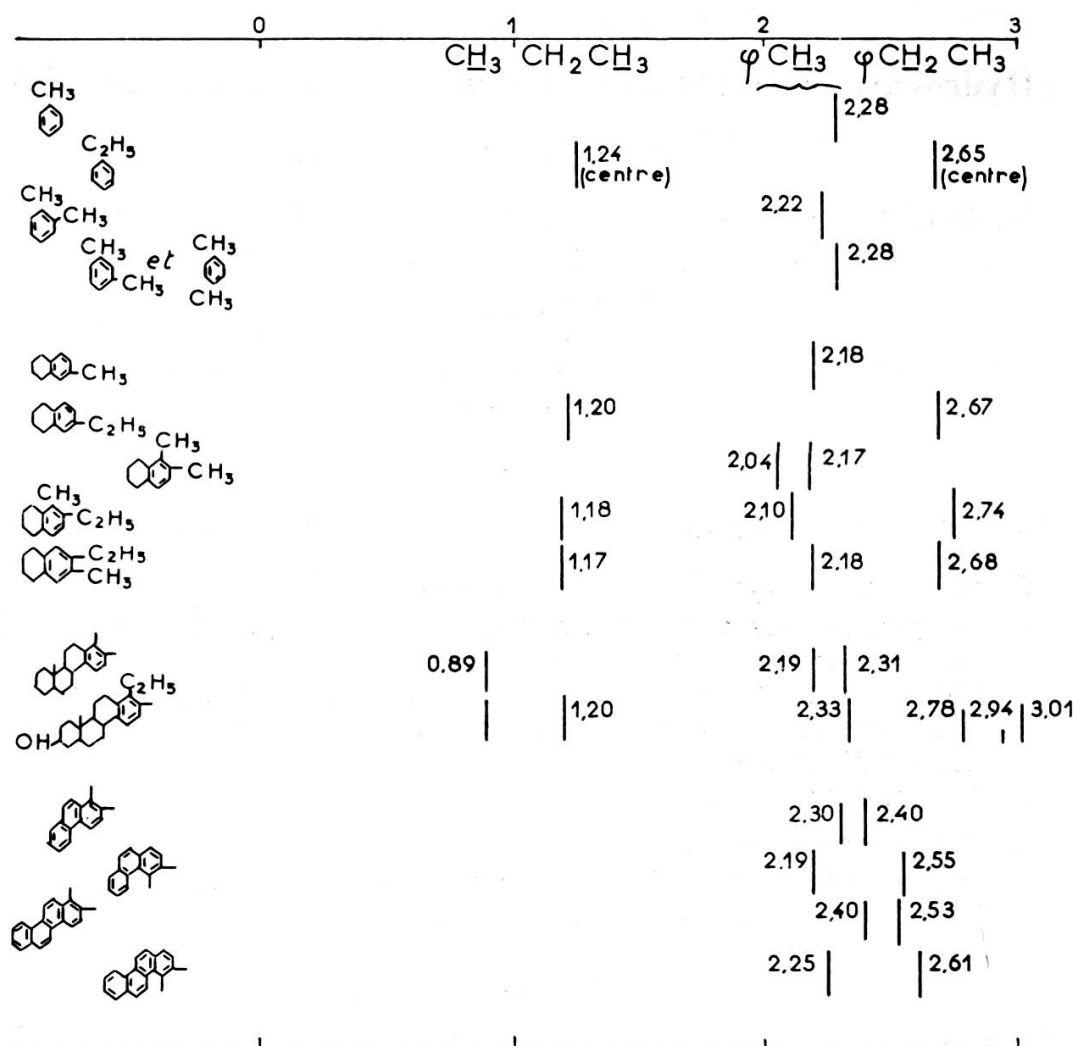


Fig. 1.

