

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

Artikel: Résonance magnétique nucléaire (RMN) et liaison hydrogène
Autor: Lemanceau, B. / Lussan, C. / Souty
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739656>

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: 02.02.2025

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

Résonance magnétique nucléaire (RMN) et liaison hydrogène

B. LEMANCEAU, C. LUSSAN, M^{me} SOUTY

Laboratoire de Chimie Physique, Bordeaux

L'étude qui va suivre a pour but de montrer les possibilités et les limitations de la résonance magnétique nucléaire dans l'étude des associations par liaison hydrogène. Nous nous sommes limités aux cas de mélanges de molécules aliphatiques magnétiquement isotropes, la référence interne ne subit alors pratiquement aucun déplacement [1]. Nous avons exclu les systèmes $ROH \dots XHR$ ($X = O, N$) qui présentent quatre types d'association $OH \dots H$, $OH \dots X$, $XH \dots X$, $XH \dots O$. C'est le cas en particulier des mélanges, alcools-aldéhydes, alcools-amines primaires ou secondaires etc... En outre, afin de pouvoir suivre la raie du groupe hydroxyle en fonction de la dilution, nous avons choisi l'alcool butylique tertiaire qui ne présente qu'une raie CH_3 vers les champs élevés, et des solvants « accepteurs » de proton-cétones, éthers oxydes, nitriles, amines tertiaires, ne présentant pas de raies dans la région d'étude du proton associé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les spectres ont été réalisés à l'aide du spectrographe de résonance nucléaire Trüb-Täuber fonctionnant à 25 MHz et 6000 gauss. La référence interne est le cyclohexane à la concentration de 4 à 5% en volume; nous n'avons pas constaté de déplacement relatif entre la raie CH_3 de l'alcool et celle du cyclohexane: $\delta CH_3/CH_2 = 0,27 \cdot 10^{-6}$. Les déplacements sont mesurés par la technique des bandes latérales, la basse fréquence utilisée (en général 100 Hz) est contrôlée par rapport à celle du secteur stable à 0,1 période près. Un ensemble de cinq spectres par mélange étudié permet de contrôler la dispersion des mesures, inférieure à $0,02 \cdot 10^{-6}$ en valeur absolue de déplacement.

Les solutions sont faites volumétriquement à l'aide de pipettes de précision, les concentrations sont converties en fraction molaire, à l'aide des

valeurs des densités relevées dans les tables de constantes. Les produits utilisés sont de provenance Prolabo ou Eastman Kodak, certains ont été déshydratés sur drierite (sulfate de calcium) et distillés, les cétones ont été déshydratées sur « tamis moléculaire » Linde.

La température ambiante était de 19° — 20° C, la température à l'intérieur de la tête porte-échantillon mesurée avec un thermomètre à néopentane était égale à $24 \pm 1^\circ$ C.

Certaines solutions ont présenté des difficultés d'étude dans le domaine des faibles concentrations en alcool, à cause de l'encombrement du spectre qui limite les mesures à des fractions molaires 0,04 ou 0,05 en alcool — cas de l'isobutyronitrile, de la 3-méthyl 2-butanone. Dans les cas favorables, la sensibilité limite l'étude à une fraction molaire en alcool de 0,02, ou 0,01 dans le mélange *t* — butanol — CCl₄.

Les figures 1, 2 et 3, représentent le déplacement, en partie par million (*ppm*), de la raie du groupe hydroxyle du *ter*butanol par rapport à la raie du cyclohexane. En abscisse sont portées les fractions molaires d'alcool, que nous appellerons *a*.

