

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 40 (1967)
Heft: 5

Artikel: Détermination des signes des constantes de couplage $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ dans quelques composés organophosphores
Autor: Duval, E. / Béné, G.J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113778>

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: 03.02.2026

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

Détermination des signes des constantes de couplage $^{31}\text{P} - ^1\text{H}$ dans quelques composés organophosphores

par E. Duval et G. J. Béné

Institut de Physique Expérimentale Université de Genève (Suisse)

(6 XII 66)

Résumé. Les valeurs absolues et les signes relatifs des constantes d'interaction phosphore-proton dans le triéthyl phosphate, triéthyl phosphite, triéthyl thio-phosphate et tripropyl phosphate sont déterminées par analyse des spectres obtenus par résonance dans le champ magnétique terrestre. Les signes relatifs des constantes phosphore-proton et proton-proton sont obtenus par double résonance (observation du spectre protonique à 60 MHz, et irradiation du phosphore) pour le triéthyl phosphate, triéthyl phosphite, triéthyl thio-phosphate. Les signes absous de ces constantes sont fixés par comparaison à des résultats obtenus par ailleurs sur d'autres composés.

I. Introduction

Le calcul des énergies et des probabilités de transition d'un système de deux spins nucléaires [1] soumis à deux champs magnétiques l'un constant l'autre oscillant, perpendiculaire et de faible intensité par rapport au premier, nous apprend qu'il n'est pas possible de déterminer le signe de la constante d'interaction indirecte J entre ces deux spins par la mesure de la posititon et de l'intensité des raies du spectre de résonance. La détermination des temps de relaxation [2] conduit en général à la même conclusion; cependant lorsqu'un spin nucléaire se relaxe par deux mécanismes de relaxation avec le même temps de corrélation, il peut être possible de déterminer le signe de la constante d'interaction J par une mesure de ces temps de relaxation. Ce dernier cas a été envisagé théoriquement par SHIMIZU [3a] pour deux noyaux dont l'un se relaxe par interaction dipolaire avec l'autre et par anisotropie de déplacement chimique. Ainsi, le signe de la constante de couplage entre le proton et le fluor a-t-il pu être déterminé dans CHFCl_2 par MACKOR et MAC LEAN [3b]. Le signe de J peut aussi être déterminé par mesure des temps de relaxation dans le cas d'un système constitué par un noyau de spin $1/2$ et un noyau de spin 1 lorsqu'il y a relaxation par interaction dipolaire et quadrupolaire et lorsque certaines conditions sont remplies [4].

Quelques chercheurs ont réussi à déterminer le signe absolu de certaines constantes de couplage en comparant l'interaction indirecte, symbolisée par la constante J , à l'interaction dipolaire entre ces deux spins rendue non nulle par alignement des molécules. Ainsi BUCKINGHAM et MC LAUCHLAN [5] en alignant les molécules polaires de para-nitrotoluène par un champ électrique ont pu conclure que la constante d'interaction entre les deux protons en ortho est positive. SAUPE et ENGLERT [6] orientent les molécules en les dissolvant dans un liquide cristallin de type nématique et trouvant alors que les constantes d'interaction entre protons en ortho d'une part et entre protons en méta d'autre part sont positives dans le benzène.

Comme nous venons de le voir, la détermination du signe absolu des constantes d'interaction est généralement difficile, bien qu'elle soit possible dans certains cas. Toutefois si l'on détermine le signe absolu d'une constante, on peut connaître celui d'autres constantes par détermination des signes relatifs de ces différentes constantes. Mettre en évidence les signes relatifs revient à disposer sur le diagramme d'énergie les différentes raies les unes par rapport aux autres. Le plus souvent, pour ce faire, il est nécessaire de transformer la structure du spectre ordinaire, soit en appliquant un champ de radiofréquence H_1 intense capable d'induire des transitions à double quanta [7], soit en appliquant un deuxième champ de radiofréquence produisant des effets différents suivant son intensité (spin de coupling [8], spin tickling [8], redistribution de populations [9]).

Cependant dans certains cas les signes relatifs peuvent être déterminés par simple analyse du spectre ordinaire. Il existe plusieurs situations où les signes relatifs des constantes de couplage apparaissent directement dans le spectre [10]. Le cas qui nous intéresse particulièrement est celui où nous pouvons séparer les noyaux en deux groupes tels que les constantes de couplage intergroupes soient très faibles par rapport aux déplacements chimiques inter-groupes, et que les déplacements chimiques intra-groupes soient faibles par rapport aux constantes de couplage intra-groupes. S'il en est ainsi les fonctions propres du système sont représentées par le produit des fonctions propres de chacun des groupes. Par conséquent, les constantes de couplage intergroupes jouent le rôle de déplacements chimiques à l'intérieur des n parties du spectre d'un groupe, n étant le nombre d'états de base non dégénérés (seules les constantes de couplage intergroupes étant considérées par cette dégénérescence) produits des fonctions $+ \frac{1}{2}$ ou $- \frac{1}{2}$ de chaque noyau de l'autre groupe.

Comme application de ce qui précède, nous nous sommes proposés de mesurer les constantes d'interaction phosphore-proton dans quelques composés organophosphorés, de comparer leurs signes et si possible de déterminer leur signe absolu à partir de résultats déjà obtenus sur d'autres substances.

Pour la mesure des constantes inférieures à 1 Hz, nous avons utilisé la technique de résonance dans le champ magnétique terrestre, car elle permet une mesure précise des distances de raie et une meilleure résolution de celles-ci du fait d'une homogénéité très bonne. D'autre part, la structure du spectre à un tel champ le permettant, nous avons déterminé les signes relatifs des constantes de couplage phosphore-proton à l'aide de cette technique. Enfin, comme les signes relatifs des constantes de couplage phosphore-proton et proton-proton n'apparaissent pas dans les spectres en champ faible, nous nous sommes servis de la technique de double résonance (spin decoupling) en champ fort où les spectres sont plus simples, pour les déterminer.

II. Signes relatifs des constantes phosphore-proton. Spectres en champ faible

Avant d'étudier les spectres, nous allons brièvement décrire l'installation qui a permis de les obtenir.

A) Dispositif expérimental

Nous avons utilisé le spectromètre construit par HOCHSTRASSER [11] et quelque peu modifié par FINAZ [12].

1° Bobine et pont. La résonance se manifeste par une variation de la perméabilité magnétique de la substance dans laquelle a lieu le phénomène. Cette substance étant placée à l'intérieur de la bobine destinée à produire le champ tournant, finalement cette variation de perméabilité équivaut à une variation de la résistance série, et la dispersion à une variation de la self. On peut donc détecter la résonance avec une seule bobine, jouant à la fois le rôle d'émission et de détection, et non avec deux comme dans la méthode de Bloch.

Cette bobine est constituée par un cylindre creux sur lequel sont enroulées 19 couches de fil de Litz séparées par une feuille d'isolant destinée à diminuer la capacité répartie. Son facteur de qualité est alors d'environ 250 dans les conditions de fonctionnement, sa résistance à 1925 Hz étant d'environ 50 .Elle est insérée dans un pont en «T ponté» qui est un quadrupôle à impédance de transfert infinie à l'équilibre. La bobine et le pont sont placés dans un cube dont les parois sont blindées intérieurement et extérieurement par deux feuilles de cuivre de 0,5 mm d'épaisseur, destinées à diminuer le bruit venant de l'extérieur par induction électromagnétique dans la bobine. Les capacités étant sensibles aux variations de température, le pont sans la bobine est d'autre part contenu dans un vase Dewar. Tout ce dispositif est installé dans un chalet thermostatisé situé à 55 m. d'un autre contenant l'appareillage électronique. Les deux parties de l'installation sont alors reliées par des câbles coaxiaux enterrés dans une tranchée de 60 cm de profondeur.

