

50376  
1977  
159  
377

N° d'ordre

50376  
1977  
159

**T H E S E**

**PRESENTEE**

**A L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE**

**POUR OBTENIR**

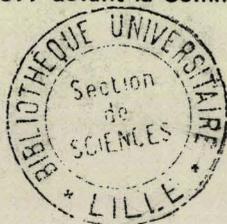
**LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES**

**PAR**

**Jean-Claude RONFARD-HARET**

**ETUDE PAR RESONANCE MAGNETIQUE  
ET RELAXATION DU CARBONE 13  
DE QUELQUES COMPLEXES DE COORDINATION PARAMAGNETIQUES**

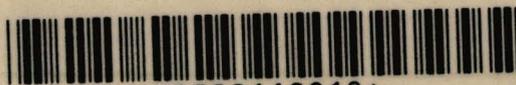
Soutenu le 29 Avril 1977 devant la Commission d'Examen :



**MM. DELPUECH  
BONNELLE  
CHACHATY  
GRIVET  
LABLACHE - COMBIER  
LASZLO**

**Président**

**Examineurs**



\*0300119818\*

UNIVERSITE DES SCIENCES  
ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES de l'Ancienne Faculté des Sciences

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES des Anciennes Facultés de Droit  
et Sciences Economiques, des Sciences et des Lettres

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BRÔCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERRET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, M. LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, SAVART, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PRESIDENTS HONORAIRES DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE  
DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

M. J. LOMBARD.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. SACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Physique
M. BECART Maurice	Physique Atomique et Moléculaire
M. BILLARD Jean	Physique du Solide
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BONNEMAN Pierre	Chimie Appliquée
M. BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M. BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie Végétale
M. CÉLET Paul	Géologie Générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DECUYPER Marcel	Géométrie
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Michel	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert.	Electronique
M. GLACET Charles	Chimie Organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LANSRAUX Guy	Physique Atomique et Moléculaire
M. LAVEINE Jean-Pierre	Paléontologie
M. LEBRUN André	Electronique
M. LEHMANN Daniel	Géométrie

Mme	LENOBLE Jacqueline	Physique Atomique et Moléculaire
M.	LINDER Robert	Biologie et Physiologie Végétales
M.	LOMBARD Jacques	Sociologie
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	MAILLET Pierre	Sciences Economiques
M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Biochimie
M.	PARREAU Michel	Analyse
M.	POUZET Pierre	Analyse Numérique
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie
M.	SALMER Georges	Electronique
M.	SCHILTZ René	Physique Atomique et Moléculaire
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Géométrie
M.	SEGUIER Guy	Electrotechnique
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie Appliquée
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Cellulaire
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique Atomique et Moléculaire
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BODARD Marcel	Biologie Végétale
M.	BOILLET Pierre	Physique Atomique et Moléculaire
M.	BOILLY Bénoni	Biologie Animale
M.	BRIDOUX Michel	Chimie Physique
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CORTOIS Jean	Physique Nucléaire et Corpusculaire
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des entreprises
M.	DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M.	LACOSTE Louis	Biologie Végétale
Mme	LEHMANN Josiane	Analyse
M.	LENTACKER Firmin	Géographie
M.	LOUAGE Francis	Electronique
Mlle	MARQUET Simone	Probabilités
M.	MIGEON Michel	Chimie Physique
M.	MONTEL Marc	Physique du Solide
M.	PANET Marius	Electrotechnique
M.	RACZY Ladislas	Electronique
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	SLIWA Henri	Chimie Organique

#### MAITRES DE CONFERENCES (et chargés d'Enseignement)

M.	ADAM Michel	Sciences Economiques
M.	ANTOINE Philippe	Analyse
M.	BART André	Biologie Animale
M.	BEGUIN Paul	Mécanique
M.	BKOUCHE Rudolphe	Algebre
M.	BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BOSCO Denis	Probabilités
M.	BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie

M. CARREZ Christian	Informatique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DEBENEST Jean	Sciences Economiques
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DE PARIS Jean-Claude	Mathématiques
M. DHAINAUT André	Biologie Animale
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques
M. DERIEUX Jean-Claude	Microbiologie
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique du Solide
M. DUBOIS Henri	Physique
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
Mlle EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. FONTAINE Jacques-Marie	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. FORELICH Daniel	Chimie Physique
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
M. JOURNEL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle KOSMAN Yvette	Géométrie
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique Théorique
M. LOUCHET Pierre	Sciences de l'Education
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
Mlle N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MONTUELLE Bernard	Biologique Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PONSOLLE Louis	Chimie Physique
M. POVY Lucien	Automatique
M. RICHARD Alain	Biologie
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROY Jean-Claude	Psycho-Physiologie
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STANKIEWICZ François	Sciences Economiques
M. STEEN Jean-Pierre	Informatique

M. THERY Pierre  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILLETTE Michel  
M. WALLART Francis  
M. WERNIER Georges  
M. WATERLOT Michel  
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Electronique  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Mécanique  
Chimie  
Informatique  
Géologie Générale  
Algèbre

Ce travail a été effectué au laboratoire de résonance magnétique nucléaire haute résolution du centre d'études nucléaires de Saclay, dans le cadre d'un contrat temporaire de thèse du commissariat à l'énergie atomique.