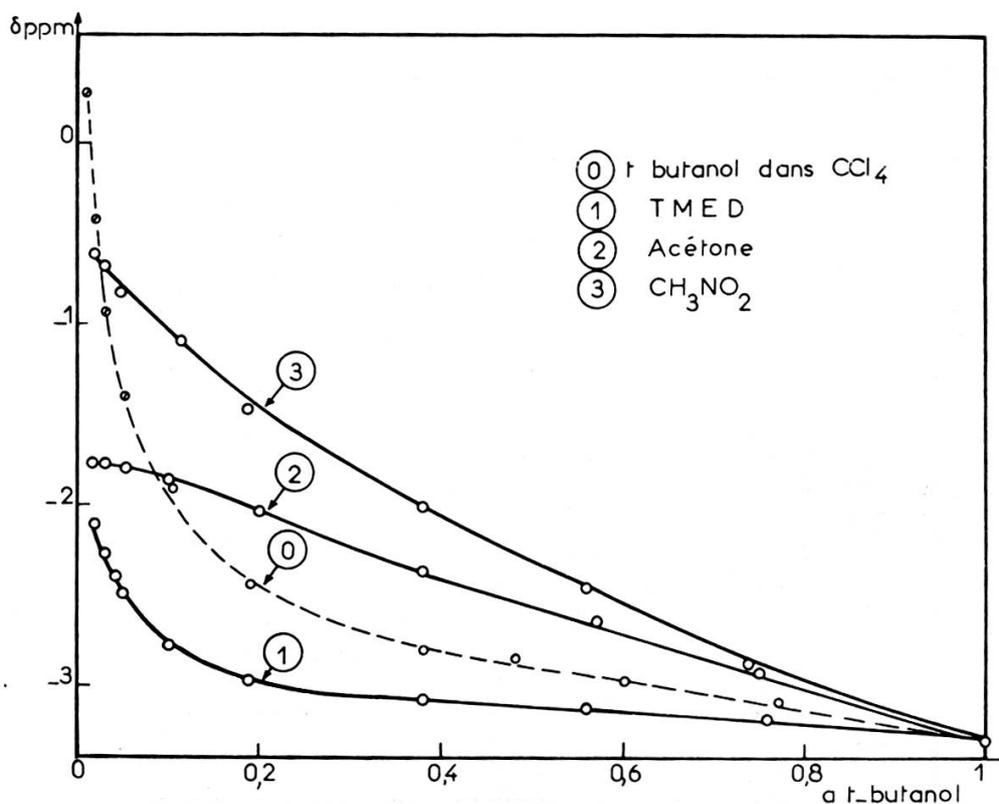


Fig. 1.