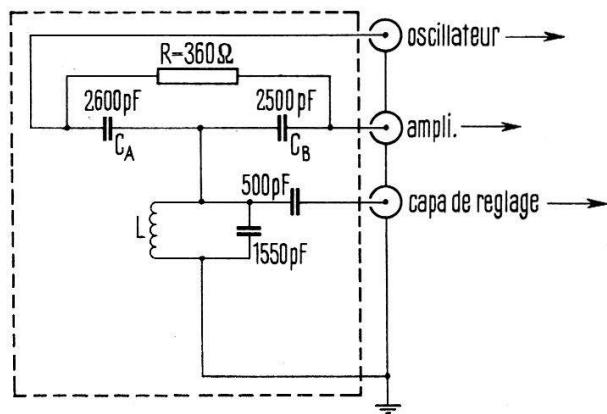


Figure 1
Pont en « T ponté ».

Le réglage fin du pont se fait à distance depuis le chalet où se trouve l'électronique; la capacité des câbles coaxiaux étant de 45 pF, un condensateur de 500 pF est connecté en série au câble de réglage de la capacité du pont. L'équilibre est obtenu

lorsque les deux relations suivantes, rendant l'impédance de transfert infinie, sont satisfaites :

$$L^2 C_A C_B R \omega^4 = R_s \quad (1)$$

$$L (C_A + C_B + C_0) \omega^2 = 1. \quad (2)$$

R_s étant la résistance série de la bobine, C_0 la capacité équivalente en parallèle sur cette bobine, les autres notations étant celles du schéma de la figure 1.

2° Oscillateur et déphaseur. L'énergie de radiofréquence est fournie par un oscillateur à quartz dont la fréquence est :

$$\nu = 1925 \text{ Hz}.$$

La tension alternative, prélevée à l'anode de la pentode entre les grilles de laquelle est monté un quartz, est appliquée à deux étages séparateurs. L'un de ceux-ci permet d'obtenir la tension à appliquer aux bornes du pont. Cette dernière peut être réglée, grâce à un atténuateur basse impédance, entre 5×10^{-3} et 5×10^{-8} V. L'autre étage suivi d'un déphaseur, dont la plage de réglage est de 200° , fournit la tension de référence qui est appliquée, avec une tension de polarisation de 67 V, aux grilles écran des lampes d'hétérodynage du détecteur synchrone et peut varier de 0 à 30 V eff.

3° Amplification. La tension de sortie du pont est appliquée au préamplificateur constitué par un transformateur d'impédance 125Ω - $60\,000 \Omega$ blindé, suivi d'une lampe d'amplification.

L'amplificateur lui-même comprend quatre étages dont le dernier est à sortie cathodyne. Il a un facteur de qualité de 70. Le gain en marche normale est de 30 000.

4° Hétérodynage et enregistrement. L'amplificateur est suivi d'un détecteur de phase synchrone dont les grilles écran des pentodes d'hétérodynage sont alimentées par la tension de référence fournie par le déphaseur qui suit l'oscillateur. Les constantes de temps d'intégration de ce lock-in peuvent varier de 0,5 à 7 secondes. La tension continue apparaissant entre les cathodes du dernier étage est appliquée à un enregistreur Varian G 10.

5° Champ magnétique terrestre, compensation, balayage. Le champ directeur est le champ magnétique terrestre qui a été choisi en raison de son homogénéité intéressante principalement pour la mesure des largeurs naturelles des raies de résonance. Pour qu'aucune anomalie locale ne s'ajoute à ce champ, le dispositif expérimental a été installé, comme nous l'avons déjà vu, dans deux chalets éloignés de toute habitation ou installation pouvant induire un champ perturbateur. Pour que le champ ne subisse aucune distorsion, le voisinage du chalet contenant la bobine a été débarrassé de toute substance ferromagnétique, ce chalet étant d'ailleurs placé à une distance de 55 m. de celui contenant les appareils électroniques. Les caractéristiques du champ magnétique ont été étudiées en détail, à l'aide du spectromètre de résonance, par HOCHSTRASSER [20]. En raison de la variation qu'il subit au cours d'une journée et aussi afin de l'ajuster de telle façon que la fréquence du champ *R.F.* soit la fréquence de résonance du proton, un champ d'appoint est produit à l'aide d'un des groupes d'enroulements du système de 4 bobines construit par ROCARD [13]. Le balayage en champ est assuré par l'autre groupe d'enroulements, alimenté par un courant en dents

triangulaires dont la source est un générateur T.B.F. La constante de bobinage des enroulements de champ est de 2,2 G/A, tandis que celle des enroulements de balayage est de 3,3 G/A. L'inhomogénéité due au champ d'appoint, qui est d'environ 7,8 mG, atteint 0,8 μG dans le volume de l'échantillon, ce qui est négligeable.

6° Caractéristiques. La tension due au signal nucléaire étant proportionnelle au carré du champ directeur, le remplacement d'un champ habituel de 15000 G, par le champ terrestre, fait perdre un facteur 10^9 sur l'amplitude du signal. Ce handicap est partiellement rattrapé par le soin particulier qui a été apporté à la fabrication de la bobine d'émission et de réception, par une augmentation du volume de l'échantillon qui atteint 8 litres dans cette installation. Malgré cela, le rapport signal sur bruit dont est fonction la sensibilité reste assez faible et ne dépasse pas 150 pour une concentration en hydrogène de 0,1 kg/m³ est dans les meilleures conditions.

Le pouvoir de résolution peut être estimé à 1 μG . En effet, l'inhomogénéité due au champ d'appoint est elle-même de 0,8 μG . Il est d'autre part limité par des fluctuations rapides du champ magnétique terrestre. Toutefois, il permet de faire des mesures de distance de raies avec une erreur absolue inférieure au centième de Hertz.

B) Spectres en champ faible. Détermination des signes relatifs des constantes d'interaction $^{31}\text{P} - ^1\text{H}$

Les molécules organophosphorées, étudiées ici, sont composées d'un atome de phosphore lié à trois groupements alcoxy identiques et éventuellement à un atome d'oxygène ou de soufre. Chaque groupement contient différents radicaux méthyle ou méthylène dans chacun desquels les protons sont magnétiquement équivalents. On peut donc affecter un moment cinétique F_R au groupe de protons R , F_R pouvant prendre différentes valeurs, et plusieurs fois la même valeur pour différents états dégénérés. Comme l'interaction entre les protons d'un groupe et ceux d'un groupe différent d'un autre groupement est pratiquement nulle, il suffit de ne considérer qu'un seul groupement pour le calcul du spectre du proton.

Avant d'écrire l'hamiltonien effectif du système constitué par le phosphore doué d'un moment cinétique F_P et d'une fréquence de résonance ν_P et par un groupement alcoyle dont les protons ont une fréquence de résonance ν_H nous faisons les deux remarques suivantes:

1° La fréquence de résonance est pratiquement la même pour tous les protons dans un champ de 0,46 G.

