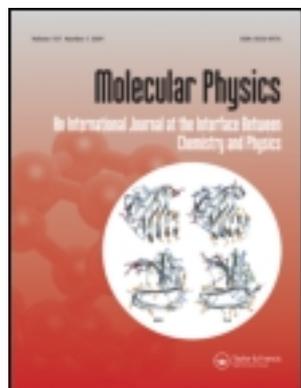


This article was downloaded by: [Mount Allison University OLibraries]

On: 25 April 2013, At: 22:36

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tmph20>

Etude de mouvements locaux, par marquage quadrupolaire en résonance magnétique nucléaire du proton et du fluor, dans la série des fluorures de benzyle substitués en solution

Claude Beguin ^a & Roger Dupeyre ^a

^a Laboratoire de Cinétique et Dynamique Moléculaires, C.E.R.M.O., Université de Grenoble I, B.P. 53, 38041, Grenoble, France
Version of record first published: 23 Aug 2006.

To cite this article: Claude Beguin & Roger Dupeyre (1976): Etude de mouvements locaux, par marquage quadrupolaire en résonance magnétique nucléaire du proton et du fluor, dans la série des fluorures de benzyle substitués en solution, *Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 32:3, 699-710

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/00268977600102141>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Etude de mouvements locaux, par marquage quadrupolaire en résonance magnétique nucléaire du proton et du fluor, dans la série des fluorures de benzyle substitués en solution

par CLAUDE BEGUIN et ROGER DUPEYRE

Laboratoire de Cinétique et Dynamique Moléculaires, C.E.R.M.O.,
Université de Grenoble I, B.P. 53, 38041 Grenoble, France

(Reçu 1 mars 1976)

Nous mesurons les temps de corrélation locaux dans la série des fluorures de benzyle substitués, en solution. Ces temps sont obtenus à partir de la mesure des temps de relaxation quadrupolaire du deutérium par analyse des formes de raies des spectres de résonance magnétique nucléaire du proton et du fluor, couplés respectivement au deutérium, dans les composés où un des hydrogènes benzyliques est remplacé par un deutérium. Ces comparaisons des temps obtenus pour différents substituants et solvants, permet de suggérer comment s'effectue le couplage dynamique entre les mouvements de réorientation globale de la molécule et les mouvements de réorientation interne. Une interaction entre le soluté et les solvants, de pouvoir donneur de liaison hydrogène variables, peut ainsi être mise en évidence au niveau du fluor.

Local molecular correlation times are measured in a series of substituted benzyl fluorides in solution. These times are obtained through deuterium quadrupolar relaxation times from lineshape analysis of proton and fluorine nuclear magnetic resonances. These nuclei are spin-spin coupled to the deuterium nucleus, introduced in the benzylic position in our molecules. Comparisons of correlation times for different substituents and solvents suggest the manner in which the dynamic coupling of the molecular overall motion and the internal reorientation occur. It is concluded that for the fluorine atom there is an interaction between the solute and solvents of varying ability to form hydrogen bonds.

1. INTRODUCTION

Le but de ce travail est d'obtenir des informations sur les mouvements moléculaires locaux (mesure de temps de corrélation locaux et analyse en fonction des effets de structure et de solvants) dans la série des fluorures de benzyle substitués en *para*, en solution. Des études précédentes de ce groupe [1] suggèrent une conformation préférentielle de la liaison carbone-fluor dans la série étudiée : des informations dynamiques relatives à la liaison carbone aromatique-carbone benzylique est ainsi recherchée. Les mesures sont obtenues à partir des temps de relaxation quadrupolaire du deutérium introduit dans ces molécules. Nous avons déjà effectué une étude préliminaire en résonance magnétique du fluor [2].

Des données expérimentales concernant les temps de relaxation quadrupolaire ont été obtenues en solution soit par une méthode du type *echo de spin* pour le deutérium [3-9], pour l'azote ¹⁴ [6, 10, 11], pour le chlore [12], soit par l'analyse

des formes de raies d'un noyau de spin $\frac{1}{2}$ couplé par un couplage spin-spin avec un noyau quadrupolaire (couple $^1\text{H}-^2\text{D}$ [12-16], couple $^1\text{H}-^{14}\text{N}$ [9, 17], couple $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$ [18], couple $^{19}\text{F}-^{14}\text{N}$ [10, 19], couple $^{19}\text{F}-^{10}\text{B}$ [20], soit enfin complémentirement au cas précédent, par l'analyse des formes de raies du noyau de spin supérieur à 1 couplé au noyau de spin $\frac{1}{2}$, couple $^{11}\text{B}-^{19}\text{F}$ [20]. Dans le cas d'analyses approfondies [15, 16] des effets structuraux sur les réorientations globales et internes décrivant les propriétés dynamiques de molécules en solution et des effets intermoléculaires ont pu être commentés.

2. METHODOLOGIE

Le principe de la mesure du temps de relaxation d'un noyau quadrupolaire par analyse de formes de raies des spectres de RMN d'un noyau de spin $\frac{1}{2}$ couplé au noyau quadrupolaire de spin 1, a été décrit par Pople [21]. La figure due au couplage est bien résolue quand le temps de relaxation quadrupolaire T_q est long. On observe un singulet quand T_q devient petit.