I. APPLICATIONS DE LA R.M.N. A DIVERS PROBLÈMES DE CHIMIE STRUCTURALE OU ANALYTIQUE

Quatre groupes de questions ont été examinés:

1) Substitution de CH_3 ou C_2H_5 sur divers noyaux aromatiques

En vue de recherches de M. J. Jacques (Collège de France, Paris) sur les stérols, R. Freymann, M^{lle} M. Dvolaitzky et J. Jacques [2] ont examiné l'effet, sur les raies des groupements CH_3 ou C_2H_5 , de la position de leur

* Nous avons pris précédemment (Colloque Pisa [1]) la valeur 10 (et non zéro). Nous tenons compte ici du résultat du référendum (*Bulletin Ampère*, 10^e année; n° 20, janvier 1961).

substitution dans les noyaux de benzène, tétraline, phénanthrène, chrysène *, à l'état liquide ou en solution.

La figure 1 résume les résultats obtenus (en laissant de côté les raies des cycles; pour les six dernières lignes le signe — signifie —CH₃).

On sait que les raies caractéristiques de CH₃ et CH₂ d'un carbure saturé sont situées respectivement vers 0,88 et 1,08 p.p.m. alors que dans CH₃φ, la circulation des électrons π déplace CH₃ jusqu'à 2,28 p.p.m. Pour les dérivés diméthylés, la substitution en 1—2 ou en 3—4 donne, d'après la figure 1:

Substitution 1-2		Substitution 3-4	
2,04	2,17 = 0,13		
2,19	2,31 = 0,12		
2,30	2,40 = 0,10	2,19	2,55 = 0,36
2,40	2,53 = 0,13	2,25	2,61 = 0,36

Ceci montre d'une part l'augmentation croissante de δ (2,04 à 2,40) lorsque s'accroît le nombre de noyaux aromatiques. Ceci est dû à ce que le champ secondaire créant l'effet π intramoléculaire sur CH₃ croît évidemment avec le nombre de cycles. D'autre part, la différence entre l'écart des raies pour des substitutions en 1—2 ($\sim 0,12$) ou en 3—4 ($\sim 0,36$) constitue un procédé de distinction analytique entre les deux types de substitution.

2) Aldéhydes et cétones

A. La raie caractéristique de CHO dans les aldéhydes.

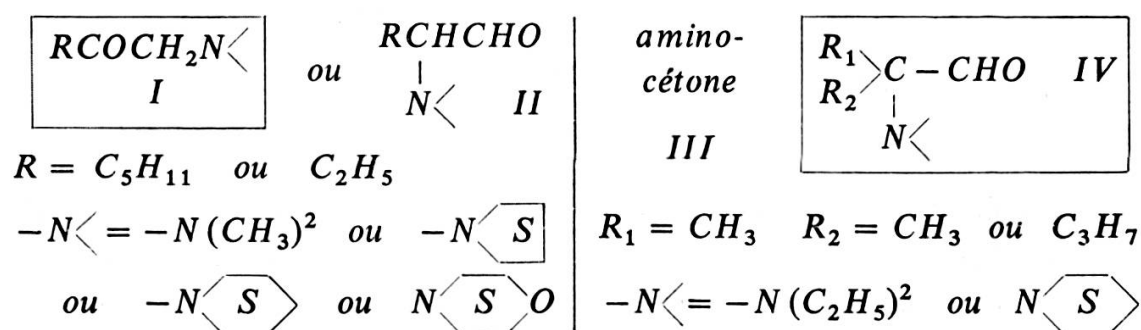
Le tableau suivant rassemble, d'après M^{lle} Maryvonne Martin et Cantacuzene, les positions du centre de la raie CHO de divers aldéhydes aliphatiques et aromatiques qu'ils ont étudiés.

CH ₃ CHO	9,86	(CH ₃) ₂ CClCHO	9,34
CH ₃ CH ₂ CHO	9,76	CH ₃ CH ₂ CHClCHO	9,40
CH ₃ (CH ₂) ₄ CHO	9,64	C ₅ H ₁₁ CHClCHO	9,48
(CH ₃) ² CHCHO	9,50	C ₅ H ₁₁ CHBrCHO	9,40
CH ₃ CHO	9,86	C ₆ H ₅ CHO	10,08
CH ₂ ClCHO	9,44	para C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{Cl} \end{matrix}$	10,00
CHCl ₂ CHO	9,32	ortho C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{CHO} \\ \text{OH} \end{matrix}$	9,86
CCl ₃ CHO	9,16	Furaldéhyde	9,84

* Nous remercions le Dr. Melera, de la Société Varian, d'avoir bien voulu enregistrer le spectre du 1.2. diméthylechrysène indiqué sur la figure 1.