2° La fréquence de résonance dans le champ utilisé étant de 1925 Hz, celle du phosphore de 730 Hz et les constantes d'interaction phosphore-proton ne dépassant pas 10 Hz dans les molécules étudiées, un calcul de perturbation au premier ordre est suffisant pour l'interaction phosphore-proton.

En conséquence l'hamiltonien en question s'écrit:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & -\nu_H \sum_R F_z(R) - \nu_P F_z(P) + \sum_{RR'} J_{R-R'} \mathbf{F}(R) \cdot \mathbf{F}(R') \\ & + \sum_R J_{P-R} F_z(P) \cdot F_z(R) \end{aligned} \quad (3)$$

la sommation étant faite sur les groupes R de protons d'un groupement.

Le couplage entre phosphore et proton lève la dégénérescence entre les protons d'un groupe R et ceux d'un groupe R' et introduit un déplacement chimique effectif $\delta_{R-R'}$ égal à :

$$\delta_{R-R'} = \pm \frac{J_{P-R} - J_{P-R'}}{2}. \quad (4)$$

Le spectre protonique correspondant aux groupes R et R' est donc composé de deux parties symétriques, l'une correspondant au phosphore dans l'état $+ \frac{1}{2}$ et pour laquelle le déplacement chimique effectif est $-(J_{P-R} - J_{P-R'})/2$ et l'autre au phosphore dans l'état $- \frac{1}{2}$ et pour laquelle le déplacement chimique effectif est $(J_{P-R} - J_{P-R'})/2$.

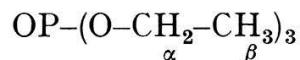
Il s'ensuit que si :

1° J_{P-R} et $J_{P-R'}$ sont de mêmes signes, le déplacement chimique effectif est égal à plus ou moins la demi différence de J_{P-R} et $J_{P-R'}$ prise en valeur absolue.

2° J_{P-R} et $J_{P-R'}$ sont de signes opposés le déplacement chimique effectif est égal à plus ou moins la demi somme de J_{P-R} et $J_{P-R'}$ prise en valeur absolue.

Ainsi, nous allons pouvoir connaître les signes relatifs des différentes constantes d'interaction phosphore-proton, après avoir analysé les spectres en champ faible. Il s'agit donc de calculer les spectres des systèmes formés par des ensembles de groupes de protons de groupements alcoyles dont l'équivalence magnétique inter-groupe est levée par l'interaction des protons avec le phosphore. Du fait que le couplage phosphore-proton est de l'ordre du couplage proton-proton à distance égale, on ne peut employer la méthode de perturbation. D'autre part, dans le cas le plus simple que nous avons étudié, c'est-à-dire le cas du groupement éthyle, des équations séculaires du troisième degré sont à résoudre malgré l'équivalence magnétique inter-groupe. Il est donc avantageux d'utiliser les méthodes de calcul par ordinateur. Mais sur les spectres en champ faible, il est difficile d'identifier les transitions; l'application de la méthode d'itération qu'utilise par exemple SWALEN et REILLY [14] dans leur programme, est donc problématique. D'ailleurs, il nous est plus facile d'utiliser, lorsqu'il n'est pas possible de les obtenir par une mesure directe en champ faible, les valeurs absolues des constantes d'interaction déterminées en champ fort où l'analyse des spectres est commode du fait que les déplacements chimiques sont importants. Le calcul est donc fait à partir de l'ensemble des paramètres déterminés soit directement sur le spectre en champ faible, soit sur le spectre en champ fort, pour différents cas des signes relatifs des constantes d'interaction phosphore-proton. La comparaison des spectres calculés et du spectre expérimental nous permet alors de juger des signes relatifs.

1. Spectres du triéthyl phosphate [15]. Suivant la nomenclature généralement adoptée, le spectre en champ faible du triéthyl phosphate,



est constitué par deux spectres A_2B_3 symétriques. Les déplacements chimiques entre H_α et H_β sont pour une partie symétrique du spectre, d'après (2,9 et (2,11)):

$$\delta_{\text{H}_\alpha} - \delta_{\text{H}_\beta} = \frac{|J_{P-\text{H}_\alpha} - J_{P-\text{H}_\beta}|}{2}$$

si $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha} J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ sont de mêmes signes et

$$\delta_{\text{H}_\alpha} - \text{H}_\beta = \frac{|J_{\text{P}-\text{H}_\alpha} + J_{\text{P}-\text{H}_\beta}|}{2}$$

si $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ et $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ sont de signes opposés.

On voit d'autre part qu'il est possible de déterminer $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ sur le spectre en champ faible, car, vu que le moment cinétique total du groupe H_α peut prendre la valeur 0, nous avons des transitions à la fréquence $\nu_{\text{H}} + (J_{\text{P}-\text{H}_\beta})/2$ et $\nu_{\text{H}} - (J_{\text{P}-\text{H}_\beta})/2$ donc la distance entre les deux raies correspondantes qui sont intenses par rapport aux autres, nous donne $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ en valeur absolue, distance qu'il est possible de mesurer avec une précision de 0,05 Hz compte tenu de la forme du spectre. Ce qui est intéressant, car $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ étant inférieure à 1 Hz, il n'est pas possible de la mesurer avec une précision suffisante en champ fort. On trouve alors:

$$J_{\text{P}-\text{H}_\beta} = 0,84 \pm 0,05 \text{ Hz}.$$

Le spectre à 60 MHz nous fournit les constantes $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ et $J_{\text{H}_\beta-\text{H}_\beta}$

$$J_{\text{P}-\text{H}_\alpha} = 8,4 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{H}_\alpha-\text{H}_\beta} = 7,14 \text{ Hz}$$

valeurs confirmées par AXTMANN et SHULER [16]

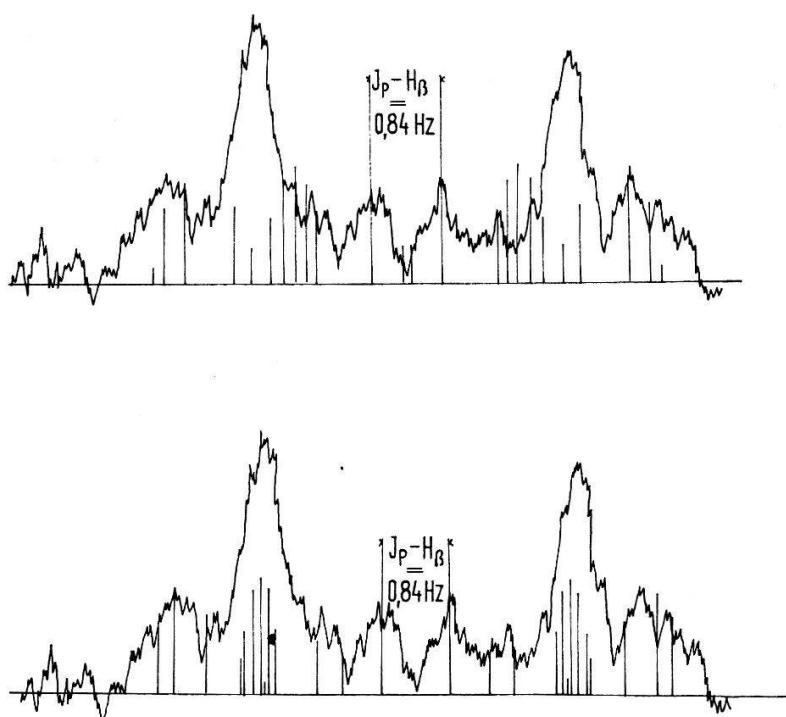


Figure 2

Comparaison du spectre expérimental à 1925 Hz et des spectres calculés du triéthyl phosphate.