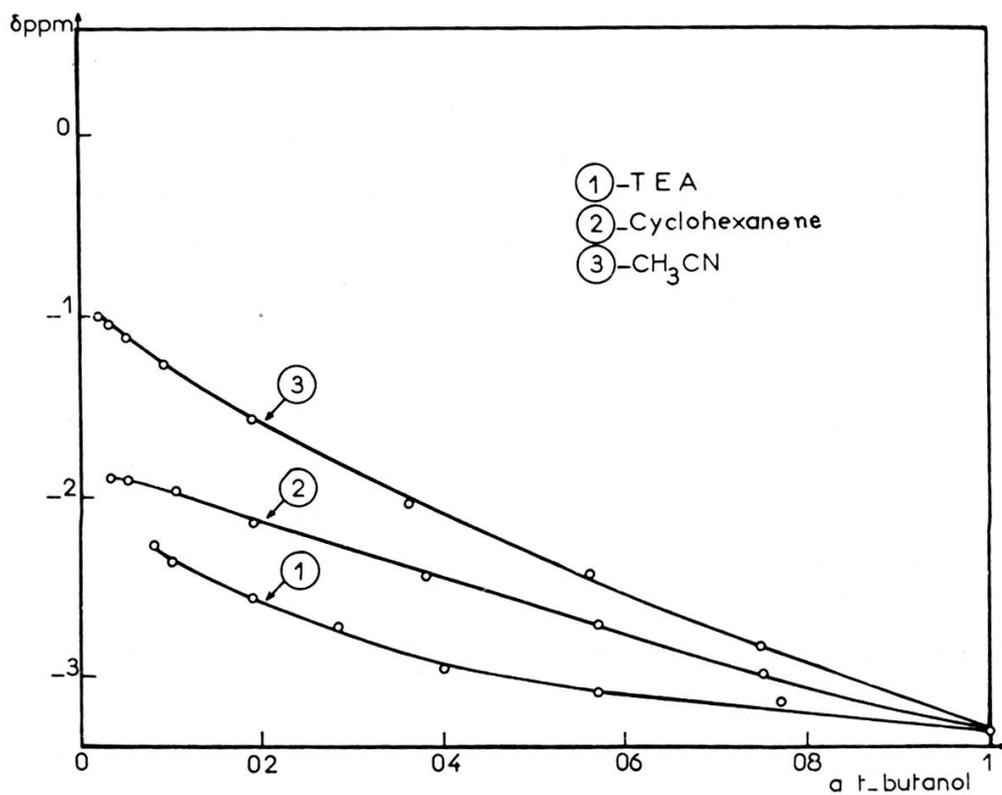


Fig. 2.

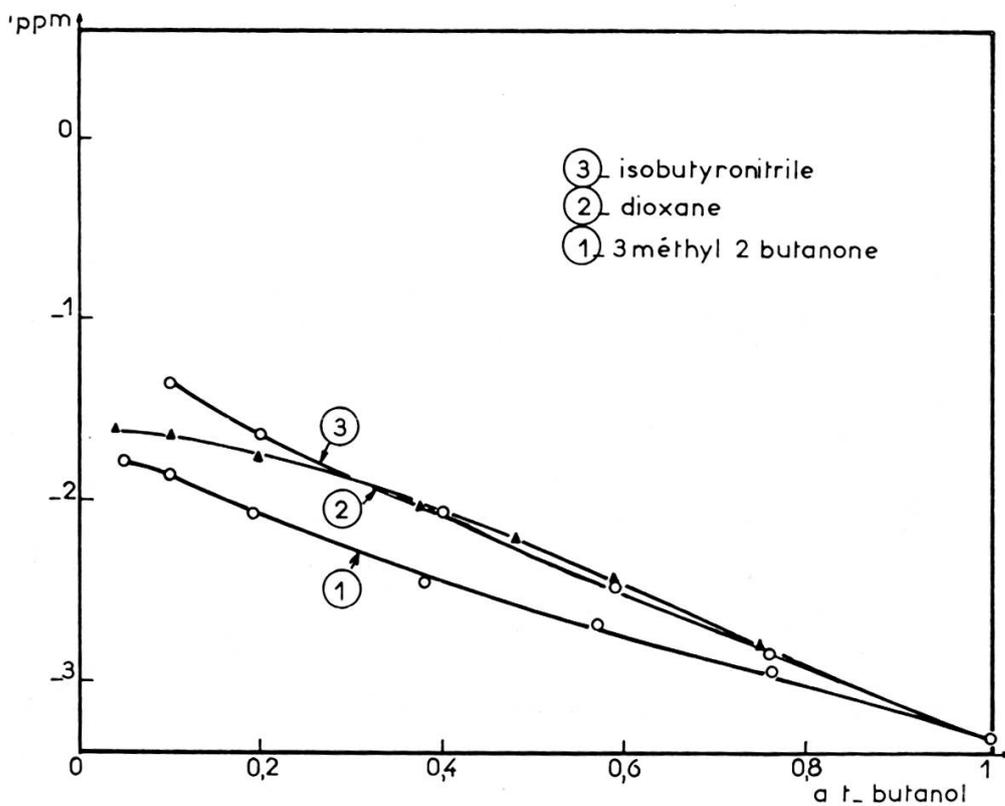
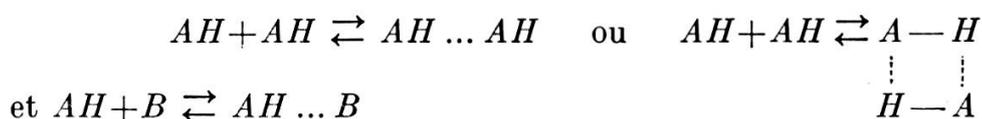


Fig. 3.