B. *Applications chimiques de la R.M.N.: distinction entre amino-aldéhydes et amino-cétones.*

Un travail effectué par MM. Kirrmann, Duhamel (Ecole Normale Supérieure) et R. Freymann [3] fournit un bon exemple de distinction analytique entre aldéhydes et cétones, grâce à la raie de CHO : il s'agissait de choisir entre deux types de structure, pour chacun des groupes de produits suivants:



Dans le premier cas on n'observe pas la raie caractéristique de CHO ; il s'agit donc d'*amino-cétones* (formule I). Dans le second cas, la raie CHO apparaît, à 9,44 p.p.m. pour $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagup C - CHO$ par exemple: il s'agit bien

d'*amino-aldéhydes* (formule IV). Ajoutons que des déterminations d'intensité des raies de CH_2 ont permis de confirmer ces attributions (pour la formule I).

A l'occasion de ce travail la position de la raie CH_2 influencée par CO seul ou, à la fois, par CO et $N<$ a été déterminée: $-COCH_2-R$ 2,32; $-COCH_2N<$ 2,97; $-COCH_2N< \text{S}$ 3,02; $-COCH_2N< \text{S}$ 3,19.

C. *Polymérisation de l'acétaldéhyde.*

M. et R. Freymann [4] ont montré comment la R.M.N. permettait de distinguer CH_3CHO de son trimère cyclique, le paraldéhyde. Les mêmes auteurs, en collaboration avec le CERCHAR, étendent actuellement ce travail aux *polymères non cycliques*.

En effet, Letort a montré que CH_3CHO refroidi au-dessous de $80^\circ K$ se polymérise en chaîne (ce polymère est soluble dans le monomère).

La figure 2 prouve que lorsqu'on plonge un récipient renfermant le monomère dans l'air liquide (3 minutes) on obtient un mélange de mono-

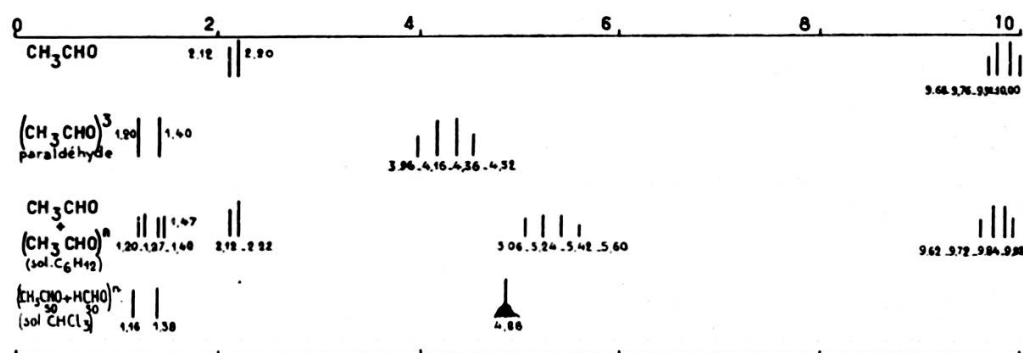


Fig. 2.