1. Spectre calculé avec $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ et $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ de signes opposés
2. Spectre calculé avec $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ et $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ de mêmes signes

Pour le calcul des spectres théoriques, nous avons utilisé les calculs faits par WIBERG et NIST [17] pour des cas $A_2 B_3$ ayant des rapports J/δ différents. Nous avons interpolé entre les deux cas qui encadraient le nôtre. La comparaison avec le spectre expérimental d'abord obtenu par Finaz, nous permet de conclure que J_{P-H_α} et J_{P-H_β} sont de mêmes signes (figure 2).

2° Spectres du triéthyl phosphite [18] (figure 3) $P-(OCH_2-CH_3)_3$. Nous avons opéré de la même façon que pour le triéthyl phosphate et nous trouvons en valeur absolue :

$$J_{P-H_\alpha} = 7,9 \text{ Hz}, \quad J_{P-H_\beta} = 0,55 \pm 0,05 \text{ Hz}, \quad J_{H_\alpha-H_\beta} = 6,9 \text{ Hz}$$

J_{P-H_α} et J_{P-H_β} étant de signes opposés.

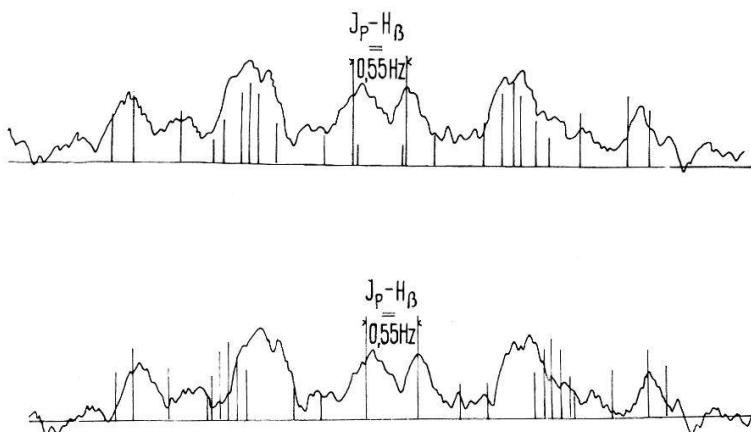


Figure 3

Comparaison du spectre expérimental à 1925 Hz et des spectres calculés du triéthyl phosphite.

1. Spectre calculé avec J_{P-H_α} et J_{P-H_β} de signes opposés
2. Spectre calculé avec J_{P-H_α} et J_{P-H_β} de mêmes signes

3° Spectres du triéthyl thio-phosphate (figure 4). $S=P-(O-CH_2-CH_3)_3$

$$J_{P-H_\alpha} = 9,85 \text{ Hz}, \quad J_{P-H_\beta} = 0,73 \pm 0,05 \text{ Hz}, \quad J_{H_\alpha-H_\beta} = 7,14 \text{ Hz}$$

J_{P-H_α} et J_{P-H_β} sont de mêmes signes.

4° Spectres du tripromyl phosphate [19] $O=P(OCH_2)_\alpha(CH_2)_\beta(CH_3)_\gamma$. Afin de pouvoir calculer le spectre en champ faible, nous avons déterminé les valeurs absolues des constantes d'interaction du tripromyl phosphate à l'aide des spectres à 60 et 100 MHz. Chaque multiplet de ces spectres a été examiné soigneusement après l'avoir obtenu par un balayage lent. Le multiplet correspondant aux protons H_α se compose de deux triplets légèrement décalés qui nous permettent de déterminer J_{P-H_α} et $J_{H_\alpha-H_\beta}$. Le multiplet correspondant aux protons H_β est plus complexe. Nous devons utiliser le calcul exact fait par CORIO [15] dans le cas $A_2 B_3$ pour déterminer $J_{H_\beta-H_\gamma}$, le rapport $J_{H_\beta-H_\gamma}/\delta$ ($H_\beta - H_\gamma$) étant de l'ordre de 0,1 à 100 MHz. Ces trois premières constantes

étant déterminées, on peut alors évaluer la valeur approximative de $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$. Finalement, nous avons les valeurs suivantes:

$$J_{\text{P}-\text{H}_\alpha} = 7,65 \text{ Hz}; J_{\text{P}-\text{H}_\beta} \approx 0,8 \text{ Hz}; J_{\text{H}_\alpha-\text{H}_\beta} = 6,8 \text{ Hz}; J_{\text{H}_\beta-\text{H}_\gamma} = 7,5 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{P}-\text{H}_\gamma} \approx J_{\text{H}_\alpha-\text{H}_\gamma} \approx 0.$$

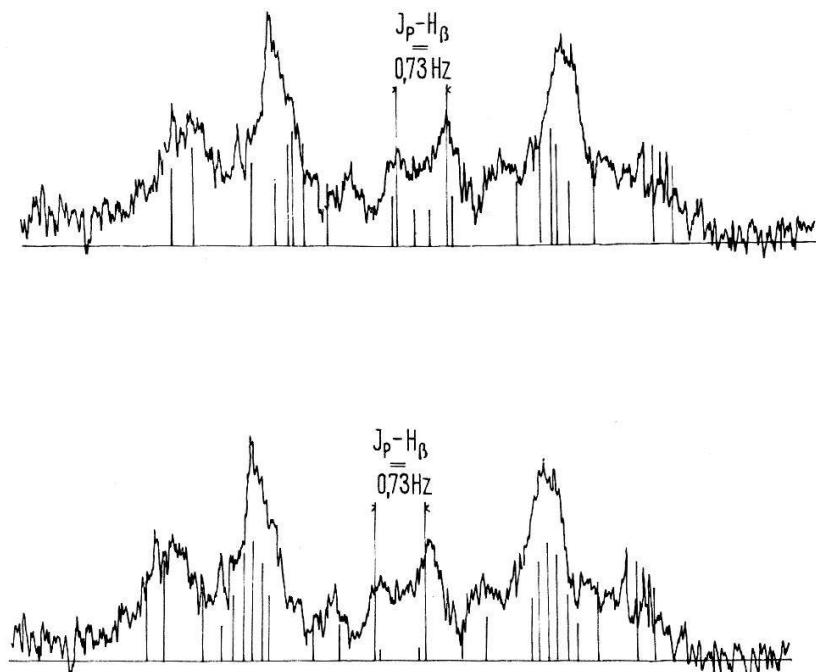


Figure 4

Comparaison du spectre expérimental à 1925 Hz et des spectres calculés du triéthyl thio-phosphate.