APPROCHE THÉORIQUE

Nous avons essayé de déterminer les déplacements du proton associé pour une dilution infinie en alcool, et la pente de la courbe $\delta(a)$ à l'origine. A la limite en effet, dans les systèmes alcool-solvant inerte, l'alcool est uniquement sous forme monomère. Dans les systèmes — alcool solvant complexant — l'alcool est partiellement sous forme monomère et partiellement sous forme associé avec le solvant. Dans les deux cas, dès que l'on s'écarte de la concentration nulle apparaissent au moins des dimères — ouverts ou cycliques.

Nous ferons l'étude dans ce dernier cas et nous symboliserons ces équilibres au voisinage de l'origine par



Nous appellerons autoassociation le premier phénomène, et complexation le second.

Si H_0 est le champ de résonance d'une raie de référence et H_i le champ correspondant au proton perturbé dans l'état i de fraction molaire x_i , le champ de résonance observé sera

$$H = \frac{\sum_i H_i x_i}{\sum_i x_i}$$

Le déplacement par rapport à la raie de référence sera

$$\delta = \frac{H - H_R}{H_R} = \frac{\sum (H_i - H_R) x_i}{H_R \sum x_i} = \frac{\sum \delta_i x_i}{\sum x_i}$$

Dans les calculs nous avons choisi pour champ de référence H_R , le champ de résonance du proton hydroxylique du monomère, ce qui entraîne $\delta_0 = 0$. De plus H_i étant inférieur à H_0 les déplacements seront négatifs.

Nous avons adopté les conventions suivantes:

- δ_1 : déplacement observé dans l'autoassociation dans le cas d'un système alcool solvant inerte;
- δ_2 : déplacement observé dans le cas d'un système alcool solvant complexant;
- δ_A : déplacement de la raie du proton engagé dans un dimère ouvert;

- δ_{A_2} : déplacement de la raie du proton si le dimère est cyclique;
 δ_B : déplacement de la raie du proton dans un complexe;
 a : la fraction molaire évaluée en monomère, de l'alcool;
 b : la fraction molaire de l'accepteur de proton — symbolisé par B ;
 x : le nombre de moles du dimère;
 y : le nombre de moles du complexe;
 K_1 : la constante d'autoassociation de l'alcool;
 K_2 : la constante de complexation alcool-accepteur.

Les seules grandeurs expérimentales sont δ_1 , δ_2 , a et b .

AUTOASSOCIATION D'UN ALCOOL DANS UN MILIEU INERTE

Considérons l'équilibre monomère-dimère ouvert au voisinage de $a = 0$. La constante d'équilibre s'écrit:

$$K_1 = \frac{x(1-x)}{(a-2x)^2}$$

et le déplacement par rapport au monomère se résuit à $\delta_1 = \frac{x}{a} \delta_A$. Posons

$\frac{x}{a} = u$, il vient

$$K_1 = \frac{u(1-au)}{a(1-2u)^2}$$

Lorsque a tend vers zéro, u et par conséquent δ_1 tendent également vers zéro et la pente de la courbe est alors égale à

$$\left(\frac{d\delta_1}{da}\right)_0 = K_1 \delta_A$$

Nous avons vérifié que ce résultat est également valable dans le cas de l'association en chaîne, soit dans l'hypothèse de Mecke [2] dans laquelle toutes les constantes sont identiques, soit dans celle de Coggeshall et Saier [3] dans laquelle la constante d'équilibre monomère — dimère est différente des constantes d'équilibre monomère + polymère d'ordre $p \rightleftharpoons$ polymère d'ordre $p+1$, constantes par ailleurs égales entre elles.