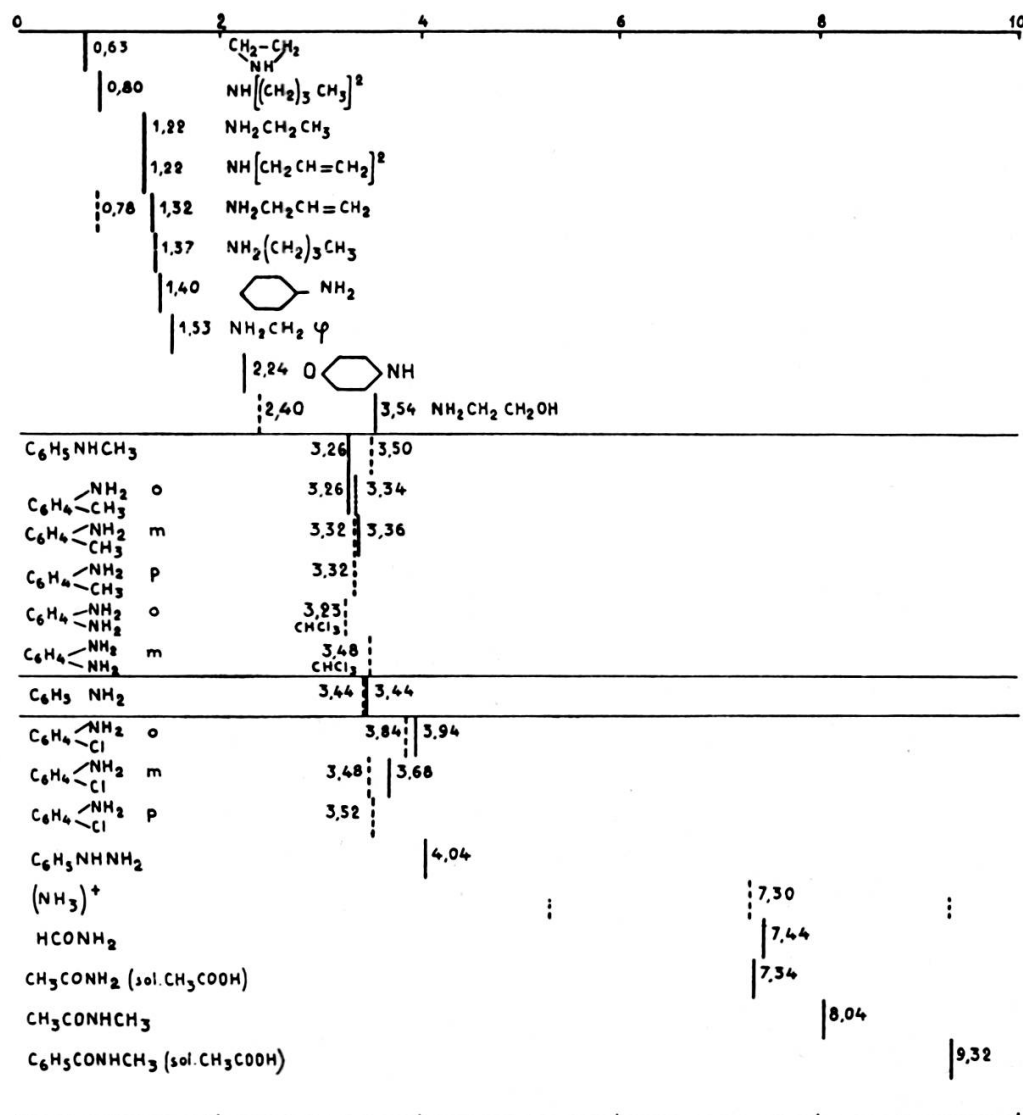


Fig. 3.

mère (CH_3 vers 2,17, $C \begin{smallmatrix} H \\ \parallel \\ O \end{smallmatrix}$ vers 9,78) et de polymères (CH_3 vers 1,30, $>C \begin{smallmatrix} H \\ \parallel \\ O \end{smallmatrix}$ vers 5,33 environ).

Ce résultat et l'examen du mélange ($CH\ CHO\ 50\%\ HCHO\ 50\%$)ⁿ en solution dans $CHCl_3$ montrent que la fréquence caractéristique de $C \begin{smallmatrix} H \\ \parallel \\ O \end{smallmatrix}$ dépend de l'état de polymérisation (5,33 dans un cas, 4,88 dans l'autre).