1. Spectre calculé avec $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ et $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ de signes opposés
2. Spectre calculé avec $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ et $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ de mêmes signes

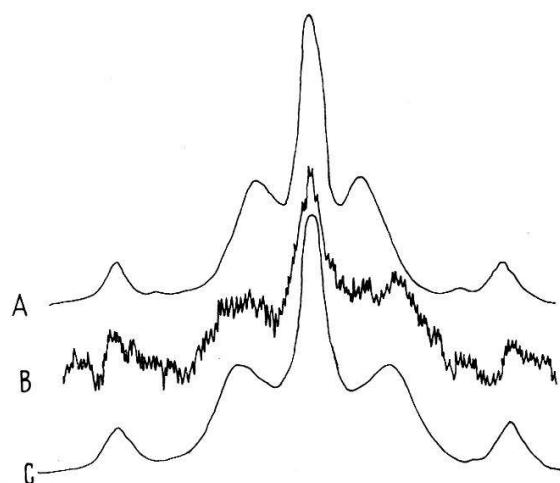


Figure 5

Comparaison du spectre expérimental à 1925 Hz et des spectres calculés du tripropyl phosphate avec $J_{\text{P}-\text{H}_\beta} = 0,8 \text{ Hz}$.

- A: Spectre calculé avec $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ et $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ de signes opposés
- B: Spectre expérimental
- C: Spectre calculé avec $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ et $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ de mêmes signes.

Sur le spectre en champ faible, on ne peut pas, comme pour les composés précédents, déterminer directement la valeur de J_{P-H_β} du fait que le moment cinétique du groupe H_β ne prend pas la valeur 0, tandis que J_{P-H_α} peut l'être. La mesure de cette dernière sur le spectre dans le champ magnétique terrestre confirme la valeur trouvée en champ fort.

L'emploi du programme de SWALEN et REILLY [14], NMRIT (O initération) a permis de calculer les spectres théoriques à 0,45 G, correspondant à différentes valeurs de J_{P-H_β} soit : 0,6 Hz, 0,8 Hz, 1,0 Hz ; les signes relatifs de J_{P-H_α} et J_{P-H_β} étant identiques ou différents. Nous avons d'ailleurs pu obtenir la forme théorique des spectres grâce au programme NMRPLOT des auteurs qui viennent d'être cités. Nous avons choisi une largeur de raie de 0,4 Hz, valeur déterminée pour le triméthyl phosphate.

L'accord entre le spectre théorique et le spectre expérimental a lieu pour J_{P-H_α} et J_{P-H_β} de mêmes signes (figure 5).

III. Double irradiation – détermination du signe relatif des constantes d'interaction $^{31}P-^1H$ et $^1H-^1H$

Grâce aux spectres dans le champ magnétique terrestre nous avons pu déterminer les signes relatifs des constantes d'interaction J_{P-H_α} et J_{P-H_β} . Il peut être intéressant maintenant de comparer les signes des constantes J_{P-H_α} et $J_{H_\alpha-H_\beta}$ car alors par comparaisons successives, il sera possible de connaître le signe absolu de l'interaction phosphore-proton. Mais les signes relatifs des constantes J_{P-H_α} ou J_{P-H_β} et $J_{H_\alpha-H_\beta}$ n'apparaissent pas sur le spectre normal en champ terrestre. Pour les déterminer, on pourrait, par exemple, irradier le phosphore à une fréquence déterminée, tout en observant le spectre du proton. En champ faible, comme nous l'avons déjà vu, il est très difficile de distinguer les différentes transitions du spectre protonique, du fait que des déplacements chimiques vrais entre les différents protons sont nuls ; l'identification des raies, donc la détermination des signes relatifs par cette méthode, dans de telles conditions, est très difficile. Pour cette raison, nous avons utilisé le découplage sélectif du phosphore et du proton par irradiation du phosphore en champ fort, où les spectres peuvent être analysés grossièrement par un calcul de perturbation au premier ou au second ordre.

A) Situation du problème

Nous voulons déterminer les signes relatifs de $J_{H_\alpha-H_\beta}$ et de J_{P-H_α} , en découplant, si l'on peut s'exprimer ainsi, P^{31} et les protons H_β pour certaines transitions. Le calcul [8] montre en effet que si nous irradions l'échantillon avec un champ de radiofréquence à la fréquence moyenne des transitions du phosphore pour lesquelles le moment cinétique du groupe des protons H_α a une certaine valeur, le splitting disparaît entre les transitions de H_β pour lesquelles $F_z(H_\alpha)$ a la même valeur, lorsque l'amplitude du champ oscillant est telle que $2\pi J_{P-H_\alpha} > \gamma_{PH_2} \gg 2\pi J_{P-H_\beta}$. Nous allons donc observer le spectre de H_β par balayage en champ, tout en irradiant un multiplet donné du spectre du phosphore. Mais est-il possible d'irradier un multiplet du phosphore à l'aide d'une fréquence fixe tout en balayant en champ sur le spectre du proton ?

Nous remarquons d'abord que le rapport gyromagnétique du proton est grossièrement trois fois plus grand que celui du phosphore. Donc une variation de champ produit une variation de fréquence de résonance environ trois fois moins grande pour le phosphore que pour le proton. Nous notons d'autre part, que les constantes d'interaction $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ dans les différentes molécules étudiées sont du même ordre que les constantes $J_{\text{H}_\alpha-\text{H}_\beta}$ tout en leur étant légèrement supérieures, et que les constantes $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$ sont environ dix fois plus petites que ces deux premières. On peut donc se rendre compte qu'il n'est possible d'irradier qu'un seul multiplet à la fois dans le spectre du phosphore, les raies de ce multiplet étant distantes de $J_{\text{P}-\text{H}_\beta}$, en balayant en champ sur le spectre du proton.

Pour raisonner nous pouvons considérer le champ comme fixe sur le phosphore. Ainsi la fréquence moyenne d'irradiation des transitions:

$$m_{\text{P}}, m_{\text{H}_\alpha}, m_{\text{H}_\beta} \rightarrow m_{\text{P}} - 1, m_{\text{H}_\alpha}, m_{\text{H}_\beta}$$

où m_{H_β} peut prendre toutes les valeurs possibles, est égale, l'effet d'écran étant sous-entendu (comme d'ailleurs dans les formules qui suivront) à:

$$\nu_a = \gamma_{\text{P}} H_0 / 2\pi - J_{\text{P}-\text{H}_\alpha} m_{\text{H}_\alpha}$$

H_0 étant le champ magnétique considéré comme fixe.

Tandis que la fréquence moyenne d'irradiation des transitions:

$$m_{\text{P}}, m_{\text{H}_\alpha} - 1, m_{\text{H}_\beta} \rightarrow m_{\text{P}} - 1, m_{\text{H}_\alpha} - 1, m_{\text{H}_\beta}$$

est égale à:

$$\nu_b = \gamma_{\text{P}} H_0 / 2\pi - J_{\text{P}-\text{H}_\alpha} (m_{\text{H}_\alpha} - 1).$$

D'après le calcul, on voit que la fréquence ν_a a pour effet de supprimer l'effet du couplage pour les transitions:

$$m_{\text{P}}, m_{\text{H}_\alpha}, m_{\text{H}_\beta} \rightarrow m_{\text{P}}, m_{\text{H}_\alpha}, m_{\text{H}_\beta} - 1$$

où m_{H_β} peut prendre toutes les valeurs possibles.