Le détail de la méthodologie que nous avons suivie est décrite selon les quatre étapes suivantes.

2.1. Relation temps de corrélation-temps de relaxation

Le temps de corrélation local que nous mesurons est relié au temps de relaxation quadrupolaire nucléaire par la relation

$$\tau_c = 2,337 \times 10^{-12} T_q^{-1}. \quad (1)$$

Cette relation prend la forme précédente très simple dans le cadre des hypothèses simplificatrices suivantes :

(i) On se place dans l'approximation du retrécissement extrême et l'on considère que les mouvements locaux sont isotropes. Dans ces conditions la fonction de corrélation $F(t)$ décrivant les mouvements moléculaires intervenant dans les processus de relaxation selon la loi générale $T_r = A \cdot F(t)$ où A est une fonction qui dépend du type d'interaction (quadrupolaire ou dipolaire par exemple), s'exprime très simplement $F(t) = \tau_c$, temps de corrélation représentant ainsi l'ensemble des mouvements moléculaires [22].

(ii) Le mécanisme de relaxation nucléaire de nature quadrupolaire est de loin le plus important. Les mouvements produisent des fluctuations dans l'interaction quadrupolaire entre le quadrupole du Deutérium et le gradient de champ électrique au niveau du deutérium. Seuls les mouvements de rotation 'vus au niveau du deutérium', mouvements intra-moléculaires de rotation dans notre cas d'interaction quadrupolaire, contribuent donc à la relaxation [22]. On calcule que, compte tenu des distances $r_{\text{H-D}} = 1,7 \text{ \AA}$ et $r_{\text{F-D}} = 2,0 \text{ \AA}$, évaluées d'après les distances et les angles du groupe CH_2F porté par un carbone trigonal [23], le temps de relaxation dipole-dipole est faible par rapport au temps de relaxation quadrupolaire $T_{\text{DD}}/T_q \approx 10^{-3}$.

(iii) L'interaction quadrupolaire induisant la relaxation s'exprime selon la formule

$$A = \frac{3}{8}(1 + \eta'^2/3)(e^2qQ/\hbar)^2$$

où η' est un paramètre d'asymétrie et e^2qQ/\hbar est la constante quadrupolaire du

noyau exprimé en kHz. De nombreuses données concernant le paramètre d'asymétrie η' [24] ont montrées que celui-ci avait une valeur très faible pour les liaisons à symétrie axiale de type C-D. Cela nous a permis de le négliger dans les calculs. La constante quadrupolaire du deutérium a été évaluée à 170 kHz par analogie avec d'autres composés [14].

2.2. Analyse de forme de raies

La forme des signaux d'un groupe de noyaux A magnétiquement équivalents de spin $\frac{1}{2}$, couplés par la constante de couplage spin-spin J_{A-X} à un noyau quadrupolaire X de spin 1 a été étudiée théoriquement [21]. Dans le cas de largeurs de raies des noyaux A , infiniment fines (temps de relaxation transversal effectif $T_2^* = \infty$), l'intensité $I(x)$ de la raie de résonance des noyaux A en fonction de $x = \Delta\nu J_{AX}$ (où $\Delta\nu$ est le point courant dans l'échelle des fréquences), a la forme d'une fraction rationnelle dépendant d'un seul paramètre $\eta = 10\pi T_{qX} J_{AX}$ (voir partie expérimentale). Dans le cas de largeurs de raies des noyaux A déterminées selon T_2^* fini, l'intensité $I(x)$ dépend de deux paramètres η et $\gamma = 2\pi T_2^* J_{AX}$ [17]. L'analyse des formes de raies par ordinateur (voir partie expérimentale) permet d'obtenir le temps de relaxation quadrupolaire, en même temps que les valeurs de T_2^* compatible avec l'expérience.

2.3. Détermination des paramètres d'activation des processus de réorientation moléculaires

Quand l'analyse des formes de raies décrite précédemment est effectuée à plusieurs températures, le tableau de valeurs $T_q = f(\tau_c)$ est obtenu. La loi de dépendance en fonction de la température des mouvements moléculaires étant du type $\tau_c^{-1} = k_B T h^{-1} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT)$, les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie d'activation des processus de réorientations moléculaires sont obtenus par la formule :

$$\left. \begin{aligned} \ln(T_q/T) &= \ln(k_B/h) - \ln\left(\frac{3}{8}\right)(e^2qQ/\hbar)^2 - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}, \\ \ln(T_q/T) &= -3,027 - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R}. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

2.4. Analyse des temps de corrélation

Les temps de corrélation locaux mesurés au niveau du deutérium du groupe CHDF, ont des valeurs qui résultent de la combinaison du mouvement d'ensemble de la molécule et du mouvement interne de rotation du groupe CHDF autour de la liaison carbone aromatique-carbone benzylique. La combinaison s'effectue pour ce type de rotation et une telle géométrie, selon la formule suivante [25, 15] :

$$\tau_c = 0,11\tau_m + 0,89(\tau_i^{-1} + \tau_m^{-1})^{-1}, \quad (3)$$

où τ_c désigne le temps de corrélation local, τ_m est le temps de corrélation de la rotation d'ensemble de la molécule, τ_i est le temps de corrélation de la rotation