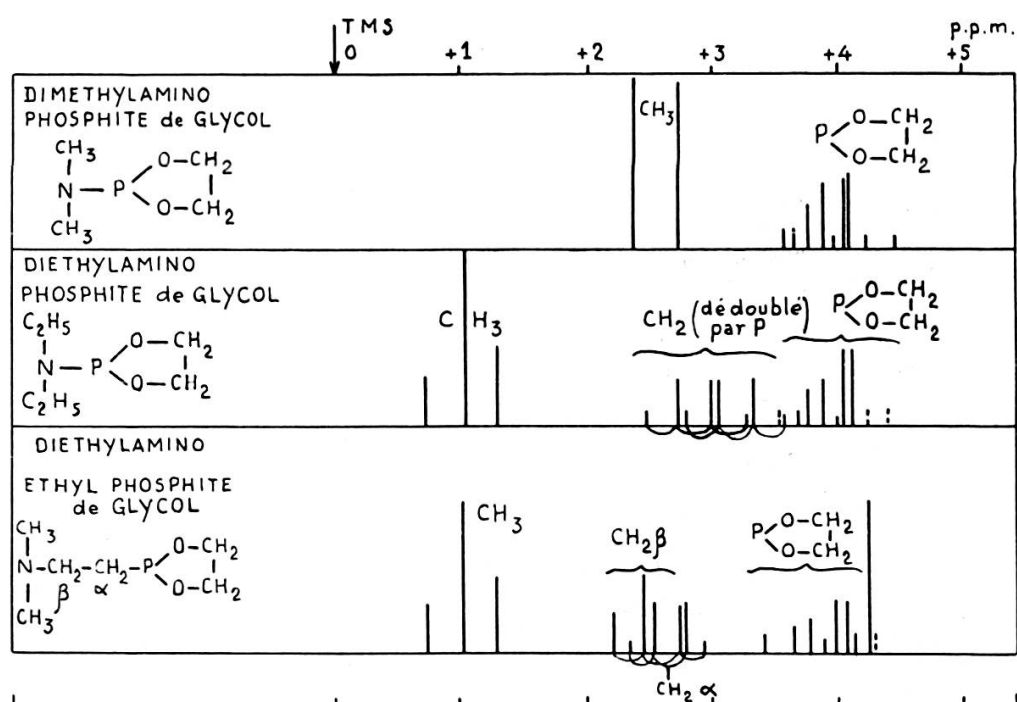


Fig. 4.

3) Les fréquences NH de composés azotés

Développant ses recherches précédentes [1], M^{me} C. Giessner-Prettre a rassemblé dans la figure 3 les positions des raies NH de composés aminés typiques. Sur cette figure, les traits pointillés correspondent à des solutions diluées dans CCl_4 . On notera que des erreurs importantes sur la position des raies peuvent se produire du fait de phénomènes d'échange (avec des traces d'eau par exemple).

4) Etude par R.M.N. de divers types de composés organo-phosphorés [5, 6]

A) Dans un travail antérieur [5], M. G. Mavel avait étudié la tautométrie phosphite-phosphonate; il avait montré que, dans les diesters de l'acide

On notera la différence remarquable entre les CH_3 voisins de P et ceux qui en sont séparés par l'oxygène. Ces derniers ont un spectre qui répond à ce que l'on peut attendre de l'effet inductif des substitutions sur le phos-