Dans l'hypothèse du dimère cyclique nous trouvons une pente à l'origine égale à

$$\left(\frac{d\delta_1}{da}\right)_0 = 2K_1 \delta_{A_2}$$

Mais si le premier stade de l'association était un trimère cyclique comme le suggèrent Saunders et Hyne [4] la pente à l'origine serait nulle.

Si la constante K_1 est très petite — alcool très « encombré » par exemple —, il est logique de supposer que l'association ne dépasse pas le stade de la dimérisation, δ_1 s'exprime alors par

$$\delta_1 = \frac{4aK_1 + 1 - \sqrt{4aK_1(2-a) + 1}}{2a(4K_1 + 1)} \delta_A.$$

COMPLEXATION D'UN ALCOOL NON AUTOASSOCIABLE
AVEC UN SOLVANT ACCEPTEUR

C'est supposer un cas limite où K_1 serait nul et K_2 non négligeable.

Il vient alors $K_2 = \frac{y(1-y)}{(a-y)(1-a-y)}$ ou si on pose $\frac{y}{a} = v$

$$\delta_2 = \frac{y}{a} \delta_B = v \delta_B.$$

On en déduit

$$K_2 = \frac{v(1-av)}{(1-v)(1-a-av)}$$

$$\text{et } \delta_2 = \frac{K_2 + 1 - \sqrt{(K_2 + 1)^2 - 4aK_2(K_2 + 1)(1-a)}}{2a(K_2 + 1)}$$

expression valable quel que soit a .

La limite de δ_2 pour $a = 0$ est égale à

$$\delta_{2,0} = \frac{K_2}{1 + K_2} \delta_B$$

et la pente

$$\left(\frac{d\delta_2}{da} \right)_0 = - \frac{K_2}{(1 + K_2)^2} \delta_B$$

AUTOASSOCIATION ET COMPLEXATION SIMULTANÉE

On a alors les deux équilibres



Les constantes s'écrivent

$$K_1 = \frac{u [1 - a(u+v)]}{a [1 - (2u+v)]^2} \quad K_2 = \frac{v [1 - a(u+v)]}{[1 - (2u+v)] [1 - a(1+v)]}$$

$$\text{et} \quad \delta_2 = u\delta_A + v\delta_B.$$

Le cas envisagé ici correspond au phénomène réel lorsque $a \rightarrow 0$.

La résolution en u et v conduit à des polynômes du quatrième degré en u et a , et v et a respectivement. Mais seules les limites de u et v lorsque a tend vers zéro sont intéressantes.

$$\text{On trouve } u_0 = 0 \quad \text{et} \quad v_0 = \frac{K_2}{1 + K_2}$$

d'où l'on tire $(\delta_2)_0 = \frac{K_2}{1 + K_2} \delta_B$. On remarque que l'on retrouve la même limite que précédemment.

Les dérivés sont obtenus en différentiant les expressions de K_1 et K_2 ; ceci donne

$$u'_0 = \frac{K_1}{(1 + K_2)^2} \quad \text{et} \quad v'_0 = \frac{K_2}{1 + K_2} \left[\frac{K_2}{1 + K_2} - \left(1 + \frac{2K_1}{(1 + K_2)^2} \right) \right]$$

d'où la pente à l'origine

$$\left(\frac{d\delta_2}{da} \right)_0 = \frac{1}{(1 + K_2)^2} \left[K_1 \delta_A - K_2 \delta_B \left(1 + \frac{2K_1}{1 + K_2} \right) \right].$$

Si K_2 ou K_1 sont très petits, on vérifie qu'on retrouve les expressions des cas précédents.