Z	${}^2J_{HD}$ Hz $\pm 0,1$	${}^2J_{FD}$ Hz $\pm 0,1$	${}^2J_{HF}$ Hz $\pm 0,1$	Δ_H (a) Hz $\pm 0,1$	Δ_F (a) Hz $\pm 0,1$	T_q 213 K		τ_c 213 K psec	ΔG^\ddagger 213 K kcal/mole $\pm 0,1$	ΔH^\ddagger kcal/mole $\pm 0,5$	ΔS^\ddagger u.e. ± 2	σ^+ (d)	$\Delta T^\circ C$ (e)
						m sec ± 5 pour cent							
CH ₃	2	1,6	7,6	48,4	0,7	3,2 (b)	269	8,6	1,6	1,8	0,9	-0,311	-37, -100
	3				0,6	4,0 (b)	148	15,8	1,8	3,4	7,4		-16, -64
H	2	1,6	7,6	48,4	0,5	1,1 (b)	381	6,1	1,4	1,4	0,03	0	-30, -93
	3				0,6	2,9	259	8,9	1,5	2,7	5,4		-39, -94
Cl	1				0,5	1,4	193	12,0	1,7	1,6	-0,6		-37, -63
	2	1,7	7,3	47,7	0,6	1,5	305	7,6	1,4	1,9	2,1	0,114	-41, -87
	3				0,5	1,5	160	14,5	1,7	2,8	5,0		-30, -95
	4				0,5	1,5 (b)	82	28,0	2,1	3,5	6,8		-25, -75
	5				0,5	1,3	214	10,8	1,6	3,7	9,8		-43, -78
Br	2	1,6	7,2	47,9	1,4	2,1	216	10,8	1,7	1,6	-0,4	0,150	-38, -87
	3				2,1	4,0	170	13,7	1,7	3,9	10,3		-39, -94
	4				1,6	1,5 (b)	65	35,9	2,2	4,8	12,3		-1, -68
NO ₂	2	1,7	7,3	47,4	1,6	1,5 (b)	337	6,9	1,4	1,7	1,3	0,79	-36, -86
	3				1,7	3,2	212	10,9	1,7	1,8	0,5		-23, -66

(a) $\Delta = (\pi T_2^*)^{-1}$ est la largeur naturelle de raie à mi-hauteur, due aux processus autre que la relaxation quadrupolaire, pour les spectres du proton et du fluor. Elle est donnée par le programme INITITER.

(b) Valeur de Δ obtenu par découplage hétéro-nucléaire ${}^{19}F-{}^1H$.

(c) ΔT est la gamme de température pour la détermination de ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger .

(d) σ^+ : paramètre de Brown-Okamoto [26].

Solvants : 1 : CDCl₃, 2 : (CD₃)₂CO, 3 : 2-nitropropane, 4 : 2-nitropropane + 3 M phenol, 5 : CD₃OD.

Temps de relaxation quadrupolaire (T_q), temps de corrélation (τ_c), paramètres d'activation (ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger) obtenus par analyse des formes de Raies en 1H et ${}^{19}F$ pour les composés *p*-ZC₆H₄CHDF en solution molaire dans différents solvants.

interne du groupe CHDF. Une telle formule nécessite pour la séparation des deux types de mouvements, deux types de données expérimentales. Notre présente étude n'en fournit qu'une seule par substrats dans des conditions déterminées de solvants. Seule, la comparaison de toutes nos données pour tous les substrats et solvants peut laisser espérer un sens de variation des mouvements séparés, digne de commentaire. La séparation des mouvements est actuellement en cours, par l'étude des temps de relaxation dipolaire des carbones 13 des différentes molécules.

Le deutérium est bien adapté à l'analyse des mouvements intramoléculaires : introduction facile dans notre série de deutérium en position α , effets à longue distance négligeables sur la constante quadrupolaire du deutérium inséré dans la liaison C-D et interaction quadrupolaire importante, ce qui entraîne que le type de relaxation quadrupolaire est prépondérant, mais pas trop grande de façon à ce que les changements de formes de raies puissent être observés dans une gamme de température pas trop étendue. Les mesures en RMN du proton et du fluor (PMR et FMR), s'effectue avec la sensibilité de ces noyaux, cent fois plus grande environ que par mesure directe sur le deutérium. L'intervention des couplages ${}^2J_{HD}$ et ${}^2J_{FD}$ (ce dernier est 5 fois plus grand que le premier) permet d'étendre le domaine de variation de température (basse température en FMR). Les résultats en FMR ont *a priori* une meilleure précision que ceux obtenus en PMR (rapport de ${}^2J_{FD}$ à la largeur naturelle de raie T_2^* en FMR plus important qu'en PMR).

