

## Méthodes et techniques

### La spectroscopie de résonance quadrupolaire nucléaire Principes et applications en chimie organique (2<sup>e</sup> partie)

par Jack Cousseau

*(Laboratoire de chimie organique,  
Institut de Recherches Scientifiques et Techniques,  
Université d'Angers,  
Boulevard Lavoisier, 49045 Angers Cedex)*



Dans l'article précédent (1), nous avons dégagé les principales caractéristiques de la spectroscopie de R.Q.N., en nous attachant à préciser quelles conditions théoriques et pratiques doivent être remplies pour qu'un échantillon donné fournisse un spectre, puis à mettre en évidence quels types d'information sur la structure de l'échantillon on peut s'attendre à recueillir et à exploiter par cette méthode : information sur le degré de symétrie d'une molécule à l'état solide, étude des mouvements thermique de la molécule dans le cristal, détermination des températures de transition de phase, évaluation des densités

de charge entourant un noyau résonnant, possibilité d'analyse structurale.

Toutefois, il ne s'est agi que de considérations générales, et il convient de voir plus concrètement à l'aide d'exemples comment ces diverses possibilités trouvent leur application en chimie organique et viennent ainsi augmenter l'éventail déjà riche des méthodes physico-chimiques plus largement répandues (I.R., U.V., R.M.N., spectrométrie de masse...).

A ce jour, plusieurs publications (2, 3, 4, 5) ont rassemblé les résultats des études R.Q.N. les plus significatives qui se rapportent aux composés organiques, et qui ont été réalisées jusqu'en 1972 environ. Pour l'essentiel, cet article s'alimente à ces publications, ainsi qu'à des travaux originaux parus dans la période 1972-1976. Néanmoins nous ne prétendons nullement présenter une revue exhaustive sur ce sujet. Nous souhaitons seulement faire ressortir l'intérêt et l'utilité de la R.Q.N. dans l'étude des composés organiques, et c'est pourquoi nous limitons notre propos aux éléments résonnants les plus couramment rencontrés dans ces composés, c'est-à-dire principalement le chlore, le brome et l'azote.

#### I. RQN du chlore

Le chlore est l'élément qui a été le plus étudié en R.Q.N. Plusieurs raisons expliquent ce fait : le domaine des fréquences de résonance à prospecter est d'un accès facile, notamment dans le cas des composés à liaison C—Cl (voir figure 1); les deux isotopes <sup>35</sup>Cl et <sup>37</sup>Cl constituant l'élément naturel sont résonnants, et les signaux fournis par ces noyaux sont en général de bonne intensité; les composés chlorés sont largement répandus.

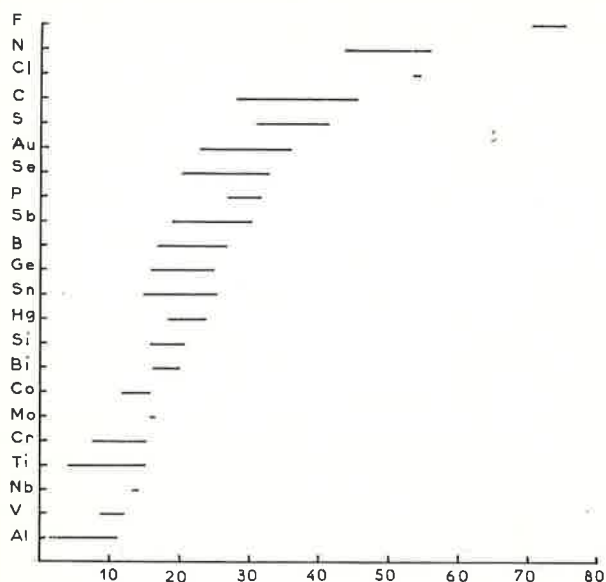


Figure 1. Corrélations entre fréquences de résonance RQN  $^{35}\text{Cl}$  (MHz) et nature de l'élément M entrant dans une liaison M — Cl (tiré de la référence 4).

Dans une structure donnée, les raies dues à l'isotope  $^{37}\text{Cl}$  se situent à plus basse fréquence que celles dues à l'isotope  $^{35}\text{Cl}$  en raison du rapport des moments quadripolaires nucléaires  $Q_{35\text{Cl}}/Q_{37\text{Cl}} = 1,2688$ , et elles sont environ trois fois moins intenses en raison du rapport d'abondance isotopique entre ces deux espèces. En général, seules les données relatives au noyau  $^{35}\text{Cl}$  sont utilisées comme référence de la R.Q.N. du chlore.

Les deux isotopes  $^{35}\text{Cl}$  et  $^{37}\text{Cl}$  possèdent un noyau de spin  $I = 3/2$ , d'où, comme on l'a vu dans l'article précédent, en l'absence de champ magnétique externe, le signal fourni par un noyau résonnant ne comprend qu'une seule raie de fréquence :

$$\nu = \frac{1}{2} \frac{e^2 Q q}{h} (1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}} \quad (I)$$

Le plus souvent, le chlore est un élément monocoordiné; ainsi, suivant l'approximation de Townes-Dailey, on peut encore exprimer cette fréquence de résonance selon :

$$\nu(\text{MHz}) = \frac{109,75}{2} \left( \frac{N_x + N_y - N_z}{2} \right) (1 + \eta^2/3)^{\frac{1}{2}} \quad (II)$$

où  $N_x$ ,  $N_y$  et  $N_z$  sont respectivement les populations des orbitales  $3p_x$ ,  $3p_y$  et  $3p_z$ , l'orbitale  $3p_z$  étant l'orbitale de liaison dans laquelle est engagée le chlore.