Ces valeurs de la limite et de la pente sont valables dans l'hypothèse du dimère ouvert. S'il est cyclique, on trouve que la limite est inchangée, mais la pente devient:

$$\left(\frac{d\delta_2}{da} \right)_0 = \frac{1}{(1 + K_2)^2} \left[2K_1 \delta_{A_2} - K_2 \delta_B \left(1 + \frac{2K_1}{1 + K_2} \right) \right].$$

DISCUSSION

1. La courbe de la figure 1 représentant la dissociation du ter-butanol dans CCl_4 ne permet pas d'obtenir avec précision la limite δ_0 du proton non perturbé; ceci provient du manque de sensibilité d'un appareil fonctionnant à 25 MHz . Or, la valeur δ_0 est prise par convention comme origine des calculs, il est donc important de la connaître. On peut bien entendu extrapoler et la valeur obtenue sera correcte si le premier polymère est un dimère — ouvert ou cyclique. Mais si comme le suggèrent Saunders et Hyne [4] on a à l'origine un équilibre monomère-trimère cyclique, le résultat de l'extrapolation sera moins valable puisque nous avons montré que la pente à l'origine est nulle, c'est-à-dire que la courbe présente un point d'inflexion. La dernière mesure que nous avons obtenue pour $a = 0,01$ ne nous donne aucun renseignement à ce sujet.

Aussi nous avons essayé de paramétrer la courbe pour de faibles fractions molaires, $a \leq 0,05$.

Les résultats sont:

	K_1	δ_A	δ'
dimère ouvert	6,75	— 20	1,28
dimère cyclique	6,75	— 10	1,28
trimère cyclique	111	— 8	0,5

K_1 représente la première constante d'équilibre, monomère-dimère ou monomère-trimère, δ_A le déplacement du proton perturbé, et δ' est le déplacement chimique du proton non perturbé par rapport au cyclohexane.

La valeur obtenue pour δ' est 0,70 si l'on extrapole et des mesures de la constante d'équilibre faite en *IR* donnent $K = 6$. De plus la valeur de δ_A est proche de 10 — certainement inférieure. Saunders et Hyne ont fait des mesures à faible concentration et trouvent un point d'inflexion pour les fractions molaires inférieures à 0,01. Il semblerait donc qu'il faille envisager la présence simultanée de trimère cyclique, de dimère cyclique et de peu de dimère ouvert.

Il faut mentionner que le paramétrage de cette portion de courbe ne peut donner qu'un ordre de grandeur, car, dans la région considérée la courbure étant faible, une légère erreur dans le tracé de la courbe modifie les résultats d'une manière non négligeable.

Des expériences d'infra-rouge et de cryométrie permettront de préciser la valeur de K_1 et de déterminer la structure du dimère ou du trimère. On pourra par conséquent en déduire δ_A .

On peut aussi tracer la tangente à l'origine qui est égale à $K_1\delta_A$ ou $2K_1\delta_{A_2}$ suivant que le dimère est ouvert ou cyclique. On trouve $\delta_A = 5,2$ et $\delta_{A_2} = 10,4$.

2. L'étude des mélanges binaires fournit deux équations

$$\delta_{2,0} = \frac{K_2}{1 + K_2} \delta_B \quad (1)$$

$$\text{et } \left(\frac{d\delta_2}{da} \right)_0 = \frac{1}{(1 + K_2)^2} \left[K_1 \delta_A - K_2 \delta_B \left(1 + \frac{2K_1}{1 + K_2} \right) \right] = \alpha .$$

On en déduit les relations

$$\alpha(1 + K_2)^2 + \delta_{2,0}(1 + K_2) - K_1(\delta_A - 2\delta_{2,0}) = 0 \quad \text{si le dimère est ouvert}$$

$$\alpha(1 + K_2)^2 + \delta_{2,0}(1 + K_2) - 2K_1(\delta_A - \delta_{2,0}) = 0 \quad \text{si le dimère est cyclique}$$

qui nous permettent de calculer K_2 si on connaît δ_A (ou δ_{A_2}) et K_1 puisque α et $\delta_{2,0}$ sont les valeurs expérimentales.