3. RESULTATS

Les temps de relaxation quadrupolaire T_q sont mesurés selon la méthode précédemment décrite sur les substrats p -Z C₆H₄CHDF avec Z = CH₃, H, Cl,

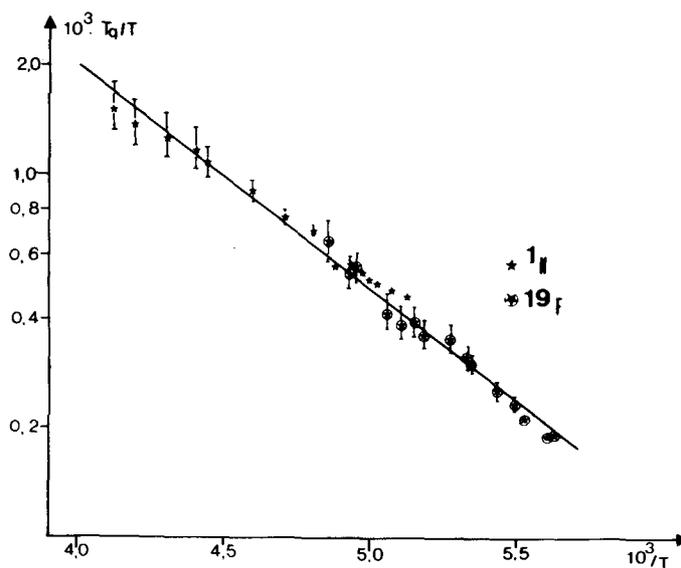


Figure 1. Variation du temps de relaxation quadrupolaire du deutérium en fonction de la température. Etude PMR et FMR pour le composé p -ClC₆H₄CHDF dans le solvant 3 ($T^\circ\text{K}$, T_q sec.).

Br, NO₂ dans divers solvants. Les temps de corrélation locaux τ_c sont déduits et l'analyse en fonction de la température donne les paramètres d'activation du processus de réorientation moléculaires (enthalpie ΔH^\ddagger et entropie ΔS^\ddagger d'activation). Le tableau donne les résultats de T_q , τ_c , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger et $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$ à 213 K, les valeurs des couplages ${}^2J_{HD}$, ${}^2J_{FD}$ et ${}^2J_{HF}$ qui tiennent compte de la précision de 0,1 Hz qui est nécessaire pour optimiser les paramètres d'analyse des raies, ainsi que les paramètres σ^+ de Brown-Okamoto [26] décrivant les substituants et enfin les largeurs naturelles de raies qui interviennent dans le traitement.

Les valeurs du temps de relaxation transversal effectif T_2^* (caractérisant la largeur naturelle de raie en PMR et FMR du groupement CHDF) sont plus petites que celles obtenues pour le groupement CH₂F dans les mêmes conditions expérimentales ($T_2^*(H) = 0,63$ s et $T_2^*(F) = 0,21$ s pour C₆H₅CHDF, alors que $T_2^*(H) = 0,38$ s et $T_2^*(F) = 0,14$ s pour C₆H₅CH₂F).

La figure 1 montre la répartition des points expérimentaux dans le diagramme $\log(T_q/T) = f(1/T)$ pour *p*-ClC₆H₄CHDF dans le 2-nitropropane. Les points provenant de la mesure en PMR et FMR ont un domaine de recouvrement dans l'intervalle de température 243 K à 178 K. La détermination des paramètres de la droite par la méthode des moindres carrés conduit à un coefficient de corrélation de 0,993 pour les points en PMR, de 0,989 pour les points en FMR et de 0,992 pour l'ensemble des points expérimentaux.

Sur la figure 2, nous montrons l'évolution des signaux ¹H et ¹⁹F pour le composé *p*-ClC₆H₄CHDF à quatre températures. Nous constatons une nette évolution des triplets (haute température, mouvement rapide, temps de corrélation τ_c court, temps de relaxation T_q long, η élevé) vers un singulet large (basse température, mouvement lent, temps de corrélation long, temps de relaxation court, η faible). Nous observons aussi une légère dissymétrie sur le triplet qui provient du composé non deutérié en quantité relativement faible (2 pour cent). Les valeurs du déplacement chimique isotopique est d'environ 1,6 Hz à -40°C en PMR et de 20 Hz à -20°C en FMR vers les champs forts.

La figure 3, montre que lorsqu'il existe des couplages à longue distance, l'analyse des raies peut se faire en utilisant l'irradiation hétéro-nucléaire sélective. Les valeurs de T_q sont identiques pour les spectres irradiés ou non, seules les valeurs de T_2^* diffèrent.

Nous avons effectué une mesure directe du temps de relaxation du deutérium par la méthode d'écho de spin. Nous avons trouvé, pour une solution de *p*-ClC₆H₄CHDF (1 M) dans le 2-nitropropane, par cette méthode à 28°C $T_q = 165 \pm 20$ s tandis que par l'analyse des formes de raies la valeur extrapolée à partir de nos mesures à basses températures est de 160 ± 10 s.

4. DISCUSSION

Des comparaisons des temps de corrélation locaux, des enthalpies et entropies d'activation des processus de réorientation en fonction du substituant ou du solvant, peuvent être faites à partir des données du tableau.