Si le chlore ne participe qu'à une liaison simple  $\sigma$ ,  $N_x = N_y = 2$  et  $\eta = 0$ , et la fréquence de résonance ne dépend que de  $N_z$ : plus la valeur de  $N_z$  est élevée (au maximum  $N_z = 2$ ), plus la fréquence de résonance est basse. D'autre part, la participation des orbitales  $3p_x$  et  $3p_y$  à une double liaison partielle  $\pi$  ( $N_x \neq N_y \neq 2$ ) a tendance à abaisser la fréquence de résonance (cas du chlore porté par exemple par un carbone de type  $sp^2$  ou  $sp$ ), dans la mesure où le caractère de la liaison  $\sigma$ , c'est-à-dire l'état d'hybridation et le degré de polarisation, reste inchangé; dans ce cas le paramètre d'asymétrie  $\eta$  n'est pas nul, et sa valeur permet d'évaluer ce caractère partiel de liaison  $\pi$ , ou nombre d'électrons délocalisée  $\rho_\pi$  :

$$\rho_\pi = \frac{2}{3} \left| \frac{(e^2 Q q/h)_{\text{mol}}}{(e^2 Q q/h)_{\text{at}}} \right| \eta \quad (III)$$

Toutefois, la valeur de  $\eta$  reste généralement faible, le plus souvent  $\eta \leq 0,1$ , et son influence sur la fréquence de résonance est peu importante.

La valeur de la population  $N_z$  reflète les effets électroniques du groupe M auquel est lié le chlore dans un motif M — Cl, et sa grande influence sur la fréquence de résonance permet d'utiliser cette fréquence à la manière du déplacement chimique en R.M.N. (voir figure 2). Ainsi la diminution de fréquence observée quand on passe du chlorure de

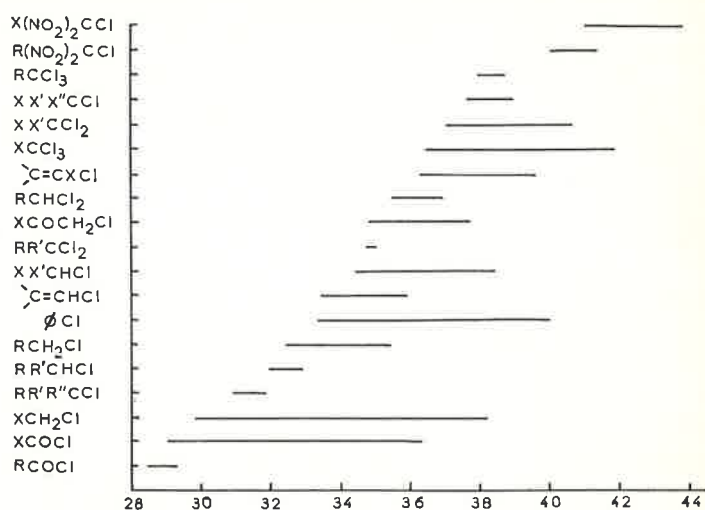


Figure 2. Domaines de fréquences RQN  $^{35}\text{Cl}$  (MHz) correspondant à des composés organiques contenant une liaison C — Cl.

X : groupement à effet — I (Constante de Taft  $\sigma_X^* > \sigma_{\text{H}}^*$ ).

R : groupement à effet + I (Constante de Taft  $\sigma_R^* \leq \sigma_{\text{H}}^*$ ).

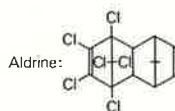
$\phi$  : aromatique ou hétérocycle directement lié au chlore (tiré de la référence 4).

propargyle au chlorure de *n*-propyle (tableau I) suit-elle la variation de l'électronégativité des atomes de carbone selon leur état d'hybridation  $sp > sp^2 > sp^3$ .

Tableau I.

Composé	Fréquence $^{35}\text{Cl}$ (MHz) à 77 °K
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$	32,25
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$	33,45
$\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2\text{Cl}$	34,81

Ce premier point permet très tôt de considérer la R.Q.N. comme une intéressante méthode d'analyse structurale (6), notamment dans le cas de composés polychlorés : d'après leurs spectres R.Q.N., il est possible par exemple de différencier la position des atomes de chlore dans des composés tels que les différents isomères de l'hexachloro-1,2,3,4,5,6 cyclohexane (7) ou tels que des pesticides de la famille de l'aldrine (8), chacun des atomes de chlore dans ces composés fournissant un signal particulier.



Ces premiers exemples montrent quelques-unes des applications de la R.Q.N. en chimie organique, et dans un but de clarification nous rangerons en quatre rubriques les données disponibles à partir des études réalisées.

### I.1. Corrélation entre fréquences de résonance et constantes du type Hammett-Taft.

Dans la série des chlorobenzènes diversément substitués par des groupements R, on trouve entre les fréquences  $^{35}\text{Cl}$  et les constantes de Hammett  $\sigma$  des groupements R la relation (9) :

$$\nu = [34,826 + 1,024 \Sigma \sigma] (\text{MHz}) \quad (IV)$$

Cette relation (IV) a été améliorée par D. Biedenkapp et A. Weiss qui séparent les contributions inductives et mésomères selon la position des groupements R sur le cycle par rapport au chlore (10) :

$$\nu = 34,540 + 2,978 \Sigma \sigma_{\text{I}} (\text{ortho}) + 0,470 \Sigma \sigma_{\text{R}} (\text{ortho}) + 1,310 \Sigma \sigma_{\text{I}} (\text{méta}) + 0,360 \Sigma \sigma_{\text{R}} (\text{méta}) + 0,940 \Sigma \sigma_{\text{I}} (\text{para}) + 0,056 \Sigma \sigma_{\text{R}} (\text{para}) \quad (V)$$

Cette dernière relation (V) met en évidence que les fréquences de résonance sont beaucoup plus sensibles aux effets inductifs qu'aux effets mésomères; elle s'applique également aux chloro-pyridines (2) et chloro-diazines (11).

