

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 12 (1959)
Heft: 8: Colloque Ampère : Maxwell-Ampère conference

Artikel: Étude par résonance magnétique nucléaire des interactions intra et intermoléculaires : liaisons hydrogène : effet
Autor: Freymann, M.R. / Freymann, M. / Koechlin, M.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-739124>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 11.12.2025

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

**Etude par résonance magnétique nucléaire
des interactions intra et intermoléculaires:
Liaisons Hydrogène. — Effet π**

par M. R. FREYMANN, M^{me} M. FREYMANN, M^{me} M. KOECHLIN,
M^{lle} M. MARTIN, M. G. MAVEL

Spectroscopie hertzienne, Sorbonne, Paris

Nous avons examiné la R.M.N. de liquides purs et de solutions placés dans une cavité sphérique en rotation; nous employons *le cyclohexane comme repère interne* et la technique des bandes latérales (appareil Trüb-Tauber 25 MHz).

Deux types d'effets, intra ou intermoléculaires, ont été étudiés: Influence des liaisons hydrogène (désassociation; complexation) d'une part, influence des électrons π d'autre part.

I. INTERACTIONS INTRAMOLÉCULAIRES.

1. *Protons de CH_{arom}: Antagonisme des effets mésomère et inductif des dérivés du benzène.*

M^{me} M. Koechlin et M. A. Le Roy [1] ont repris [2] l'étude de l'influence de groupements monosubstitués sur le noyau benzénique: NH₂, CH₃, Cl, Br, I, CHO, NO₂, ... (fig. 1): Les raies caractéristiques des protons du cycle benzénique se déplacent vers les champs faibles dans l'ordre indiqué ci-dessus: L'effet mésomère (lié à la présence des électrons π) l'emporte donc ici sur l'effet inductif, pour les halogènes ¹.

On trouvera par ailleurs [1] l'étude, par les mêmes auteurs, de *l'effet π par dilution dans le benzène* des mêmes composés.

¹ L'effet inverse s'observe pour les fréquences infrarouges 2ν (CH) et 3ν (CH): R. FREYMANN, *Annales Phys.*, 1933, 20, 243.