Les résultats expérimentaux obtenus dans les mélanges binaires étudiés (fig. 1, 2, 3) montrent certaines analogies. On constate par exemple que les cétones ont un comportement identique dans tout le domaine de concentration, les déplacements chimiques et les pentes à l'origine diffèrent peu de l'une à l'autre. Le même phénomène se retrouve pour les nitriles, sauf pour le chloroacétonitrile, ceci est dû sans doute à la présence du chlore.

On obtient trois formes différentes pour les courbes de dilution :

- 1) celles dont la pente à l'origine est nulle ou très faible — courbes des cétones, dioxane — permettant l'extrapolation à dilution infinie sans risque d'erreur sur $\delta_{2,0}$.
- 2) celles dont la pente est négative — type CH_3NO_2 , CH_3CN — et dont le déplacement est relativement faible. Ici, la forme de la courbe permet encore une extrapolation valable.
- 3) les amines tertiaires dont le comportement est particulier et dont la pente à l'origine très grande ne permet pas une extrapolation valable.

Les courbes (1) sont les plus facilement et les plus rigoureusement interprétables dans le cadre de notre étude. En effet, leur limite est connue

avec précision et leur pente étant pratiquement nulle, K_2 est relié à $\delta_{2,0}$ par l'expression

$$1 + K_2 = \frac{K_1(\delta_A - 2\delta_{2,0})}{\delta_{2,0}} \quad \text{ou} \quad 1 + K_2 = \frac{2K_1(\delta_{A_2} - \delta_{2,0})}{\delta_{2,0}}$$

Les courbes de ce type permettent donc une comparaison, si on utilise le même alcool dans tous les mélanges binaires. Dans ce cas en effet, K_1 et δ_A ou δ_{A_2} doivent être approximativement identiques pour chaque couple alcool-accepteur de proton.

On aura par exemple la même constante de complexation pour les cétones et pour le dioxane une constante supérieure puisque $\delta_{2,0}$ est plus petit.

On voit que si l'on connaît K_2 on tire immédiatement δ_B de la valeur de $\delta_{2,0}$. Cependant, une bonne approximation peut être faite en posant $\delta_B = \delta_{2,0}$, lorsque K_2 est grand devant 1.

Dans cette hypothèse avec la valeur $\delta' = 0,70$, les valeurs de δ_B sont les suivantes :

Accepteur	δ_B
Acétone	— 2,45
Cyclopentanone	— 2,42
Cyclohexanone	— 2,58
3-méthyl 2 butanone	— 2,44
Dioxane	— 2,28
Acétonitrile	— 1,7
Isobutyronitrile	— 1,7
Chloroacétonitrile	— 1,9
Nitrométhane	— 1,2
Tétraméthyléthylène diamine	— 2,4
Triéthylamine	difficile à extrapoler

Une autre voie découle de ces résultats. C'est le moyen d'atteindre expérimentalement δ_A et δ_B , connaissant grâce à d'autres techniques (Infra-Rouge ou Ultra-Violet) les constantes d'équilibre K_1 et K_2 .

Les valeurs de δ_A et δ_B sont caractéristiques de la perturbation du nuage électronique du proton de la fonction OH. Il est donc intéressant de connaître leurs valeurs expérimentales qui permettront de faire des comparaisons avec des valeurs déduites de calculs théoriques de la constante d'écran.

BIBLIOGRAPHIE

Généralités. Voir: POPLE, SCHNEIDER et BERNSTEIN, " High Resolution NMR ",
Mac Graw Hill: G. MAVEL, *J. Phys. Rad.*, 20, 834 (1959).

1. BECKER, E. D., *J. Phys.*, 63, 1379 (1959).
 2. MECKE, R., *Discussions Faraday Soc.*, 9, 161 (1960).
 3. COGGESHALL, N. D. et E. L. SAIER, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5414 (1951).
 4. SAUNDERS, M. et J. B. HYNE, *J. Chem. Phys.*, 29, 1319 (1958).
-