4.1. Mouvements et effets de substituants

L'étude des courbes $\log(T_q/T) = f(1/T)$ obtenue pour les cinq substrats de la série, dans le 2-nitropropane (solvant 3), montre une importante variation

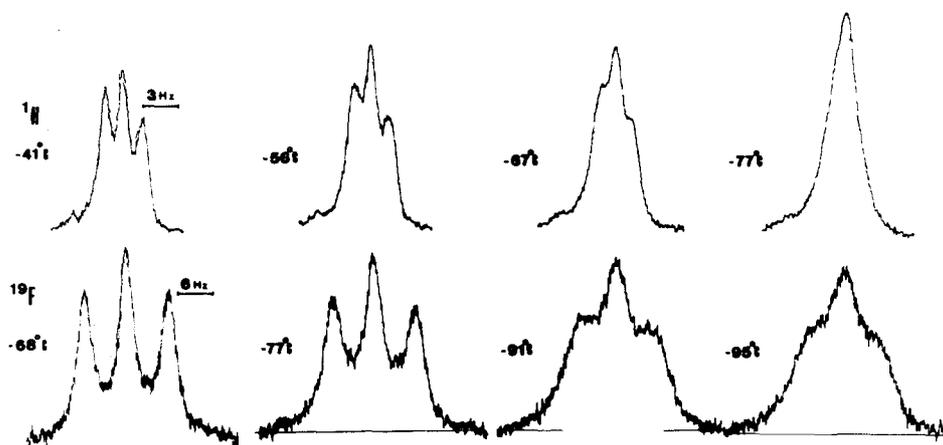


Figure 2. Evolution des signaux PMR et FMR du composé $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHDF}$ dans le solvant 3, en fonction de la température ($T^\circ\text{C}$).

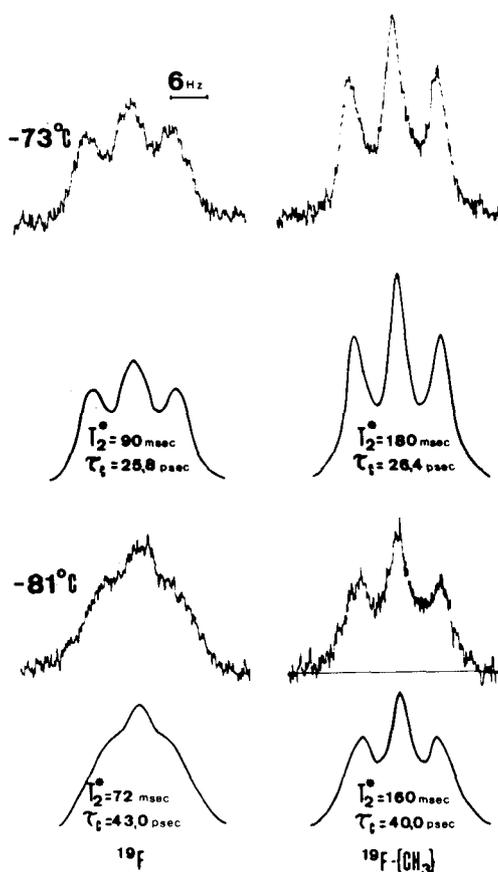


Figure 3. Signaux FMR expérimentaux et théorétiques, pour le composé $p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHDF}$ dans le solvant 3, avec et sans irradiation hétéro-nucléaire ($\text{F}\text{-}\{\text{CH}_3\}$).

des paramètres d'activation (ΔH^\ddagger de 1,7 à 4 kcal/mole et de ΔS^\ddagger de 0,4 à 10 u.e) contrairement à ceux obtenus dans l'acétone (solvant 2).

4.1.1. Variation de ΔH^\ddagger

La variation de ΔH^\ddagger en fonction du substituant peut être décrite dans un diagramme $\Delta H^\ddagger = f(\sigma^+)$ [26]. Une bonne linéarité du diagramme est observée dans le solvant 3 exception faite du dérivé para bromé (cette anomalie peut être mise en relation avec la masse très importante du substituant). Pour les autres substrats, l'influence du substituant sur l'enthalpie d'activation du processus peut être mise en relation avec l'effet électronique du substituant, l'effet de masse étant négligeable. Cet effet de substituant (augmentation de ΔH^\ddagger quand le pouvoir donneur d'électrons du substituant augmente), qui est a priori sans influence sur le mouvement global τ_m de la molécule, doit être mis en relation avec le mouvement de réorientation interne τ_i (cf. § 2.4). Sur la formule (3) cela signifie que τ_i dans le 2-nitropropane a une contribution importante dans le phénomène et que le couplage entre τ_i et τ_m est grand, c'est à dire que τ_c observé = $f(\tau_i, \tau_m)$. Dans le cas de l'acétone, la variation faible de ΔH^\ddagger en fonction du substituant suggère que le mouvement interne, dépendant du substituant, intervient peu dans le mouvement local observé. τ_i étant faible, le couplage entre τ_i et τ_m est faible et donc d'après (3) τ_c observé $\approx 0,11 \tau_m$, ce qui montre que la variation du mouvement observé ne provient que de la variation de τ_m qui est alors faible.

4.1.2. Variation de ΔS^\ddagger

La variation de l'entropie d'activation est importante dans 3 et négligeable dans 2. La discussion précédente suggère que les variations de ΔS^\ddagger peuvent être attribuées à τ_i . Ceci peut être mis en relation avec la densité de charge π de l'atome de fluor qui augmente quand on passe d'un substituant attracteur d'électrons à un substituant donneur (calcul CNDO/2) [1]. L'entropie d'activation peut être décrite comme une désolvatation du substrat lors du passage par l'état de transition du processus de réorientation moléculaire du groupe CHDF. Cette désolvatation entre l'état initial et l'état de transition du processus, est d'autant plus grande que le fluor est plus basique (substituant donneur) et que le solvant engendre des interactions plus importantes avec le substrat. Ce dernier point est explicité dans le paragraphe suivant.