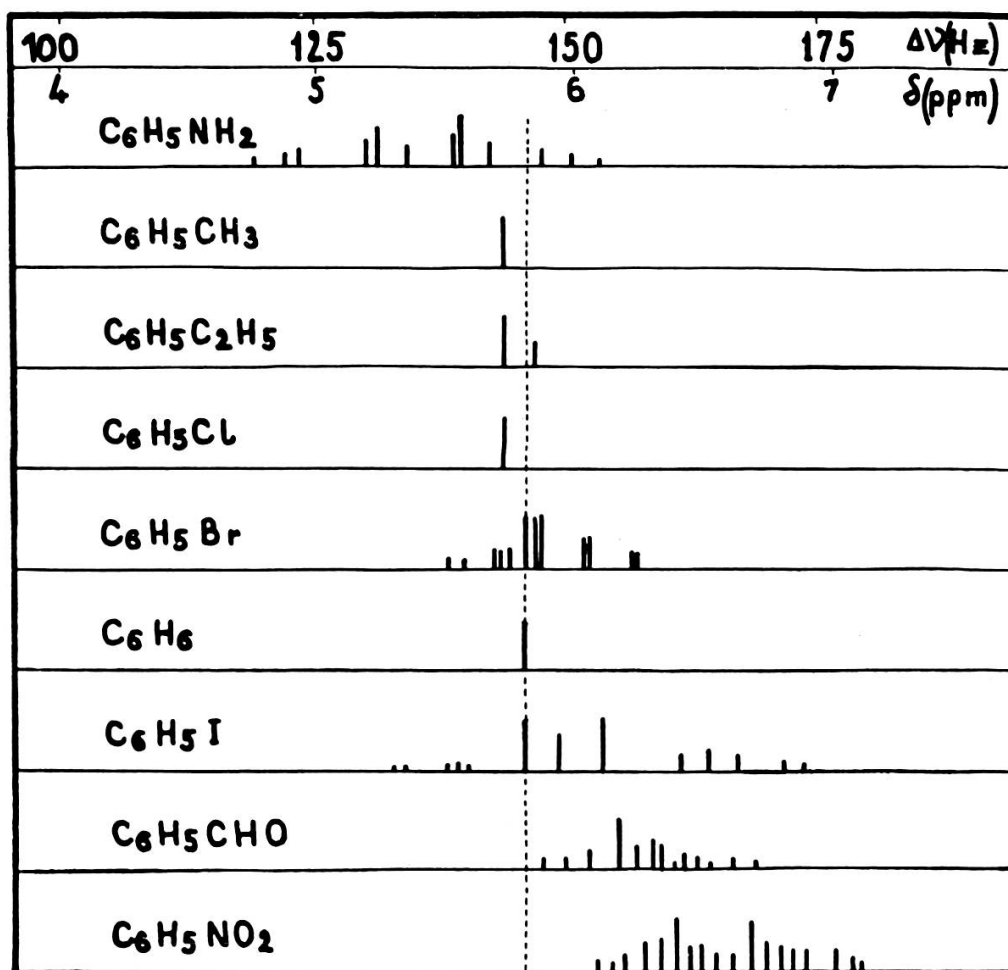


Fig. 1.

2. Protons de CH_{ali} .

La présence d'électrons Π dans CH_3CHO et leur absence dans le trimère $(\text{CH}_3\text{CHO})^3$ se traduit par un déplacement très différent des raies (repère cyclohexane); valeurs de δ en p.p.m.)

$(\text{CH}_3\text{CHO})^3$ — 0,3 ; — 0,06 3,36 ; 3,52 ; 3,74 ; 3,92

(CH_3CHO) monomère 0,58 ; 0,70 7,92 ; 8,04 ; 8,16 ; 8,26

3. Protons de OH.

Quand on passe des alcools aux phénols, on sait que la raie du proton de OH se déplace fortement vers les champs faibles. M^{lles} M. Martin et F. Herail [3] ont obtenu les résultats suivants (δ p.p.m.):

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	o. $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClOH}$	p. $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClOH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOOCH}_3$
3,88	4,00	5,12	6,16	6,60	9,52

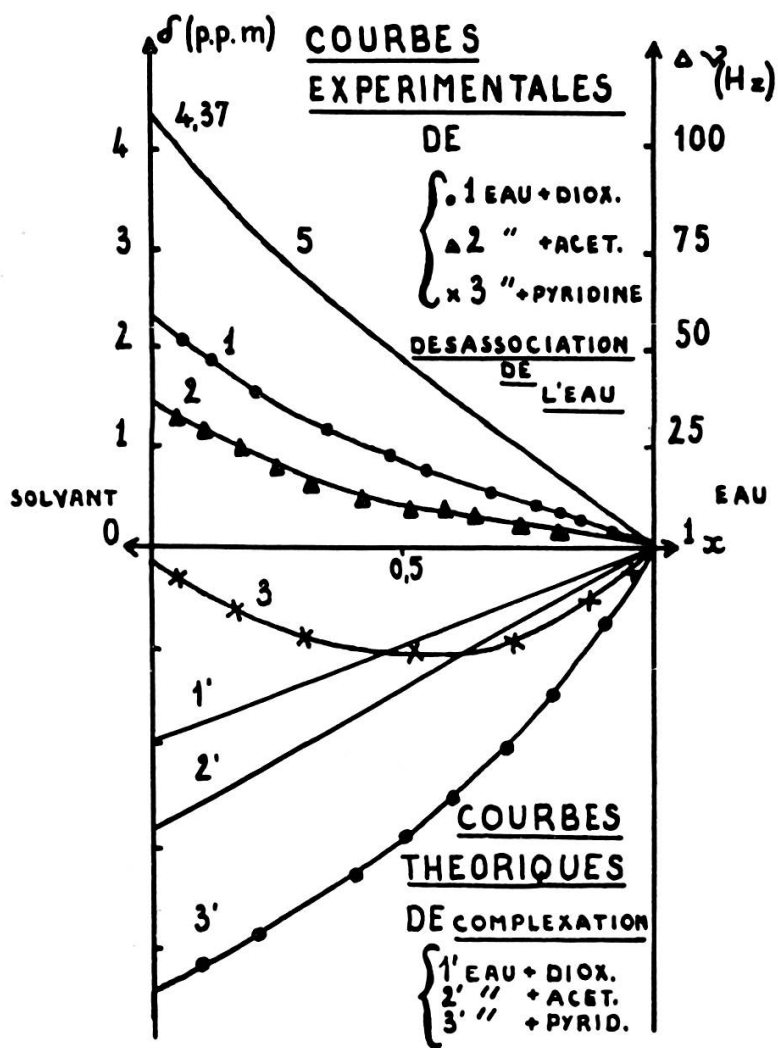
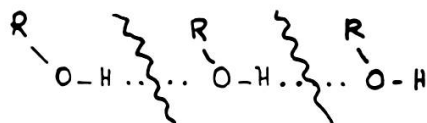


Fig. 2.

II. INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES; DÉSASSOCIATION, COMPLEXATION.

La dilution de l'eau, des alcools ou phénols dans CCl_4 , C_6H_{12} , ... produit seulement la désassociation:



Elle se traduit par un déplacement de la raie vers les champs élevés.

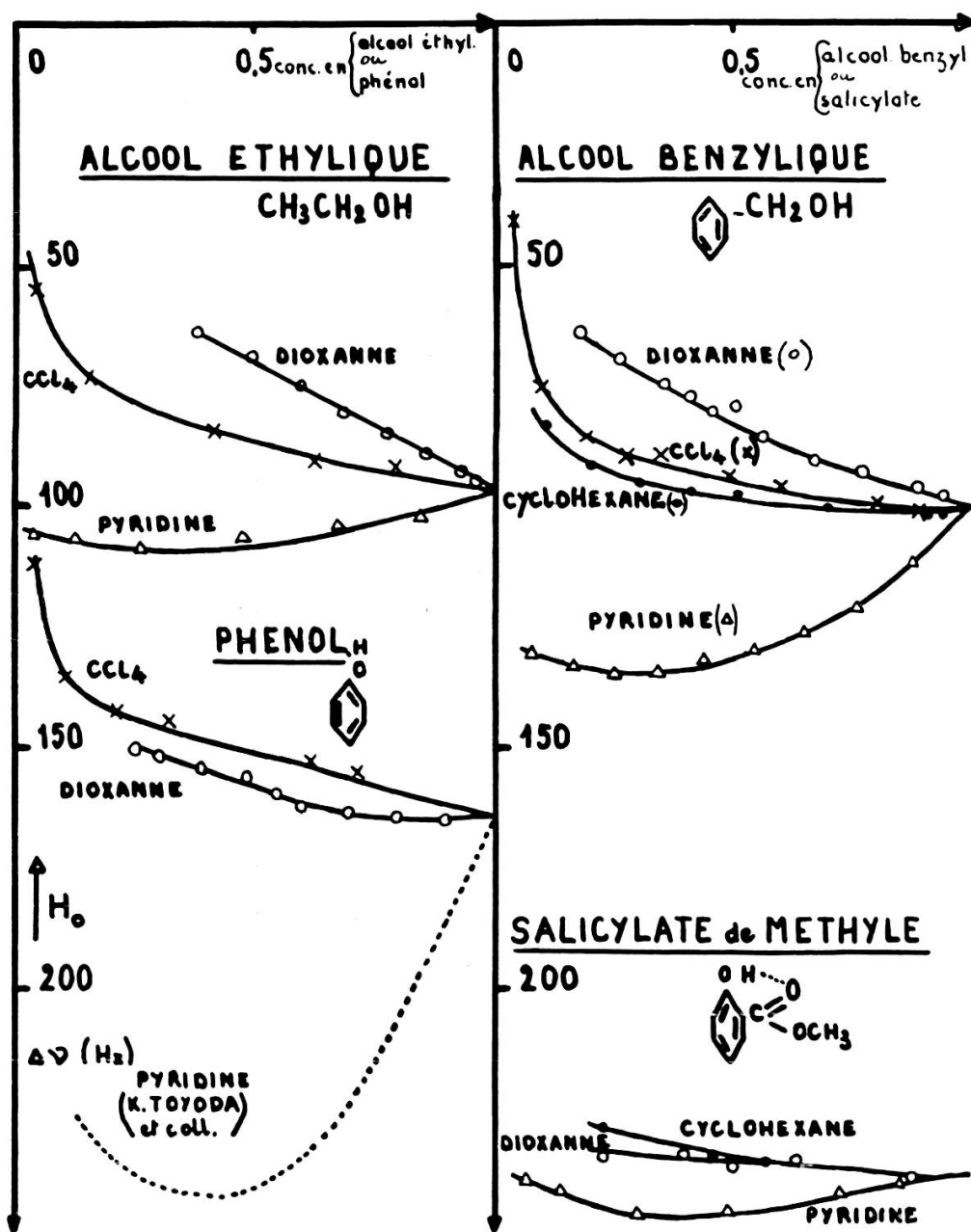
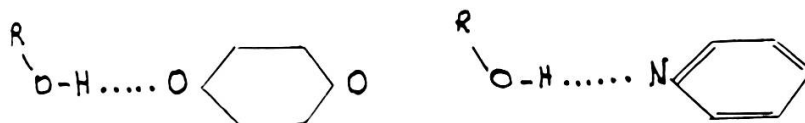


Fig. 3.