En série aliphatique, les fréquences  $^{35}\text{Cl}$  des composés du type  $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{M}-\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ) peuvent également être reliées aux constantes de Taft  $\sigma^*$  affectées aux groupements  $\text{R}^1, \text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  (12) :

$$\begin{aligned} \text{M} = \text{C} : \nu \text{ (MHz)} &= 32,05 + 1,109 \Sigma \sigma^* \\ \text{M} = \text{Si} : \nu \text{ (MHz)} &= 16,65 + 0,399 \Sigma \sigma^* \\ \text{M} = \text{Ge} : \nu \text{ (MHz)} &= 17,42 + 0,937 \Sigma \sigma^* \\ \text{M} = \text{Sn} : \nu \text{ (MHz)} &\approx 12,4 + 1,43 \Sigma \sigma^* \end{aligned} \quad (\text{VI})$$

Les coefficients apparaissant devant le signe somme reflètent la sensibilité avec laquelle les effets électroniques des substituants  $\text{R}^1, \text{R}^2$  et  $\text{R}^3$  sont transmis au chlore à travers de l'élément  $\text{M}$  : il apparaît ainsi clairement que le silicium transmet beaucoup moins ces effets que le carbone.

Ces corrélations sont utiles d'un double point de vue : d'une part elles peuvent permettre de prévoir les fréquences de résonance attribuables à des composés comportant des groupements dont les constantes de Hammett-Taft sont connues; d'autre part, il est possible d'en déduire de nouvelles constantes polaires  $\sigma$  ou  $\sigma^*$  pour des groupements non étudiés jusque-là. Ainsi, I. P. Biryukov et M. G. Voronkov (13) ont déterminé la valeur des paramètres  $\sigma^*$  relatifs à 29 nouveaux groupements, leurs résultats ayant été ensuite confirmés par des corrélations en R.M.N.  $^1\text{H}$  (14).

Dans le même ordre d'idées, on trouve encore une relation simple entre le  $\text{pK}_a$  des acides  $\text{R}-\text{COOH}$  et les fréquences  $^{35}\text{Cl}$  des dérivés chlorés  $\text{R}-\text{Cl}$  (15) :

$$\text{pK}_a = [6,82 - 0,0592 \nu_{\text{R-Cl}} \text{ (MHz)}] \pm 0,04 \quad (\text{VII})$$

Par l'intermédiaire des données R.Q.N.  $^{35}\text{Cl}$  fournies par le motif  $\text{P}-\text{Cl}$  dans des composés tels que  $\text{RR}'\text{PCI}$ ,  $\text{RPCl}_2$  (16) ou  $\text{RR}'\text{P(X)Cl}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}, \text{Se}$ ) (17), on peut également discuter des effets électroniques transmis à l'atome de phosphore par les groupements  $\text{R}, \text{R}'$  et  $\text{X}$ .

## I.2. Stéréochimie du chlore.

Très peu de données sont disponibles sur les stéréoisomères éthyléniques. Signalons d'une part une étude des dichloro-1,2 éthylène *cis* et *trans* (18) dont l'écart de fréquence entre les deux isomères est trop faible pour avoir une valeur analytique (tableau II).

Tableau II.

dichloro-1,2 éthylène <i>cis</i> :	= 34,837 ; 34,894
dichloro-1,2 éthylène <i>trans</i> :	= 34,497
(Fréquences $^{35}\text{Cl}$ en MHz à 77 K.)	

d'autre part, les résultats fournis par l'acide mucochlorique  $\text{CHO}-\text{C}(\text{Cl})=\text{C}(\text{Cl})-\text{COOH}$  (19) s'accordent avec une structure où les deux atomes de chlore sont en position *trans* l'un par rapport à l'autre.

Plus fournie est l'étude de la stéréochimie du chlore dans les composés cycliques. Les données R.Q.N.  $^{35}\text{Cl}$  issues d'un certain nombre de dérivés cyclaniques dichlorés -1,2 (20) montre que l'isomère *cis* résonne à une fréquence plus élevée que l'isomère *trans* (voir tableau III), mais l'écart de fréquence reste le plus souvent inférieur à 0,7 MHz. En série cyclopropanique, les faits suivants ont été notés (21) : la présence de groupements alkyl ou phényle en positions 2 ou 3 dans un dichloro-1,1 cyclopropane n'a pratiquement pas d'effet sur les fréquences  $^{35}\text{Cl}$  du groupe gem-dichloré. Par contre, un troisième chlore en position 2 accroît une des fréquences du groupe gem-dichloré d'environ 0,8 MHz et l'autre d'environ 1,6 MHz, et un quatrième chlore en position 3, et en *cis* par rapport au chlore en position 2, double approximativement ces déplacements de fréquences; l'effet est donc stéréo-sélectif, mais l'on n'a pu établir lequel des deux chlores du groupe gem-dichloré est en *cis* ou en *trans* par rapport aux chlores en position 2 ou 3.

On a étudié en série cyclohexanique les fréquences  $^{35}\text{Cl}$  des atomes de chlore selon qu'ils sont en position axiale ou équatoriale sur le cycle. Il ressort des travaux effectués sur un certain nombre d'hexachloro-1,2,3,4,5,6 cyclohexanes (22) que les atomes de chlore en position axiale résonnent à plus basse fréquence que ceux en position équatoriale, l'écart moyen de fréquences étant de 0,5 MHz.

Dans ce domaine de l'isomérisation cyclanique, les résultats les plus marquants ont été obtenus à partir des  $\alpha$ -chloro éthers dans la série

Tableau III.

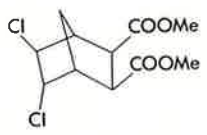
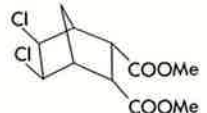

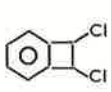
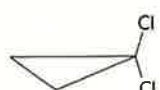



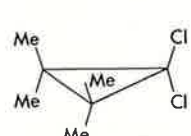
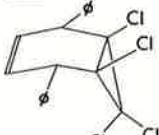
Composé	Fréquence (MHz) à 77 K	Composé	Fréquence (MHz) à 77 K
Dichloro-1,2 cycloheptane			
<i>trans</i>	33,068 33,439		34,403 34,689
<i>cis</i>	32,946 33,719		
Dichloro-1,2 cyclooctane			
<i>trans</i>	33,810		
<i>cis</i>	33,815 34,040		34,817 34,888 35,164 35,164
			
			
<i>trans</i>	33,915 33,958	<i>trans</i>	33,323
<i>cis</i>	34,603 34,730	<i>cis</i>	35,652 35,836

Tableau IV.