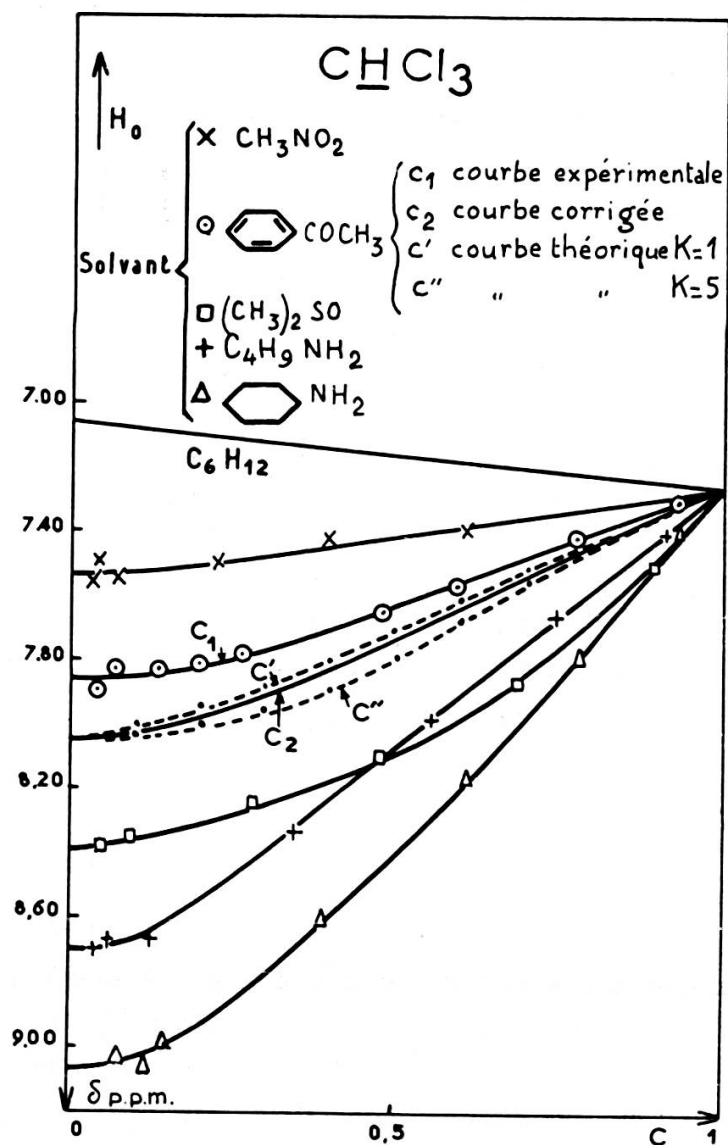


Fig. 6.

phore $P-X$ (ces substitutions s'accompagnant d'une charge négative décroissante sur P dans l'ordre $P, P-Se, P-S, P-O$). Les autres CH_3 montrent un comportement anormal dont l'interprétation sera proposée prochainement, des expériences étant en cours à ce sujet (on remarquera les variations concomitantes de δ et de J).

II. LIAISONS INTERMOLECULAIRES

1. La méthode du chloroforme,
procédé d'étude de la basicité des atomes O ou N

M^{lle} Maryvonne Martin avait montré (Colloque Pisa 1960) que l'on pouvait caractériser la *basicité* de l'oxygène des alcools par le déplacement $\Delta\delta_\infty$ de la raie $\underline{CHCl}_3$ dans les mélanges chloroforme+alcool*.

Ce travail a été étendu à de nombreux composés oxygénés et azotés comme le montre, pour quelques exemples typiques, la figure 6.

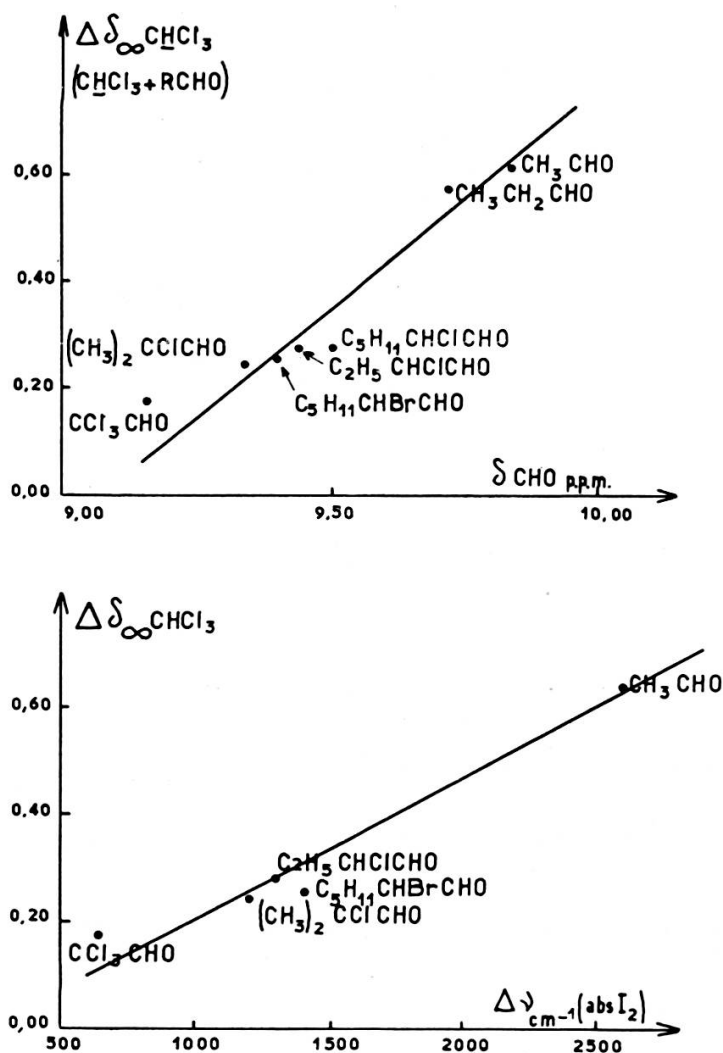


Fig. 7.