La dilution des mêmes composés dans le dioxane ou la pyridine (par exemple) produit deux phénomènes superposés: la désassociation (comme précédemment), la complexation. La complexation crée un déplacement vers les champs faibles.



Nous nous proposons de montrer, sur divers exemples, que la R.M.N. constitue un excellent moyen pour distinguer les deux effets.

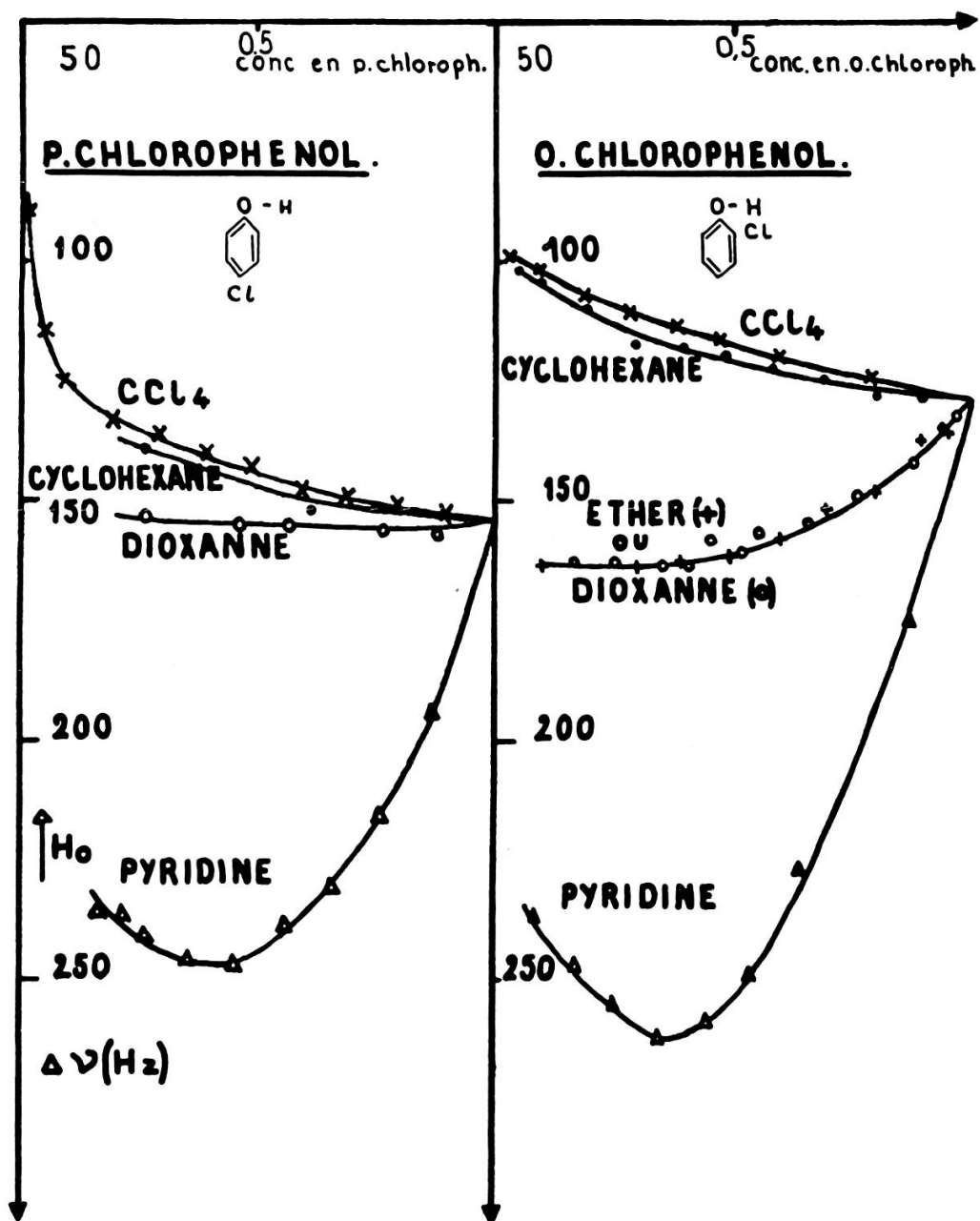


Fig. 4.