Composé	Fréquence (MHz) à 77 K	Composé	Fréquence (MHz) à 77 K
	36,610		37,242 37,353
	36,797		35,925 37,425 38,600
	36,407		38,322 38,556 40,006

du dioxane et du tétrahydropyranne (23). On note de manière générale que si le chlore en  $\alpha$  de l'oxygène est en position axiale il résonne à une fréquence inférieure de 2,5 MHz à celle attribuée au chlore en position équatoriale (tableau V), et ce fait a été également vérifié dans des monosaccharides  $\alpha$ -chlorés (24). Cette différence de fréquence s'accorde bien avec l'hypothèse d'une interaction entre une orbitale non-liante de l'oxygène et l'orbitale anti-liante de la liaison  $\text{C}-\text{Cl}$  plus forte dans la conformation axiale que dans la conformation équatoriale et fournit ainsi une interprétation de l'effet anomère.

Des observations similaires sont faites à partir des éthers  $\alpha$ -chlorés en série aliphatique et permettant d'attribuer une conformation gauche au chlorométhyléther  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$  et au dichloro-1,1' diméthyléther  $\text{ClCH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{Cl}$  (23).

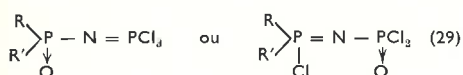
La R.Q.N.  $^{35}\text{Cl}$  fournit encore des renseignements précieux sur la stéréochimie du chlore autour du phosphore, par exemple dans les



Tableau V.

Composé	Fréquence (MHz) à 77 K
chloromethyl-methyl-ether	30,181
chloro-2 THP (axial)	29,939
chloro-2 dioxane (axial)	29,908
dichloro-2,5 dioxane (axial-axial)	31,03
dichloro-2,3 dioxane (axial-axial)	31,908
dichloro-2,3 dioxane (axial-equatorial)	32,176
tétrachloro-2,3,5,6 dioxane (ax-eq-ax-eq)	34,831
	37,010

phénylchlorophosphoranes (25), les chlorocyclodiphosphazanes (26-28), ou des composés du type



### I.3. Interactions intramoléculaires et intermoléculaires

L'étude R.Q.N. des complexes de coordination  $D \rightarrow A$  entre un donneur D et un accepteur A est un domaine très vaste qui retient l'attention de nombreux auteurs. A. Weiss (30) en a dressé récemment un panorama assez complet. En général, l'accepteur A est un composé chloré,  $M - Cl_n$ , tel qu'un acide de Lewis ou le chloroforme, et sous l'influence de la liaison de coordination  $D \rightarrow A$  les liaisons  $M - Cl$  deviennent plus ioniques dans le complexe que dans l'accepteur libre, ce qui entraîne un abaissement des fréquences de résonance  $^{35}Cl$  quand on passe de l'accepteur libre A au complexe  $D \rightarrow A$ . A titre d'exemple, nous indiquons dans le tableau VI quelques-uns de ces résultats.

Tableau VI.

Composé	Fréquence (MHz) à 77 K (Val. moy.)	Écart [ $v(A) - v(D \rightarrow A)$ ] (MHz)
$CHCl_3, (C_2H_5)_2O$	37,806	0,475
$CHCl_3, 2 (C_2H_5)_2O$	37,739	0,542
$CHCl_3, (C_2H_5)_3N$	37,100	1,181
$CHCl_3, (C_2H_5)_2NH$	37,170	1,111

A partir des résultats concernant les complexes  $CHCl_3$  — amines, Lucas et Guibé (31) évaluent à  $\approx 0,05$  électron/molécule la charge transférée du donneur à l'accepteur. D'autres études plus récentes sont relatives aux complexes formés entre différents acides de Lewis et des chloro-pyridines (32) et les données R.Q.N.  $^{35}Cl$  y sont discutées en termes de paramètres des liaisons  $C - Cl$  (caractères  $\sigma$  et  $\pi$ ) appartenant au composé donneur. Également, une coordination chlore-mercure est envisagée pour rendre compte des résultats observés à partir de dérivés organo-mercuriques de composés chlorés (33).

La R.Q.N.  $^{35}Cl$  a été utilisée avec profit pour élucider la structure de composés issus de l'interaction entre des acides de Lewis et le chlorure de cyanogène  $Cl - CN$ , le trichloroacétonitrile  $CCl_3 - CN$  (18), ou le diméthylformamide  $(CH_3)_2N - CHO$  (34) (voir tableau VII).

Dans le domaine des interactions intramoléculaires, signalons une intéressante étude de l'effet  $\alpha$  dans des dérivés organomercuriques du pentachloro-cyclopentadiène  $C_5Cl_5 - HgR$  (35), l'effet  $\alpha$  étant

## II. RQN du brome

Comme le chlore, le brome à l'état naturel est constitué de deux isotopes,  $^{79}Br$  (50 %) et  $^{81}Br$  (49,4 %), dont le noyau possède un nombre de spin  $I = 3/2$ ; par ailleurs, le brome entre dans des liaisons chimiques de caractères comparables à celles formées par le chlore. En conséquence, la plupart des caractéristiques propres à la R.Q.N. du chlore

Tableau VII.

Composé	Structure	Fréquence (MHz) à 77 K
$BCl_3$	—	21,582
$BCl_3, Cl - CN$		2 sign. à $\sim 22,18$ 2 sign. à $\sim 38,4$
$BCl_3, CCl_3 - CN$		2 sign. à $\sim 23,08$ 1 sign. à $\sim 37,8$ 3 sign. à $\sim 41,1$
$POCl_3$	—	28,983
$POCl_3, (CH_3)_2N - CHO$		2 sign. à $\sim 24,63$ 1 sign. à $\sim 36,31$

interprété en terme d'une interaction entre l'orbitale liante  $\sigma$  ( $C_5Cl_5 - Hg$ ) et une orbitale anti-liante  $\pi$  du cycle  $C_5Cl_5$ .