4.2. Mouvements et effets de solvant

Le tableau montre que pour un même substrat les paramètres d'activation sont fortement affectés par le type de solvant. L'étude la plus importante a été effectuée sur le composé $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{CHDF}$.

Une contribution de l'effet de solvant peut être recherchée dans un effet de viscosité. Une description du temps de corrélation global en fonction de la viscosité est donnée par la formule de Stokes-Einstein [27]

$$\tau_c = 4\pi a^3 \eta (3kT)^{-1}$$

où η est la viscosité moyenne et a la rayon moléculaire sphérique.

Les énergies d'activation de la viscosité des liquides purs sont, exprimées en kcal/mole, de 1,8 pour le chloroforme 1 [12], de 1,7 pour l'acétone 2 [28] et de 2,6 pour le méthanol 5 [28]. Les énergies d'activation de la réorientation moléculaires des liquides purs, exprimés en kcal/mole, sont très proches des valeurs précédentes : 1,5 pour le chloroforme [12], 1,5 pour l'acétone [29] et de 2,7 pour le méthanol [29], mesures obtenues par relaxation sur les composés deutérié ou non. Les enthalpies d'activation de ces liquides purs, en ce qui concerne la viscosité et la réorientation moléculaire, sont donc respectivement à température ordinaire (RT 0,6 kcal/mole), pour 1 (0,9 et 1,2 kcal/mole), pour 2 (1,1 et 0,9 kcal/mole) et pour 5 (2,0 et 2,1 kcal/mole). Ces trois valeurs sont nettement inférieures aux enthalpies d'activation des processus mesurés sur les substrats deutériés en solution. Nous remarquons que dans les solvants de viscosité très différentes (2 : 0,316 cp et 3 : 0,75 cp à 25°C) le composé *p*-NO₂C₆H₄CHDF en solution dans ces deux solvants, a la même enthalpie d'activation.

La viscosité n'étant pas le phénomène déterminant, les valeurs des enthalpies d'activation des processus de réorientation moléculaire des substrats étudiés, peuvent être attribuées aux interactions solutés-solvants. Plus les interactions de solvation par liaison hydrogène entre le solvant et le fluor, centre accepteur de liaison hydrogène selon R-F---H-R' (où R' est soit un carbone plus ou moins électronégatif, soit un oxygène), plus nous pouvons nous attendre à un groupe CHDF fortement solvaté, plus la contribution de τ_i au temps de corrélation observé sera importante. L'enthalpie et l'entropie du mouvement τ_i représente donc une partie importante de l'enthalpie et de l'entropie du mouvement observé. L'enthalpie est importante quand la gêne stérique à la rotation est grande. De même, l'entropie est grande par désolvatation entre l'état initial et l'état de transition du processus de rotation du groupe CHDF autour de la liaison carbone aromatique-carbone benzylique. On passe ainsi de faibles valeurs d'enthalpies et d'entropies d'activation ($\Delta H^\ddagger = 1,7$ kcal/mole et $\Delta S^\ddagger = 0,5$ cal mol⁻¹ K⁻¹) pour un composé à fluor à faible densité électronique (faiblement basique) *p*-NO₂C₆H₄CHDF dans un solvant peu donneur de liaison hydrogène 2, à de fortes valeurs de ΔH^\ddagger et de ΔS^\ddagger (3,7 kcal/mole et 9,8 cal mol⁻¹ K⁻¹) pour un composé à fluor moyennement basique *p*-ClC₆H₄CHDF dans un solvant très donneur de liaison hydrogène 5 ou à des valeurs de ΔH^\ddagger et ΔS^\ddagger (2,4 kcal/mole et 7,4 cal mol⁻¹ K⁻¹) pour un composé à fluor fortement basique *p*-CH₃C₆H₄-CHDF dans un solvant moyennement donneur de liaison hydrogène 3, de notre série.

5. CONCLUSION

Les valeurs des temps de corrélation τ_c correspondant aux mouvements locaux, obtenus par PMR et FMR, nous a permis de montrer l'importance des effets de substituants et de solvants sur le mécanisme observé. Cependant la discussion reste qualitative, lorsque l'on aborde les temps de corrélation τ_i des mouvements internes et τ_m des mouvements globaux. Des mesures de temps de relaxation longitudinaux T_1 des carbones des molécules étudiées et leurs comparaisons avec les résultats précédents, nous permettra de séparer les deux mouvements τ_i et τ_m (travail en cours).

6. PARTIE EXPERIMENTALE

6.1. Spectres PMR et FMR

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton et du fluor sont effectués sur un JEOL C-60 HL. Les températures sont mesurées par l'intermédiaire d'une thermosonde de platine et d'un millivoltmètre numérique branché sur le thermocouple de régulation de température du JEOL. Cette méthode de mesure permet d'obtenir une reproductibilité des températures de $\pm 1^\circ\text{C}$.