1. Eau.

La figure 2 rassemble les travaux de M. G. Mavel [4] relatifs aux molécules d'eau dans le dioxane ou l'acétone (courbes 1, 2) et les mesures de M^{me} Freymann sur les mélanges eau-pyridine (courbe 3).

Alors que les solvants oxygénés provoquent un déplacement vers les champs élevés, la pyridine produit un effet de sens inverse. M. Mavel [4] a pu séparer les deux effets de désassociation et de complexation de la façon suivante: On connaît (Schneider, Bernstein, Popple, *J. Chem. Phys.* 1958, 12, 601) la position de la raie de l'eau-vapeur, donc totalement désassociée: $\delta = 4,37$ p.p.m. En retranchant 4,37 de la valeur extrapolée à dilution infinie pour les composés oxygénés, on obtient les droites théoriques de complexation 1', 2'. On en déduit la courbe fictive de désassociation de l'eau, 5. Inversement, on peut déduire de 3 et de 5 la courbe théorique de complexation 3' de la pyridine.

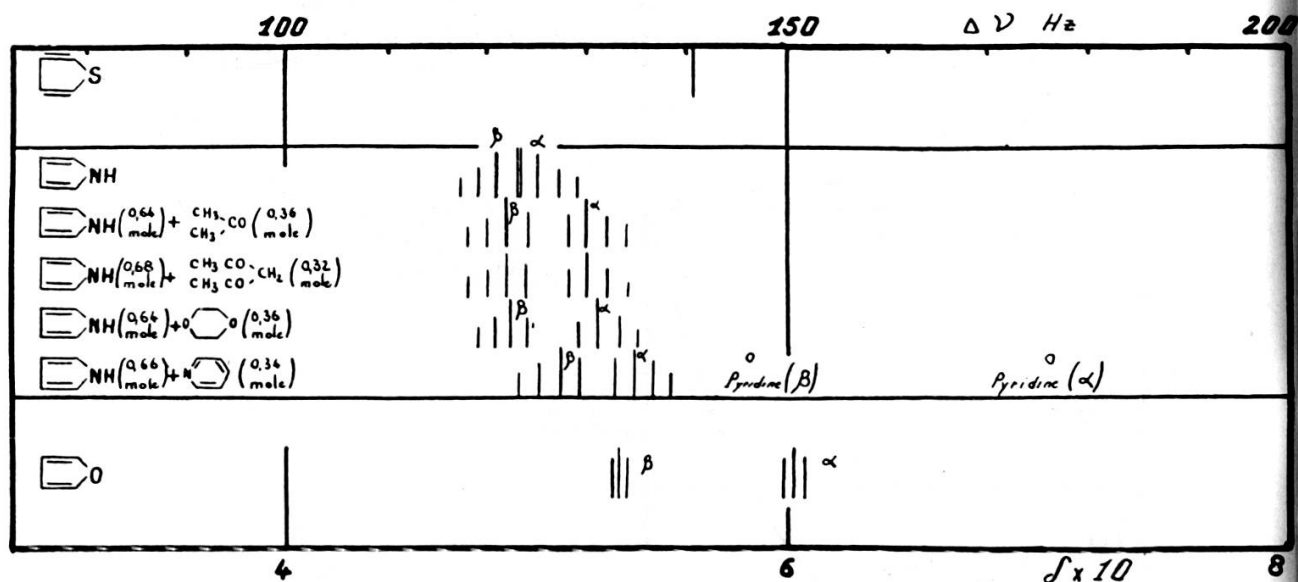


Fig. 5.

2. Alcools et phénols.

M^lles Martin et Herail [3] ont étudié les mélanges de divers alcools et phénols avec C^6H^{12} ou CCl_4 d'une part (désassociation), dioxane ou pyridine d'autre part (désassociation + complexation): figures 3 et 4.

Pour les alcools éthylique et benzylique il est remarquable que le dioxane désassocie davantage (aux fortes concentrations) que C^6H^{12} ou CCl_4 : la désassociation l'emporte sur la complexation. Il en est de même pour le phénol et le parachlorophénol; cependant, pour l'orthochlorophénol, la complexation est prédominante (interaction de Cl et OH en ortho).