### 1.4. Caractère partiel $\pi$ d'une liaison $C - Cl$

Lorsque le chlore est lié à un carbone de type  $sp^2$ , la détermination du paramètre d'asymétrie  $\eta$  permet d'évaluer le caractère partiel de liaison  $\pi$  entrant dans la liaison  $C - Cl$  (voir l'article précédent), et en appliquant la méthode Townes-Dailey on peut avoir une estimation de la population électronique délocalisée  $\rho_\pi$  provenant des orbitales  $3p_x$  ou  $3p_y$  qui participent à cette liaison  $\pi$  partielle.

Cette question a été surtout étudiée en série aromatique. Les résultats obtenus font ressortir dans ce cas que le caractère partiel de liaison  $\pi$  reste généralement faible; à titre d'illustration, nous indiquons dans le tableau VIII quelques résultats tirés de (2).

Tableau VIII.

Composé	$\eta$	$\rho_\pi$ (%)	$\rho_\sigma$
	0,07	3	1,36
	0,1	4,23	1,344
	0,058	2,42	1,361
	0,118	4,85	1,359
	0,086	3,63	1,348

Lorsque le chlore est lié à un carbone de type  $sp$ , comme dans les chloro-alcynes  $R - C \equiv C - Cl$ , la symétrie cylindrique de la liaison  $C - Cl$  est normalement rétablie et la valeur du paramètre d'asymétrie  $\eta$  n'est plus significative du caractère partiel  $\pi$  de cette liaison; d'après la méthode Townes-Dailey, la population  $\rho_\pi$  délocalisée peut être évaluée selon :

$$\left| \frac{(e^2Oq/h)_{mol}}{(e^2Oq/h)_{atom}} \right| = \rho_\pi - \rho_\sigma \quad (VIII)$$

Ce degré de liaison  $\pi$  entre le carbone et le chlore a été estimé à  $\sim 70\%$  dans des dérivés du type  $(CH_3)_3MC \equiv C - Cl$  ( $M = C, Si, Ge, Sn$ ) (36).

se retrouvent en R.Q.N. du brome. Toutefois, on dispose de beaucoup moins de données expérimentales concernant cet élément, en raison principalement d'un moins grand nombre de spectromètres disponibles qui puissent détecter les fréquences de résonance des noyaux  $^{79}Br$  et  $^{81}Br$ , ces fréquences se situant en moyenne entre 150 et 300 MHz;

de plus, les composés bromés sont moins nombreux, et souvent moins stables, que les composés chlorés de structure comparable.

On se limitera aux points suivants :

- les fréquences R.Q.N. relevées dans la série des bromobenzènes peuvent être reliées aux constantes de Hammett  $\sigma$  des substituants (3, 37), selon la relation :

$$\nu_{\text{R.Br}} = [226,932 (1 + 0,03365 \Sigma\sigma)] \text{ (MHz)} \quad \text{(IX)}$$

Une corrélation similaire est trouvée dans la série des bromothiophènes (38).

### III. RQN de l'azote

L'isotope  $^{14}\text{N}$  constitue 99,6 % de l'azote naturel, et le noyau de cet isotope possède un nombre de spin  $I = 1$ . Il semble donc que la R.Q.N. soit une méthode particulièrement bien adaptée à l'étude des composés azotés, et cette possibilité présente beaucoup d'intérêt car dans les composés organiques l'azote se rencontre dans des structures très diverses en raison des différents types de liaison que cet élément peut former; de plus, l'azote est un élément majeur des composés organiques, et encore plus des composés naturels et apparentés, dont on sait que l'étude structurale est un des grands problèmes actuels en relation avec les recherches menées en biologie et en biochimie moléculaire.

Généralement, deux, ou trois, raies composent le signal de résonance fourni par un noyau  $^{14}\text{N}$ , leurs fréquences étant définies par :

$$\begin{aligned} \nu_+ &= \frac{3}{4} \frac{e^2 Q q}{h} (1 + \eta/3) \\ \nu_- &= \frac{3}{4} \frac{e^2 Q q}{h} (1 - \eta/3) \\ \nu_0 &= \frac{1}{2} \frac{e^2 Q q}{h} \cdot \eta \end{aligned} \quad \text{(XI)}$$

La troisième raie de fréquence  $\nu_0$  n'est bien observable que si le paramètre d'asymétrie possède une valeur élevée, mais la détection des deux autres raies de fréquence  $\nu_+$  et  $\nu_-$  suffit le plus souvent pour déterminer les deux grandeurs fondamentales : la constante de couplage quadripolaire moléculaire  $(e^2 Q q/h)_{\text{moléculaire}}$  et le paramètre d'asymétrie  $\eta$ .

Toutefois, la R.Q.N. de l'azote est plus délicate à exploiter que la R.Q.N. du chlore ou du brome :

- le moment quadripolaire nucléaire du noyau  $^{14}\text{N}$  est petit,  $Q \sim 0,016$  Barn, et il s'ensuit que les signaux de résonance apparaissent à des fréquences basses, en moyenne entre 1 et 5 MHz, et sont de faible intensité, donc assez difficiles à détecter;
- en raison de la symétrie sphérique (état  $^4S_{3/2}$ ) présentée par l'atome d'azote dans son état fondamental, on ne peut connaître avec précision la valeur de la constante de couplage quadripolaire nucléaire atomique  $(e^2 Q q/h)_{\text{atomique}}$ , et les interprétations quantitatives des données R.Q.N. selon la méthode Townes-Dailey sont évidemment plus difficiles;
- enfin, si la diversité des coordinations de l'atome d'azote comporte en soi beaucoup d'intérêt, cette propriété augmente aussi la complexité des problèmes à résoudre, car les constantes de couplage quadripolaire nucléaires moléculaires ne sont pleinement définies que si on connaît la composante principale du gradient de champ électrique à la fois en grandeur et en direction, ce qui implique de connaître également les états d'hybridation et les directions des orbitales atomiques externes entourant un atome d'azote dans une structure donnée.