Les spectres PMR sont effectués en LOCK Interne (le LOCK étant soit le pic du solvant, soit le TMS). La résolution du TMS servant de référence est de 0,4 Hz à -45°C . Par contre, les spectres FMR sont effectués en LOCK Externe. La résolution de la référence CFCl_3 qui est vérifiée à chaque température, a pour valeur 1,1 Hz à -45°C . Les spectres FMR sont en majorité obtenus par découplage hétéro-nucléaire F-{H} protons du cycle benzénique, avec l'accsoire SDHC du JEOL. En ce qui concerne le composé *p*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHDF}$, seul les protons du CH_3 sont irradiés pour l'étude de la forme des raies. L'analyse des spectres irradiés FMR et non irradiés (figure 3) montre que les valeurs du paramètre T_q sont les mêmes (erreur < 5 pour cent) et que seules les valeurs du paramètre T_2^* , introduit dans le calcul pour tenir compte de l'inhomogénéité du champ et de la largeur naturelle de raie, évoluent d'une façon très sensible (facteur 2), lors du découplage hétéro-nucléaire.

Compte tenu qu'il existe un couplage ${}^2J_{\text{HF}}$, l'analyse du phénomène est seulement effectuée sur un des triplets du massif de résonance Proton ou Fluor. Il est constaté une différence de T_2^* entre les triplets. Cette constatation est aussi faite sur les composés non deutériés. L'analyse en FMR est effectuée sur le triplet à champ fort, celui-ci se trouve faiblement perturbé par le spectre du composé non deutérié (< 2 pour cent) qui possède un déplacement isotopique de 20 Hz (à -20°C) vers les champs forts.

6.2. Analyse des spectres

La digitalisation des courbes est faite manuellement tous les mm. Les valeurs ainsi obtenues sont introduites dans le programme INITITER mis au point dans le laboratoire. Ce programme qui utilise la formule $I(x)$ [21] introduite précédemment et qui s'exprime selon :

$$I(x) = \frac{45 + \eta^2(5x^2 + 1)}{225 + \eta^2(34x^2 - 2x^2 + 4) + \eta^4(x^6 - 2x^4 + x^2)}$$

tient aussi compte du paramètre T_2^* [17] et utilise la méthode des moindres carrés qui permet d'obtenir les paramètres T_q et T_2^* par minimisation de l'écart entre les points expérimentaux et théoriques. La minimisation des couplages ${}^2J_{\text{DF}}$ et ${}^2J_{\text{HD}}$ est seulement obtenue par variation des couplages par pas successifs de 0,05 Hz. Le temps de calcul d'un spectre est d'environ 3 secondes, sur un calculateur IBM 360/67 J. Compte tenu des erreurs expérimentales, les valeurs de T_q sont données à ± 6 pour cent, celles de T_2^* à ± 7 pour cent. Dans tous les cas, les mesures de RMN sont effectuées sur des tubes de 5 mm dégazés pour des raisons de stabilité et de conservation des composés. La mesure du temps de relaxation quadrupolaire du deutérium par la méthode d'Echo de Spin,

est réalisée à température ordinaire 28°C, pour une solution de *p*-ClC₆H₄CHDF molaire dans le 2-nitropropane, sur l'appareillage BRUKER SX P du Centre d'Etudes Nucléaire de Grenoble.

6.3. Solvants-substrats

6.3.1. Solvants

Les solvants utilisés sont tous commerciaux. En ce qui concerne le 2-nitropropane, celui-ci est séché sur CaCl₂, puis sur DRIERITE et enfin distillé sous vide (26°C/16 mm). Le dosage de l'eau contenue dans le solvant s'effectue par coulométrie. La valeur obtenue est de 9 mMole d'eau par litre de solvant.

6.3.2. Substrats

La deutériation des composés étudiés se fait par réduction à LiAlD₄ en milieu rigoureusement anhydre, des benzaldhydes correspondants. Le taux de deutériation obtenu par spectrométrie de masse, varie entre 97 et 99 pour cent. Les benzaldehydes utilisés sont des produits commerciaux FLUKA.

La bromation des alcools benzyliques α .d.1 obtenus précédemment se fait par l'intermédiaire du tribromure de phosphore en milieu étheré.

La fluoration de ces derniers est obtenue par action du Fluorure de Potassium dans la N-méthylpyrrolidone (NMP) [30]. La conservation des composés fluorés (instables) se fait sous vide, à l'abri de la lumière et à basse température. Du fait de cette instabilité, seuls les composés *p*-Cl et *p*-Br sont étudiés dans le solvant 4.

Caractéristiques des fluorures étudiés :