* On notera que l'imprécision dans la détermination de la constante d'équilibre K conduit à utiliser la grandeur $\Delta\delta_\infty = \delta_\infty - \delta_1$, différence entre la position de la raie $\underline{CH}$ pour le composé à dilution infinie et pour le composé pur, au lieu de $\delta_c - \delta_1$ (δ_c étant le déplacement de la raie du proton dans le complexe).

Une application de l'utilisation de $\Delta\delta_\infty$ comme caractéristique de la basicité a été apportée dans le cas d'aldéhydes halogénés par Cantacuzène et M. Martin [7]. La figure 7 montre une relation linéaire entre $\Delta\delta_\infty$ et: 1° la position de la raie du CHO aldéhydique; 2° l'absorption (spectres électroniques) de solutions d'iode (Cantacuzène, Thèse, Paris 1960).

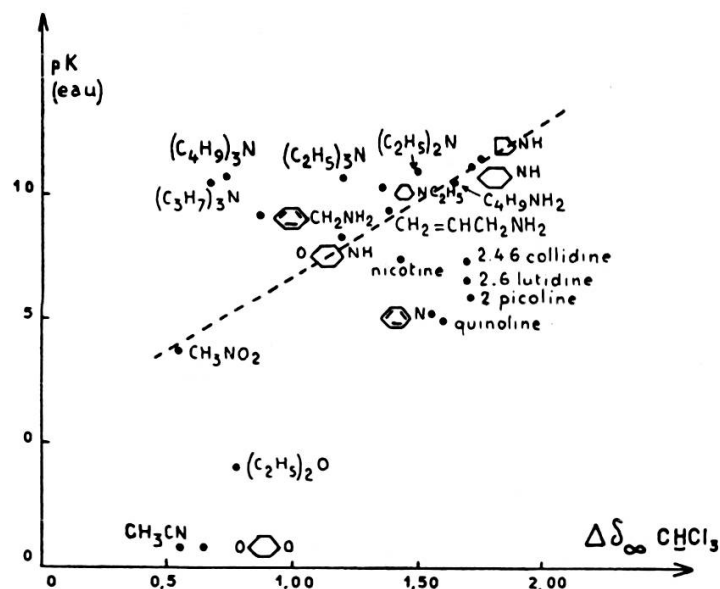


Fig. 8.

Enfin, M^{lle} M. Martin a essayé (fig. 8) de relier le pK à $\Delta\delta_\infty$; on ne retrouve pas la régularité indiquée par G. Mavel pour la courbe $pK - \Delta\delta_{H_2O}$. Mais cela ne saurait surprendre, car dans les deux cas on a utilisé les valeurs des pK mesurés dans l'eau.

Pour des données plus détaillées, on se reportera à la Thèse de M^{lle} M. Martin [7].

2. Etude de l'« effet push-pull »

Voir communication de MM. S. Kinastowski et Z. Pajak.

1. FREYMAN, R., M^{me} M. FREYMAN et M^{me} C. GIESSNER PRETTE, Colloque Ampère, Pisa, 1960.
2. A paraître. *Comptes rendus Ac. Sc.* 1961.
3. *Bulletin Société Chimique de France*. 1961, p. 1238.
4. Colloque Ampère, Londres, 1959.
- 4(bis) MARTIN, M^{lle} M. et CANTACUZENE, *Comptes Rend. Ac. Sc.*, 1959, 249, 1216.
5. MAVEL, G., *Comptes Rend. Ac. Sc.*, 1959, 248, 3699.
6. MAVEL, G. et M^{lle} G. MARTIN, *Comptes Rend. Ac. Sc.*, 1961, 252, 110.
7. Martin, M^{lle} Maryvonne, Thèse, Paris (à paraître), 1961.