Ces différents problèmes font que la R.Q.N. de l'azote s'est développée beaucoup moins vite que celle du chlore en particulier. On peut estimer à quelques centaines le nombre de composés azotés étudiés, en regard de plusieurs milliers dans le cas des composés chlorés. Néanmoins, la mise au point de techniques plus sensibles, utilisant les méthodes de double résonance (39-42) ou de résonance à impulsions (43-45), rend beaucoup plus aisée la détection des signaux et augmente considérablement le champ d'action de la méthode.

Outre les articles déjà signalés (2, 3) plusieurs publications sont plus particulièrement consacrées à l'étude des effets quadripolaires de l'azote (46-48), et les résultats accumulés à ce jour permettent de mettre en évidence les faits suivants :

#### III.1. Corrélations générales spectre-structure

Malgré le nombre relativement restreint de composés azotés étudiés en R.Q.N.  $^{14}\text{N}$ , il est possible de dresser un tableau de corrélations

- un certain nombre de composés de coordination  $\text{AlBr}_3 - \text{X}$  (X : composé donneur) ont été étudiés (30).
- la comparaison des valeurs du paramètre d'asymétrie  $\eta$  fournies par des motifs  $\text{C} - \text{Cl}$  et  $\text{C} - \text{Br}$  dans des composés de structure comparable conduit à la relation :

$$\eta_{\text{Cl}}/\eta_{\text{Br}} \approx 1,6 \quad \text{(X)}$$

ce qui montre que, malgré sa plus grande polarisabilité, le brome a moins tendance que le chlore à entrer dans une liaison de caractère partiel  $\pi$ .

qui caractérisent la situation d'un atome d'azote dans ces composés selon la fréquence moyenne de résonance  $\bar{\nu} = \frac{1}{2} (\nu_- + \nu_+)$  (voir figure 3).

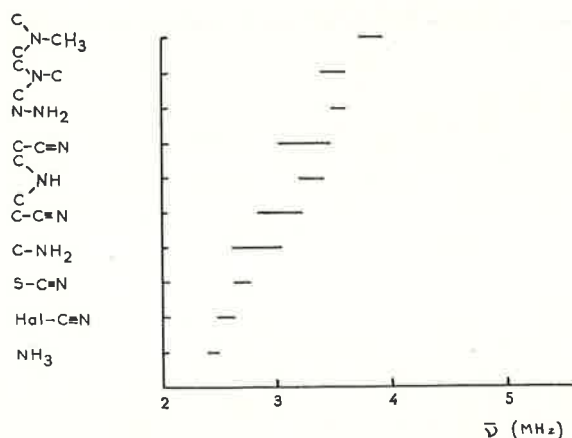


Figure 3. Corrélations entre fréquences de résonance RQN  $^{14}\text{N}$  et structure de l'azote dans divers composés azotés. (Tiré de la référence 48.)

#### III.2. Corrélations fréquences de résonance-paramètres de liaison

En général, les données expérimentales R.Q.N.  $^{14}\text{N}$  sont le plus souvent interprétées et exploitées de façon à évaluer les populations électroniques appartenant aux orbitales atomiques externes entourant un atome d'azote dans une structure donnée, et les résultats obtenus permettent de proposer une interprétation quantitative des effets électroniques dus à différents groupements susceptibles de fournir plus ou moins directement une contribution aux paramètres des liaisons  $\sigma$  ou  $\pi$  formées par l'azote dans cette structure; d'autre part, ces résultats constituent une source d'information très utile pour une meilleure compréhension de ces effets électroniques et peuvent compléter les hypothèses formulées lors d'études de mécanismes réactionnels.

Une étude menée sur une série de benzonitriles para-substitués  $\text{R} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CN}$  permet d'évaluer l'importance des effets électro-attracteurs et électro-donneurs des substituants R (49) : à partir d'une analyse des données R.Q.N. par la méthode Townes-Dailey on peut estimer les différentes populations  $a_1$  et  $a_2$  des deux orbitales  $\pi$  dans le groupement  $\text{C} \equiv \text{N}$ , et les résultats montrent clairement (voir tableau IX) que la population  $a_1$  de l'orbitale  $\pi$  perpendiculaire au plan du noyau aromatique dépend très nettement du substituant R alors que la population  $a_2$  de l'orbitale  $\pi$  parallèle au cycle reste pratiquement constante; une corrélation linéaire est par ailleurs observée entre ces populations  $a_1$  et les constantes de Hammett  $\sigma$  des substituants R. De même, dans la série  $\text{R}' - \text{CH}_2 - \text{CN}$  ( $\text{R}' = \text{COOH}$ ,  $\text{COOMe}$ ,  $\text{COOEt}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), où une conjugaison n'est plus possible entre le groupement nitrile et le reste de la molécule, les résultats s'interprètent bien en admettant que les effets inductifs électro-attracteurs des groupements  $\text{R}'$  affaiblissent de façon prédominante la population  $\pi$  plutôt que la population  $\sigma$  entourant l'azote du groupement  $\text{C} \equiv \text{N}$  (50). Les résultats obtenus à partir de pyridines diversément substituées présentent beaucoup d'intérêt, car les calculs des densités électroniques attribuées aux orbitales de liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  de l'azote dans ces composés apparaissent bien refléter les effets à la fois inductifs et mésomères des substituants en fonction de leur position sur le cycle pyridinique

Tableau IX. Populations des orbitales  $\pi$  de l'azote du groupement CN dans divers benzonitriles R——CN (tiré de la référence 49).