C₆H₅CHDF : Eb = 20°C/0,5 mm, D† = 98 pour cent,

PMR : $\delta_{\text{CHDF}}/\text{TMS} = 5,34$ p.p.m.†,

FMR : $\Phi_{\text{CHDF}}/\text{CFCl}_3 = 207,11$ p.p.m.†

p-ClC₆H₄CHDF : Eb = 63°C/13 mm, D† = 99 pour cent,

PMR : $\delta_{\text{CHDF}}/\text{TMS} = 5,33$ p.p.m.†,

FMR : $\Phi_{\text{CHDF}}/\text{CFCl}_3 = 207,90$ p.p.m.†

p-BrC₆H₄CHDF : Eb = 80°C/10 mm, D† = 98 pour cent,

PMR : $\delta_{\text{CHDF}}/\text{TMS} = 5,35$ p.p.m.†,

FMR : $\Phi_{\text{CHDF}}/\text{CFCl}_3 = 208,42$ p.p.m.†

p-NO₂C₆H₄CHDF : F = 38°C, D† = 97 pour cent,

PMR : $\delta_{\text{CHDF}}/\text{TMS} = 5,71$ p.p.m.†,

FMR : $\Phi_{\text{CHDF}}/\text{CFCl}_3 = 215,43$ p.p.m.†

p-CH₃C₆H₄CHDF : F = 19°C, D† = 99 pour cent,

PMR : $\delta_{\text{CHDF}}/\text{TMS} = 5,27$ p.p.m.†,

FMR : $\Phi_{\text{CHDF}}/\text{CFCl}_3 = 204,23$ p.p.m.†

† Taux de deutérium fixé sur le groupement.

‡ Spectres de RMN réalisés sur les composés en solution Molaire dans l'acétone 2.

Nous remercions le Dr. Maxime Nechtschein pour la mesure en deutérium, sur l'équipement d'écho de spin (Centre d'Etudes Nucléaire de Grenoble, service de résonance magnétique). De fructueuses discussions relatives au traitement des données ont eu lieu avec Mr. Christian Brevard (Société BRUKER pour ses travaux à l'Institut de Chimie de Strasbourg) et avec Mlle Nedelka (Institut de Mathématiques Appliquées, Université de Grenoble I, pour la programmation). Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique pour son aide financière (ERA 478 et RCP 279).

REFERENCES

- [1] BEGUIN, C., et GOUT, E., 1976, *J. fluorine Chem.*, **8**, 279.
- [2] BEGUIN, C., et DUPEYRE, R., 1971, *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris C*, **273**, 1658.
- [3] WOESSNER, D. E., 1964, *J. chem. Phys.*, **40**, 2341.
- [4] GLASEL, J. A., 1969, *J. Am. chem. Soc.*, **91**, 4569.
- [5] JONAS, J., et DIGENNARO, T. M., 1969, *J. chem. Phys.*, **50**, 52.
- [6] KINTZINGER, J. P., et LEHN, J. M., 1971, *Molec. Phys.*, **22**, 273.
- [7] SEYMOUR, S. J., et JONAS, J., 1972, *J. magn. Reson.*, **8**, 376.
- [8] MANTSCH, H. H., SAITO, H., LEITCH, L. O., et SMITH, I. C., 1974, *J. Am. chem. Soc.*, **96**, 256.
- [9] WRIGHT, D. A., et ROGERS, M. T., 1975, *J. chem. Phys.*, **63**, 909.
- [10] KINTZINGER, J. P., et LEHN, J. M., 1968, *Molec. Phys.*, **14**, 133.
- [11] HARRIS, R. K., PYPFER, N. C., RICHARDS, R. E., et SCHULZ, G. W., 1970, *Molec. Phys.*, **19**, 145.
- [12] O'REILLY, D. E., et SCHACHER, G. E., 1963, *J. chem. Phys.*, **39**, 1768.
- [13] BREVARD, C., KINTZINGER, J. P., et LEHN, J. M., 1969, *J. chem. Soc. chem. Commun.*, p. 1193.
- [14] BREVARD, C., KINTZINGER, J. P., et LEHN, J. M., 1972, *Tetrahedron*, **28**, 2429.
- [15] BREVARD, C., KINTZINGER, J. P., et LEHN, J. M., 1972, *Tetrahedron*, **28**, 2447.
- [16] DRAKENBERG, T., 1974, *J. magn. Reson.*, **15**, 358.
- [17] KINTZINGER, J. P., LEHN, J. M., et WILLIAMS, R. C., 1969, *Molec. Phys.*, **17**, 135.
- [18] PARELLO, J. (communication personnelle).
- [19] CUNLIFFE, A. V., et HARRIS, R. K., 1968, *Molec. Phys.*, **15**, 413.
- [20] BACON, J., GILLESPIE, R. J., HARTMAN, J. S., et RAO, U. R. K., 1970, *Molec. Phys.*, **18**, 561.
- [21] POPLE, J. A., 1958, *Molec. Phys.*, **1**, 168.
- [22] ABRAGAM, A., 1961, *Les Principes de Magnétisme Nucléaire* (Presses Universitaires), p. 267.
- [23] HIROTA, E., 1965, *J. chem. Phys.*, **42**, 2071.
- [24] ROYSTON, J., et SMITH, J. A., 1970, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 1039.
- [25] ZEIDLER, M. D., 1965, *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **69**, 659.
- [26] BROWN, H. C., et OKAMOTO, Y., 1958, *J. Am. chem. Soc.*, **80**, 4979.
- [27] BLOEMBERGEN, N., PURCELL, E. M., et POUND, R. V., 1948, *Phys. Rev.*, **73**, 679.
- [28] HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS, 49th edition (The Chemical Rubber Company), p. F37.
- [29] O'REILLY, D. E., et PETERSON, E. M., 1971, *J. chem. Phys.*, **55**, 2155.
- [30] DELPUECH, J. J., et BEGUIN, C., 1967, *Bull. Soc. Chem.*, p. 791.