C'est-à-dire si ν_0 est la fréquence fixe de résonance du proton, pour les transitions dont le champ de résonance est égal à:

$$H_a = (\nu_0 + J_{\text{H}_\alpha-\text{H}_\beta} m_{\text{H}_\alpha}) 2\pi/\gamma_{\text{H}}$$

autrement dit à la fréquence ν_a correspond le champ H_a et à la fréquence ν_b le champ H_b tel que:

$$H_b = [\nu_0 + J_{\text{H}_\alpha-\text{H}_\beta} (m_{\text{H}_\alpha} - 1)] 2\pi/\gamma_{\text{H}}.$$

Donc, si $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ et $J_{\text{H}_\alpha-\text{H}_\beta}$ sont positifs, à la fréquence basse ν_a correspond le champ élevé H_a et à la fréquence élevée ν_b le champ bas H_b . Pratiquement on peut alors conclure que, d'une part, si la fréquence basse confond le multiplet en champ élevé en une seule raie, les constantes $J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ et $J_{\text{H}_\alpha-\text{H}_\beta}$ sont de même signe, et que d'autre part, si cette fréquence basse confond le multiplet en champ bas en une seule raie, ces deux constantes sont de signe opposé.

B) Correspondance entre le spectre du phosphore et le spectre du proton

Une difficulté surgit dans l'étude des différentes molécules qui nous intéressent du fait que le phosphore interagit avec trois groupements alcoxy identiques.

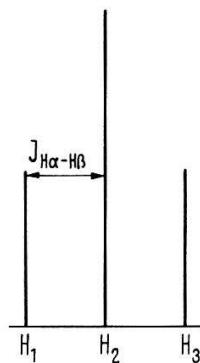


Figure 6

Multiplets du spectre des protons H_β .

Pour le triéthyl phosphate par exemple, le spectre du phosphore est du type $X A_6 B_9$, tandis que celui du proton est du type $X A_2 B_3$. Nous devons donc déterminer la correspondance entre les différentes raies du spectre du phosphore et les raies du spectre du proton et plus spécialement du spectre de H_β .

Le spectre du phosphore (figure 6) est aisément déterminé par un calcul de perturbation au premier ordre. Il est composé de 7 multiplets $P_1, P_2 \dots P_7$ correspondant aux 7 valeurs possibles, $3, 2 \dots -3$, du nombre quantique $F_z(A_6)$, chaque multiplet comporte lui-même 10 raies correspondant aux 10 valeurs possibles du nombre quantique $I_z(B_9)$.

Le spectre du proton H_β (figure 7) est lui-même formé, au premier ordre, de 3 doublets H_1, H_2, H_3 correspondant aux 3 valeurs possibles $1, 0, -1$ du nombre quantique $F_z(A_2)$, A_2 se rapportant ici aux protons d'un seul groupement méthylène. Les signes relatifs de J_{P-H_α} et de $J_{H_\alpha-H_\beta}$ sont pris arbitrairement.

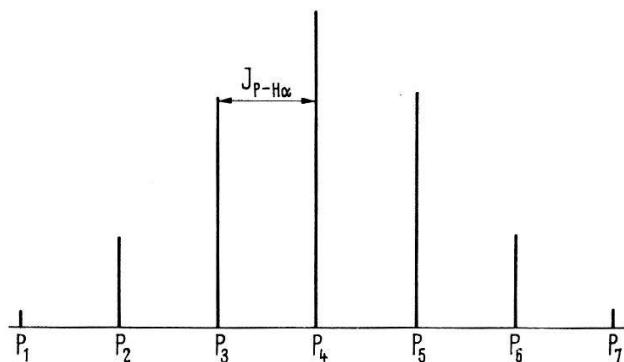


Figure 7

Multiplets du spectre du phosphore.

Si parmi les 6 spins A_6 on choisit les deux spins A_2 interagissant avec un groupement méthylène, entre les états de spin de A_6 pour lesquels $F_z(A_6)$ a une certaine valeur, on peut dénombrer le nombre d'états de A_2 pour lesquels $F_z(A_2)$ a une valeur

donnée. Or, pour $F_z(A_6) = m_{A_6}$ il y a $6!/n_\alpha! n_\beta!$ états, n_α étant le nombre de spins dans l'état $+1/2$ et n_β le nombre de spins dans l'état $-1/2$. Parmi ces derniers on compte un nombre d'états où $F_z(A_2) = m_{A_2}$, égal au nombre d'états que l'on peut former avec 4 spins pour $I_z(A_4) = m_{A_6} - m_{A_2}$, multiplié par le nombre d'états que l'on peut former

Tableau 1
Correspondance entre spectre du phosphore et spectre de H_α .

m_{A_6}	n_P	m_{A_P}	n_H
3	1	1	1
2	6	1	4
		0	2
1	15	1	6
		0	8
		-1	1
0	20	1	4
		0	12
		-1	4

avec 2 spins pour $F_z(A_2) = m_{A_2}$. La correspondance entre les multiplets $P_1, P_2 \dots P_7$ et les doublets H_1, H_2, H_3 s'établit comme dans le tableau (1) où le nombre n_P d'états pour $F_z(A_6) = m_{A_6}$ mesure l'intensité relative du multiplet correspondant du phosphore, et où le nombre n_H d'états, parmi ces premiers pour lesquels $F_z(A_2) = m_{A_2}$, mesure la fraction d'intensité relative du multiplet correspondant de H_β , en relation avec celle du multiplet du phosphore.

Le tableau (1) peut être complété par symétrie pour les valeurs $-3, -2$ et -1 de $F_z(A_6)$.

Ce qui précède montre que si nous irradions le multiplet:

P_1 , les deux raies de H_1 se confondent dans une proportion de 1/16

P_1 , les deux raies de H_2 et H_3 se confondent dans une proportion de 0

P_2 , les deux raies de H_1 se confondent dans une proportion de 1/4

P_2 , les deux raies de H_2 se confondent dans une proportion de 1/16

P_2 , les deux raies de H_3 se confondent dans une proportion de 0

P_3 , les deux raies de H_1 se confondent dans une proportion de 3/8

P_3 , les deux raies de H_2 se confondent dans une proportion de 1/4

P_3 , les deux raies de H_3 se confondent dans une proportion de 1/16

et ainsi de suite.

Donc en pratique nous observons une évolution des 3 multiplets H_1, H_2, H_3 suivant la fréquence d'irradiation et au lieu d'avoir un effet de découplage complet aux fréquences $\nu_{\text{P}} - J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}, \nu_{\text{P}}$ et $\nu_{\text{P}} + J_{\text{P}-\text{H}_\alpha}$ pour les multiplets H_1, H_2 et H_3 respectivement, nous avons un maximum de cet effet. D'ailleurs cette évolution s'ajoute à celle qui fait que les deux raies du doublet du spectre au premier ordre se rapprochent de plus en plus pour se confondre à mesure que la fréquence d'irradiation se rapproche de la fréquence de découplage pour ce doublet.

C) Dispositif expérimental

Les expériences de double résonance ont été faites sur le spectromètre Varian H.R. 60 A de l'Institut de recherches de Cyanamid à Genève, dans lequel la sonde a été adaptée aux deux fréquences 60 et 24,3 MHz au moyen d'un simple circuit du type de celui de HOPKINS [20].

La fréquence de 24,3 MHz est synthétisée et stabilisée à l'aide d'un générateur à fréquence variable Schomandl auquel on fournit une fréquence de référence de 100 KHz précise à 10^{-9} près, émise par un multivibrateur Général-Radio. Le courant de sortie du Schomandl est amplifié. Il est ainsi possible d'obtenir facilement un champ oscillant d'une intensité de 0,1 G sur l'échantillon et de fréquence variable stable au Hz près.