Substituant R	Population orb. $a_1$	Population orb. $a_2$
— NO <sub>2</sub>	1,211	1,196
— CF <sub>3</sub>	1,217	1,196
— CN	1,220	1,203
— H	1,229	1,196
— OH	1,253	1,231
— OCH <sub>3</sub>	1,257	1,196
— NH <sub>2</sub>	1,287	1,209

(voir tableau 10), et ainsi la R.Q.N. <sup>14</sup>N de ces composés peut-elle être une excellente méthode pour distinguer les contributions respectives fournies par ces deux types d'effets selon la nature et la position des substituants (2, 3), contributions souvent difficiles à apprécier par d'autres voies. A ces résultats peuvent se rattacher des études effectuées sur plusieurs composés de la série des pyrimidines (51). Outre dans ces deux séries, nitriles et pyridines, on relève des études R.Q.N. <sup>14</sup>N concernant des composés de structures variées, parmi lesquels on peut noter des hétérocycles azotés à cinq atomes tels que pyrrole, pyrazole (3), isoxazole (52), oxa-1 diazole-3,4 (53), imidazole (54), diverses amines aliphatiques, linéaires (3) ou cycliques (55), et aromatiques (56), des composés comportant des liaisons N — N (57),

## Conclusion

La R.O.N. ne peut sans doute pas être considérée comme une technique de routine vis-à-vis des problèmes rencontrés en chimie organique structurale : d'une part les spectromètres disponibles sur le marché sont encore peu nombreux, et d'autre part, puisque ni le carbone ni le proton ne possèdent de moment quadripolaire nucléaire, cette technique ne peut prétendre être d'un emploi aussi général que la R.M.N.

Néanmoins, les travaux réalisés jusqu'à maintenant font bien ressortir que pour le chimiste organicien un noyau quadripolaire peut constituer une « sonde » très efficace dans l'analyse d'une structure, notamment en ce qui concerne l'évaluation des effets électroniques propres à un groupement quelconque et l'influence de ces effets sur les paramètres de liaison, et la R.Q.N. peut être un moyen qui permette de passer

## Bibliographie

- (1) J. Cousseau, *L'actualité chimique*, 1976, 7, 15.
- (2) E. A. C. Lucken, « Nuclear Quadrupole Coupling Constants », Acad. Press, 1969.
- (3) E. Schempp et P. J. Bray, in « Physical Chemistry », Vol. IV, Acad. Press, 1970.
- (4) M. G. Voronkov et V. P. Feshin, in « Det. Org. Struct. Phys. Meth. », Vol. 5, Acad. Press, 1973.
- (5) T. A. Scott, *Magn. Reson. Rev.*, 1973, 2 (3), 221.
- (6) E. G. Brame Jr., *Anal. Chem.*, 1967, 39 (8), 918.
- (7) D. B. Roll et F. J. Birus, *Anal. Chem.*, 1969, 41 (3), 407.
- (8) D. Gegiou, a) *Anal. Chem.*, 1974, 46 (6), 742; b) *Talanta*, 1974, 21, 889.
- (9) P. J. Bray et R. G. Barnes, *J. Chem. Phys.*, 1957, 27, 551.
- (10) D. Biedenkapp et A. Weiss, *J. Chem. Phys.*, 1968, 49, 3933.
- (11) C. J. Turner, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1975, p. 1250.
- (12) I. P. Biryukov et M. G. Voronkov, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 1967, 32, 830.
- (13) I. P. Biryukov et M. G. Voronkov, *Latrijas P. S. R, Zinat, Akad. Vestis Khim.*, 1966, p. 39.
- (14) P. Gouverneur, O. B. Nagy, J. P. Soumillion, T. Burton et A. Bruylants, *Org. Magn. Reson.*, 1972, 4, 391.
- (15) E. N. Tsvetkov, G. K. Semin, D. I. Lobanov et M. I. Kabachnik, *Teoret. i Eksper. Khim.*, 1968, 4, 452.
- (16) D. Ya. Osokin, I. A. Safin et I. A. Nuretdinov, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1972, 7, 1513.
- (17) I. A. Nuretdinov et D. Ya. Osokin et I. A. Safin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1975, 24 (2), 263.
- (18) E. A. C. Lucken, *J. Mol. Struct.*, 1973, 19, 43.
- (19) R. M. Hart, M. A. Whitehead et L. Krause, *J. Chem. Phys.*, 1972, 56 (6), 3038.

Tableau X. Populations des orbitales  $\sigma$  et  $\pi$  de l'azote dans diverses pyridines (tiré de la référence 3).

Substituant	Population orb. $\pi$	Population orb. $\sigma$
Aucun	1,145	1,289
Amino-2	1,33	1,34
Amino-3	1,16	1,30
Amino-4	1,32	1,34
Méthyl-2	1,182	1,302
Méthyl-3	1,139	1,283
Méthyl-4	1,175	1,292
Chloro-2	1,182	1,273
Chloro-3	1,139	1,278
Chloro-4	1,153	1,284

N — O (58), N — Si (59), des cations ammonium (60, 61), des amino-acides (62), des nucléosides (63). La diversité des structures présentée par ces divers composés ainsi que le nombre relativement restreint de produits étudiés dans une série donnée donnent aux résultats correspondants une homogénéité insuffisante pour qu'ils soient discutés dans le cadre limité de cet article, et nous renvoyons le lecteur intéressé par ces études aux publications citées. Signalons néanmoins que les études portant sur des composés naturels et apparentés (61, 62, 63) ont été rendues possibles par la mise au point de technique de double résonance.

d'une interprétation qualitative ou semi-empirique de ces effets à une estimation quantitative, même si elle est parfois fragile, des répartitions de charges électroniques dans les liaisons interatomiques entourant l'élément résonnant. En ce qui concerne les problèmes de stéréochimie le nombre d'études est relativement faible et pratiquement restreint au cas du chlore, mais les travaux effectués en ce domaine sont parmi les plus récents et les résultats obtenus montrent le profit que l'on peut attendre de la R.Q.N. à ce sujet.