Par contre, dans tous les cas, pour la pyridine, la complexation est le phénomène essentiel; elle est toutefois plus marquée pour les composés aromatiques.

Enfin, pour le *salicylate de méthyle*, la dilution dans les divers solvants modifie peu la position de la raie du proton de OH: la *chélation* intramoléculaire entre OH et C = O de COOCH₃ empêche les liaisons intermoléculaires de se produire, résultat en bon accord avec les données de l'infrarouge sur ce problème.

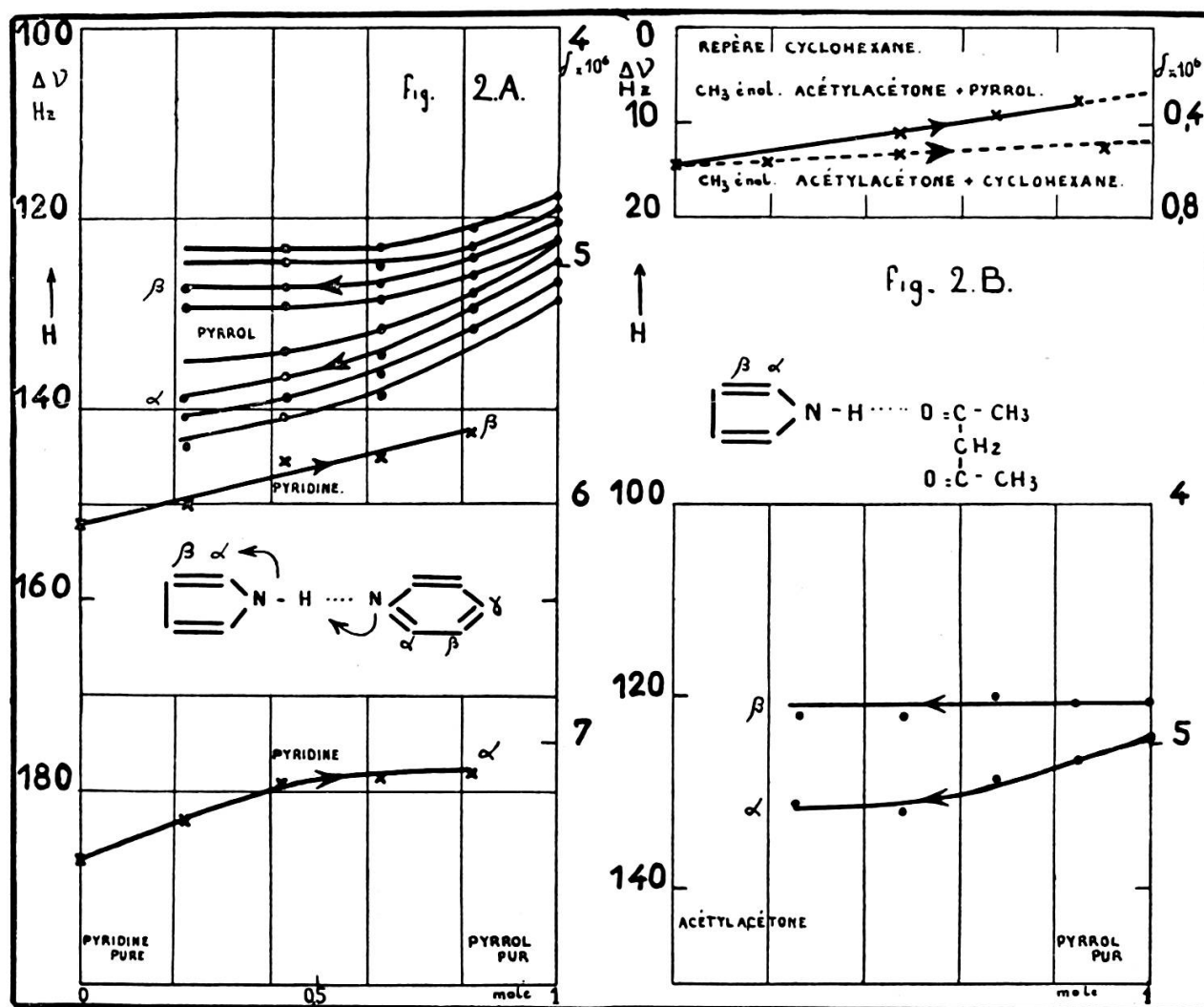


Fig. 6.