D) Résultats des mesures [21]

Pour déterminer les signes relatifs des constantes J_{P-H_α} et $J_{H_\alpha-H_\beta}$ nous procédons de la façon suivante. Après avoir déterminé la fréquence approximative de résonance du phosphore correspondant au champ statique de résonance des protons H_β à la fréquence de 60 MHz, et fixé l'intensité du champ d'irradiation à une valeur convenable, nous observons le spectre des protons H_β pour différentes fréquences du champ d'irradiation balayant le spectre du phosphore. Dans chacun des composés étudiés, triéthyl phosphate, triéthyl thio-phosphate et triéthyl phosphite, nous remarquons que si nous faisons évoluer la fréquence d'irradiation d'une fréquence élevée vers une fréquence basse, l'effet de couplage $P-H_\beta$ disparaît d'abord pour le multiplet en champ bas, ensuite pour le multiplet central et enfin pour le multiplet en champ élevé (figures 8, 9, 10). D'après ce que nous avons écrit ci-dessus, nous pouvons conclure que J_{P-H_α} et $J_{H_\alpha-H_\beta}$ sont de mêmes signes dans les 3 molécules

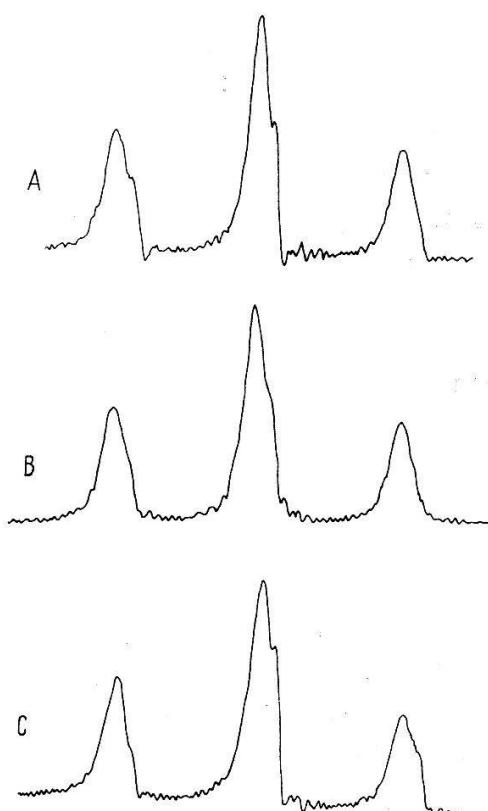


Figure 8

Evolution du spectre H_β du triéthyl phosphate à 60 MHz avec la fréquence du champ d'irradiation H_2 .

$$\begin{aligned} A: \nu_2 &= 24,287545 \text{ MHz} \\ B: \nu_2 &= 24,287555 \text{ MHz} \\ C: \nu_2 &= 24,287565 \text{ MHz} \end{aligned}$$

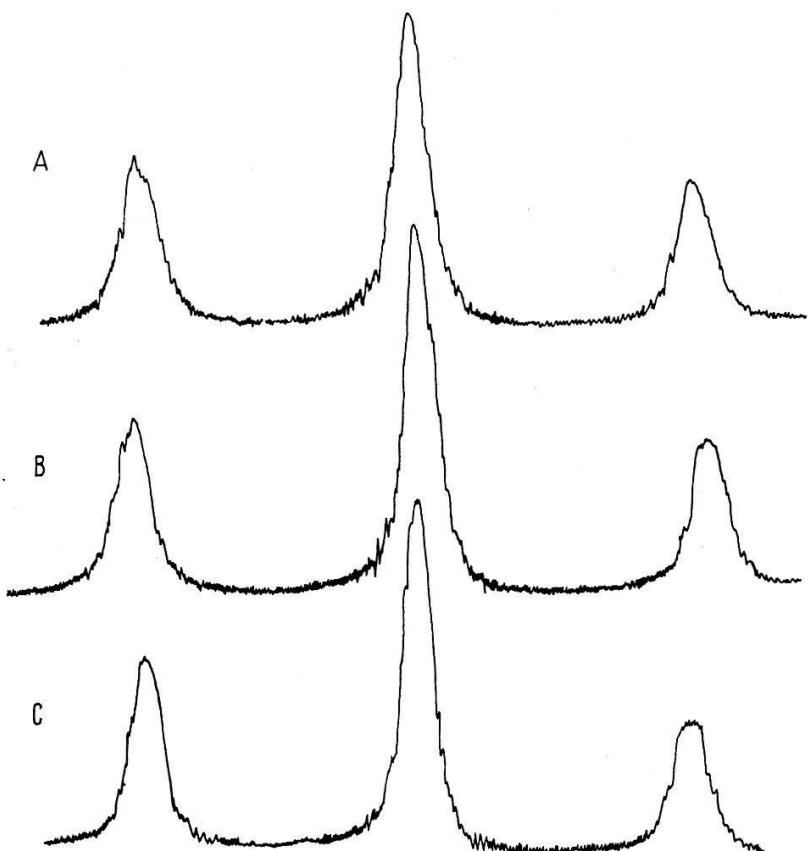


Figure 9

Evolution du spectre H_β du triéthyl phosphite à 60 MHz avec la fréquence du champ d'irradiation H_2 .

- A : $\nu_2 = 24,290980$ MHz
- B : $\nu_2 = 24,290988$ MHz
- C : $\nu_2 = 24,290996$ MHz

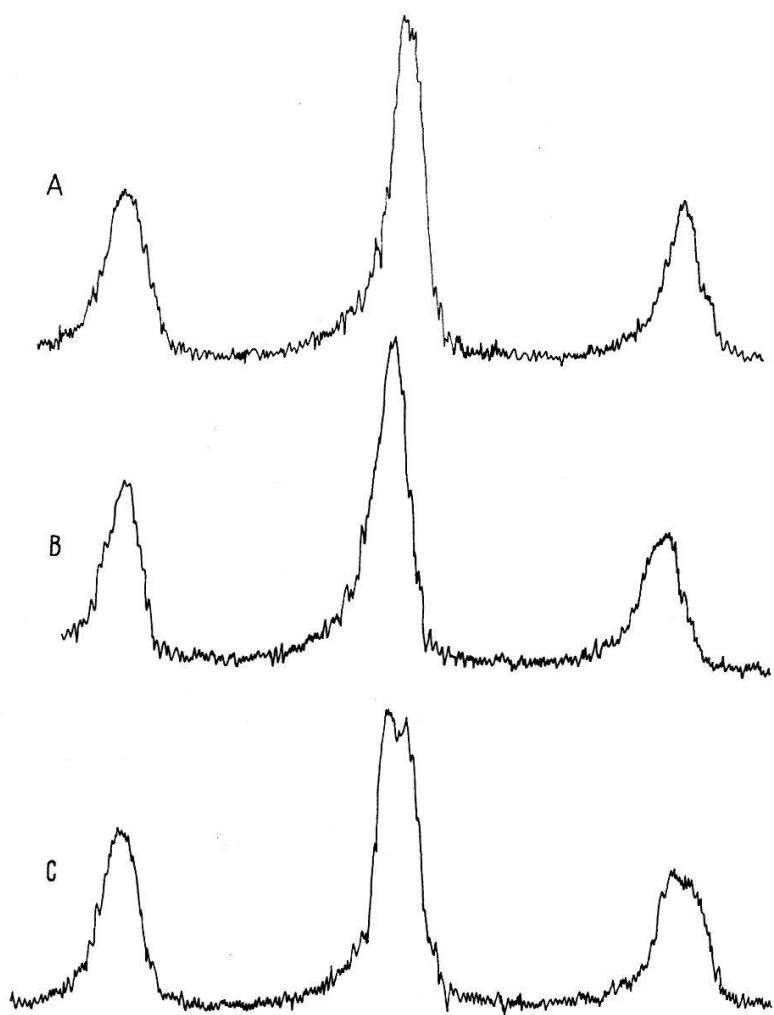


Figure 10

Evolution du spectre H_β du triéthyl thio-phosphate à 60 MHz avec la fréquence du champ d'irradiation H_2 .