Il est permis de penser que l'usage de ce type de spectroscopie devrait se répandre de plus en plus parmi les chimistes organiciens, notamment en raison des développements techniques qui rendront plus facile l'étude des noyaux légers ou peu abondants.

- (20) Z. Ardalán, E. A. C. Lucken et S. Masson, *Helv. Chim. Acta* 1973, 56 (5), 1720.
- (21) F. Delay, M. Geoffroy, E. A. C. Lucken et P. Muller, *J. Chem. Soc., Faraday II*, 1975, 71 (3), 463.
- (22) E. A. C. Lucken, *Adv. Quadr. Reson.*, Vol. I, 235, 1974.
- (23) Z. Ardalán et E. A. C. Lucken, *Helv. Chim. Acta*, 1973, 56 (5), 1715.
- (24) L. Guibé, J. Augé, S. David et O. Eisenstein, *J. Chem. Phys.*, 1973, 58 (12), 5579.
- (25) V. I. Svergun, V. G. Rozinov, E. F. Grechkin, V. G. Timokhin, Yu. K. Makytin et G. K. Semin, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1970, 8, 1918.
- (26) R. Keat, A. L. Porte, R. A. Shaw et D. A. Tong, *J. Chem. Soc., Dalton*, 1972, p. 1648.
- (27) A. D. Gordeev, E. S. Kozlov et G. B. Soifer, *Zh. Strukt. Khim.*, 1973, 14, 934.
- (28) W. H. Dalglish et A. L. Porte, *J. Magn. Res.*, 1975, 20, 359.
- (29) A. D. Gordeev, I. A. Kyuntsel, G. A. Golik et V. A. Shokol, *Zh. Obshch. Khim.*, 1973, 43 (1), 9.
- (30) A. Weiss, in « Nuclear Quadrupole Resonance », Topics in Current Chemistry N° 30, Springer-Verlag, 1972.
- (31) J. P. Lucas et L. Guibé, *Mol. Phys.*, 1970, 19, 85.
- (32) S. Ardjomande et E. A. C. Lucken, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1975, p. 453.
- (33) G. Wulfsberg, R. West et V. N. Mallikarjuna Rao, *J. Organometal. Chem.*, 1975, 86, 303.
- (34) G. Jugie, J. A. S. Smith et G. J. Martin, *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1975, p. 925.
- (35) G. Wulfsberg, *J. Organometal. Chem.*, 1975, 86, 321.
- (36) W. Zeil et B. Haas, *Z. Naturforsch.*, A, 1968, 23, 2011.



- (37) K. S. Ramasastry et D. Premaswarup, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1974, **12** (4), 281.
- (38) Yu. P. Dormidontov, V. S. Grechishkin et S. I. Gushchin, *Org. Magn. Reson.*, 1972, **4** (5), 599.
- (39) D. T. Edmonds, M. J. Hunt, A. L. Mackay et C. P. Summers, *Adv. Quadr. Reson.*, Vol. I, p. 145, Heyden, London, 1974.
- (40) D. T. Edmonds, *Pure Appl. Chem.*, 1974, **40** (1/2), 193.
- (41) J. Seliger, R. Blinc, M. Mali, R. Osredkar et A. Prelesnik, *Phys. Rev. (B)*, 1975, **11**, (1), 27.
- (42) R. Blinc, *Adv. Quadr. Reson.*, Vol. II, p. 71, Heyden, London, 1975.
- (43) L. Guibé, in « Proceedings of the 2nd intern. symp. on N.O.R. spectroscopy », Ed. Vallerini, Pisa, 1974.
- (44) R. Lenk et E. A. C. Lucken, *Pure Appl. Chem.*, **40** (1/2), 199.
- (45) T. Oja et G. Petersen, notice technique de la société « MATEC ».
- (46) L. Guibé, a) in « Topics in Current Chemistry », N° 30, Springer-Verlag, 1972; b) *Adv. Quadr. Reson.*, Vol. I, p. 383, Heyden, London, 1974.
- (47) J. M. Lehn et J. P. Kintzinger, in « Nitrogen N.M.R. », Ed. M. Witkowski et G. A. Webb, Plenum Press, 1973.
- (48) H. G. Fitzky, D. Wendisch et R. Holm, *Angew. Chem. internat. Edit.*, 1972, **11** (11), 979.
- (49) A. Colligiani, R. Ambrosetti et L. Guibé, *J. Chem. Phys.*, 1971 **54** (5), 2105.
- (50) S. Onda, R. Ikeda, D. Nakamura et M. Kubo, *J. Magn. Res.*, 1975, **18**, 282.
- (51) E. Schempp et P. J. Bray, *J. Magn. Reson.*, 1971, **5**, 78.
- (52) E. G. Sauer et T. Oja, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58** (6), 2650.
- (53) L. Guibé, M. Gourdjji, A. Péneau et L. Nygaard, *J. Chem. Phys.*, 1974, **61** (4), 1494.
- (54) M. J. Hunt, A. L. Mackay et D. T. Edmonds, *Chem. Phys. Letters*, 1975, **34** (3), 473.
- (55) A. Colligiani, R. Ambrosetti et R. Angelone, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52** (10), 5022.
- (56) L. Krause et M. A. Whitehead, a) *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 2787; b) *J. Chem. Soc.*, B, 1971, p. 2433.
- (57) E. G. Sauer et P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56**, 820 et 2788.
- (58) E. G. Sauer et P. J. Bray, *J. Chem. Phys.*, 1973, **58** (6), 2662.
- (59) E. Schempp et M. Chao, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80** (2), 193.
- (60) R. A. Marino et T. Oja, *J. Chem. Phys.*, 1972, **56** (11), 5453.
- (61) D. T. Edmonds, M. J. Hunt et A. L. Mackay, *J. Magn. Reson.*, 1973, **9**, 66.
- (62) D. T. Edmonds et C. P. Summers, *J. Magn. Reson.*, 1973, **12**, 134.
- (63) D. T. Edmonds et P. A. Speight, *J. Magn. Reson.*, 1972, **6**, 265.