3. Effet intramoléculaire résultant de liaisons intermoléculaires.

M^{me} M. Freymann et R. Freymann [5] ont montré que la liaison hydrogène *intermoléculaire* entre pyrrole et pyridine produit un *accroissement* de l'action *intramoléculaire* de N sur les protons α et β du *pyrrole* et une *diminution* de l'action *intramoléculaire* de N sur les protons α , β et γ de la pyridine (fig. 5 et 6).

Un effet analogue se présente pour les mélanges pyridine- CuCl_2 : les électrons des couches incomplètes de Cu produisent un élargissement considérable de la raie α de la pyridine (alors que les effets en β et γ sont beaucoup plus faibles) (fig. 7).

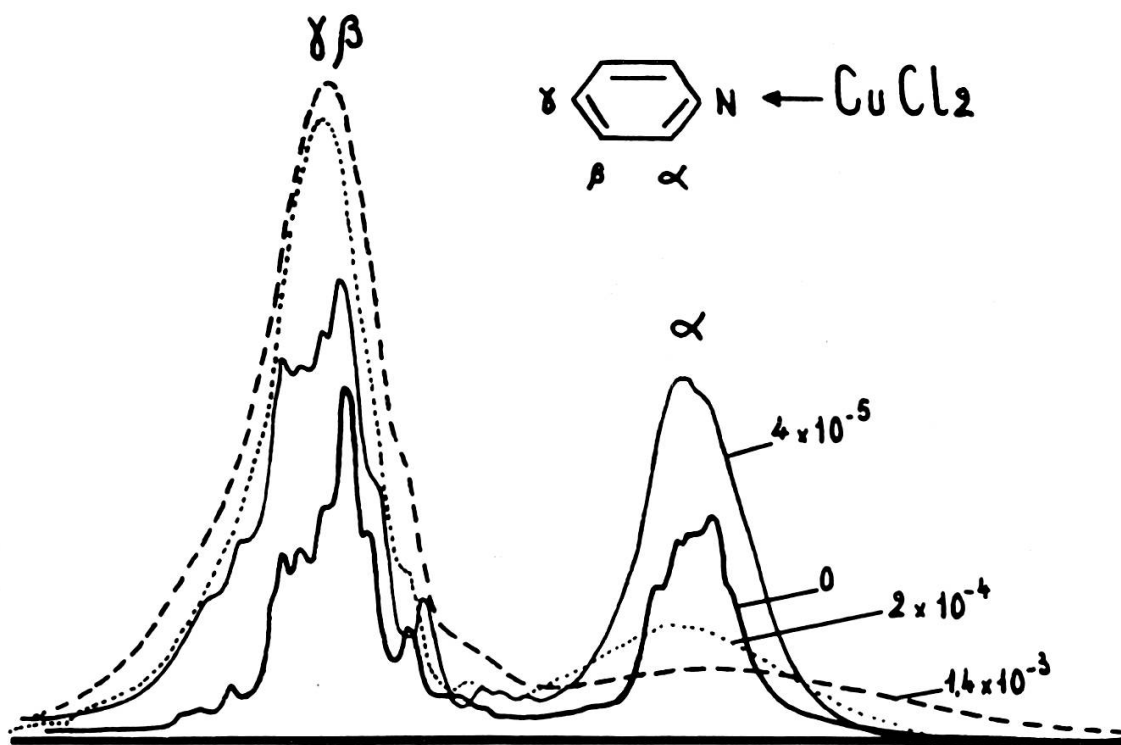


Fig. 1.

1. KOEHLIN, M^{me} M. et A. LE ROY, à paraître, *J. Chimie Physique*, 1959.
2. CORIO, DAILEY, *J.A.C.S.*, 1956, 78, 3043; *J. Chem. Phys.*, 1956, 25, 1291.
BAKER, *J. Chem. Phys.*, 1955, 23, 984.
BOTTNER BY, GLICK, *J. Chem. Phys.*, 1957, 26, 1651.
3. MARTIN, M^{lle} M et M^{lle} F. HERAIL, *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1959, 248, 1994.
4. MAVEL, G., *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1959, 248, 1505.
5. FREYMANN, M^{me} M., et R. FREYMANN, *Comptes Rendus Ac. Sc.*, 1959, 248, 677.