- A : $\nu_2 = 24,289105$ MHz
- B : $\nu_2 = 24,289115$ MHz
- C : $\nu_2 = 24,289125$ MHz

étudiées. La détermination des signes J_{P-H_α} et $J_{H_\alpha-H_\beta}$ dans le tripropylphosphate a été tentée; cependant, à cause du faible déplacement chimique entre H_β et H_α il est difficile d'aboutir à une conclusion.

IV. Signe absolu des constantes d'interaction phosphore-proton

Conclusions

Par comparaisons successives, il est possible de connaître le signe absolu de $J_{H_\alpha-H_\beta}$ pour des groupements CH_2-CH_3 ou CH_2-CH_2 dans d'autres molécules. Comme nous l'avons déjà noté, BUCKINGHAM et McLAUCHLAN [5] ont mis en évidence le signe positif de la constante de couplage entre deux protons en *ortho* dans le *p*-nitrotoluène, en comparant ce couplage à l'interaction dipolaire rendue non nulle en moyenne par alignement des molécules par un champ électrique. Diverses mesures permettent de comparer les signes de la constante de couplage entre deux protons en *ortho* et celle de deux protons en *méta*, et de conclure que ces deux constantes sont de même signe. SAUPE et ENGLERT [6] ont déterminé directement le signe de la constante de couplage entre deux protons dans des positions relatives quelconques dans le benzène en alignant les molécules par dissolution dans un liquide à l'état nématique, et trouvent ainsi, par comparaison avec l'interaction dipolaire, que la constante de couplage entre deux protons en méta est positive. FREEMAN [22] compare ce dernier couplage au couplage $\text{C}^{13}-\text{H}$ (directement liés) dans le trichloro-benzène et met en évidence le signe identique de leurs constantes. Enfin LAUTERBUR et KURLAND [23] comparent les constantes d'interaction $\text{C}^{13}-\text{H}$ et proton-proton en position «vicinale», par double résonance, et trouvent qu'elles sont de même signe.

Si on suppose que le signe de $J_{H_\alpha-H_\beta}$ est identique dans les molécules organophosphorées considérées ici, et dans la molécule où le signe de $J_{H_\alpha-H_\beta}$ a été comparé à $J_{\text{C}^{13}-\text{H}}$, on peut donner le tableau suivant:

Tableau 2

Substances	$J_{H_\alpha-H_\beta}$ (Hz)	J_{P-H_α} (Hz)	J_{P-H_β} (Hz)
$\text{OP}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	+ 7,14	+ 8,4	+ 0,84
$\text{SP}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	+ 7,14	+ 9,85	+ 0,73
$\text{P}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$	+ 6,9	+ 7,9	- 0,55
$\text{OP}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	+ 6,8	$\pm 7,65$	$\pm 0,8$

Le calcul théorique des constantes d'interaction est difficile. Cependant, à l'aide de la méthode de la mésomérie et du modèle vectoriel de Dirac on peut exprimer les différentes constantes d'interaction indirecte en fonction des intégrales d'échange intra et inter-liaisons [24, 25]. Malheureusement le calcul de ces intégrales d'échange est encore problématique.

Ce travail a bénéficié d'un subside du Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique auquel les auteurs expriment leur reconnaissance.

V. Bibliographie

- [1] J. A. POPLE, W. G. SCHNEIDER and H. J. BERNSTEIN, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance* (McGraw-Hill Book Company Inc. New York, 1959).
- [2] A. ABRAGAM, *Principes du magnétisme nucléaire* (Presses univ. Paris).
- [3a] H. SHIMIZU, *J. Chem. Phys.* **40**, 3357 (1964).
- [3b] E. L. MACKOR & C. LEAN, *J. Chem. Phys.* **44**, 64 (1966).
- [4] J. M. ANDERSON, *Mol. Phys.* **8**, 505 (1964).
- [5] A. D. BUCKINGHAM, K. A. McLAUCHLAN, *Proc. Chem. Soc.* **144** (1963).
- [6] A. SAUPE, G. ENGLERT, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 462 (1963); A. SAUPE, *Proc. XIIIth Colloque Ampère* (North. Holl. Publ. cy), 320 (1964).
- [7] W.A. ANDERSON, R. FREEMAN, C. A. REILLY, *J. Chem. Phys.* **39**, 1618 (1963).
J. I. MUSHER, *J. Chem. Phys.* **40**, 983 (1964).
- [8] W.A. ANDERSON, R. FREEMAN, *J. Chem. Phys.* **37**, 85 (1962); R. FREEMAN, W.A. ANDERSON, *J. Chem. Phys.* **37**, 2053 (1962); J. D. BALDESCHWIELER, E. W. RANDALL, *Chem. Rev.* **63**, 81 (1963).
- [9] R. A. HOFFMAN, Bo GESTBLOM, S. FORSEN, *J. Mol. Spectr.* **13**, 221 (1964).
- [10] P. L. CORIO, *Chem. Rev.* **60**, 363 (1960).
- [11] G. HOCHSTRASSER, *Helv. phys. Acta* **34**, 189 (1961).
- [12] A. FINAZ, Diplôme, Institut de Physique de Genève (1963).
- [13] J. M. ROCARD, *Arch. Sci., Genève* **10**, 377 (1957).
- [14] J. D. SWALEN, C. A. REILLY, *J. Chem. Phys.* **37**, 21 (1962).
- [15] G. J. BÉNÉ, E. DUVAL, A. FINAZ, G. HOCHSTRASSER, *C. R. Acad. (Paris)* **256**, 2365 (1963).
- [16] E. W. SHULER, R. C. AXTMANN, D. P. 474, Savannah River, Lab. Dupont de Nemours Aiken (South-Carolina).
- [17] K. B. WIBERG, B. J. NIST, *Interpretation of N.M.R. spectra* (Benjamin, New York 1962).
- [18] G. J. BÉNÉ, E. DUVAL, A. FINAZ, G. HOCHSTRASSER, S. KOIDE, *Phys. Lett.* **7**, 34 (1963).
- [19] E. DUVAL, J. RANFT, G. J. BÉNÉ, *Mol. Phys.* **9**, 427 (1965).
- [20] R. C. HOPKINS, *Rev. Sci. Instr.* **35**, 1495 (1964).
- [21] E. DUVAL, E. A. C. LUCKEN, *Mol. Phys.* **10**, 499 (1966).
- [22] R. FREEMAN, *J. Chem. Phys.* **43**, 3087 (1965).
- [23] P. C. LAUTERBUR, R. J. KURLAND, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 3405 (1962).
- [24] S. KOIDE, E. DUVAL, *J. Chem. Phys.* **41**, 315 (1964).
- [25] E. DUVAL, *J. Chem. Phys.* in press (1966).