Monsieur CHACHATY qui a bien voulu m'accueillir parmi les chercheurs qu'il dirige, m'a suggéré cette étude et en a suivi le déroulement. Par ses conseils éclairés et son soutien sans cesse renouvelé, il a été pour moi, un guide de tous les instants. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma très sincère reconnaissance.

Je tiens à remercier Monsieur DELPUECH, professeur à l'Université de Nancy, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury de cette thèse, ainsi que Messieurs BONNELLE professeur à l'Université des sciences et techniques de Lille, GRIVET professeur à l'Université d'Orléans, et LASZLO professeur à l'Université de Liège, qui ont accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur LABLACHE-COMBIER, professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, aussi bien pour sa participation au jury de cette thèse, que pour l'intérêt bienveillant qu'il m'a toujours porté.

Envers tous mes camarades du laboratoire de résonance magnétique nucléaire haute résolution, Messieurs BUU, DESALOS, FORCHIONI, CHESQUIERE, LE BAIL, PERLY, et QUAEGBEUR, qui ont su entretenir une ambiance amicale et studieuse, je tiens à exprimer ma sympathie.

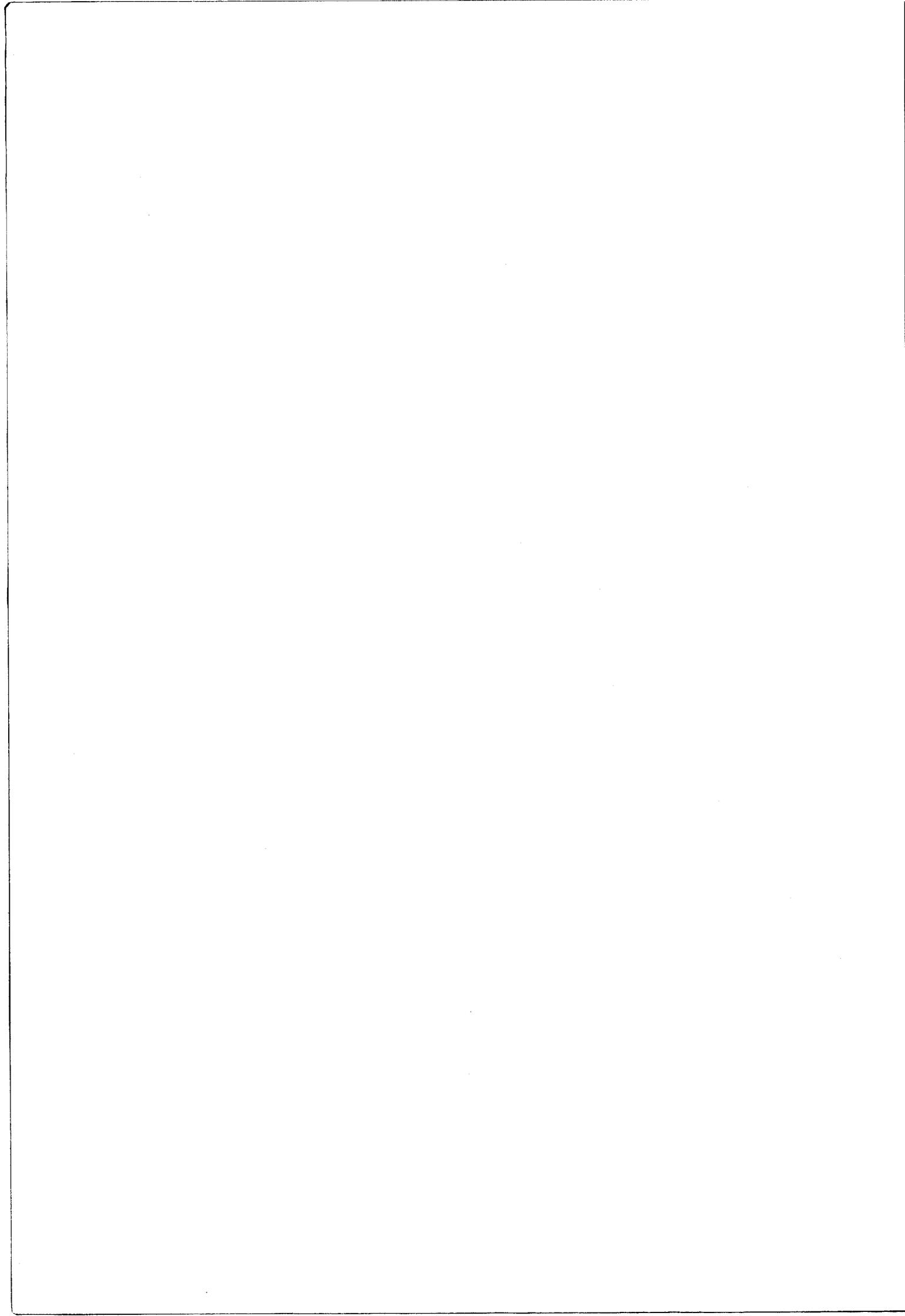
Mes remerciements s'adressent également à Madame BONGUET et au service édition de la documentation de Saclay pour leur collaboration dans la réalisation de cet ouvrage.

## TABLE DES MATIERES

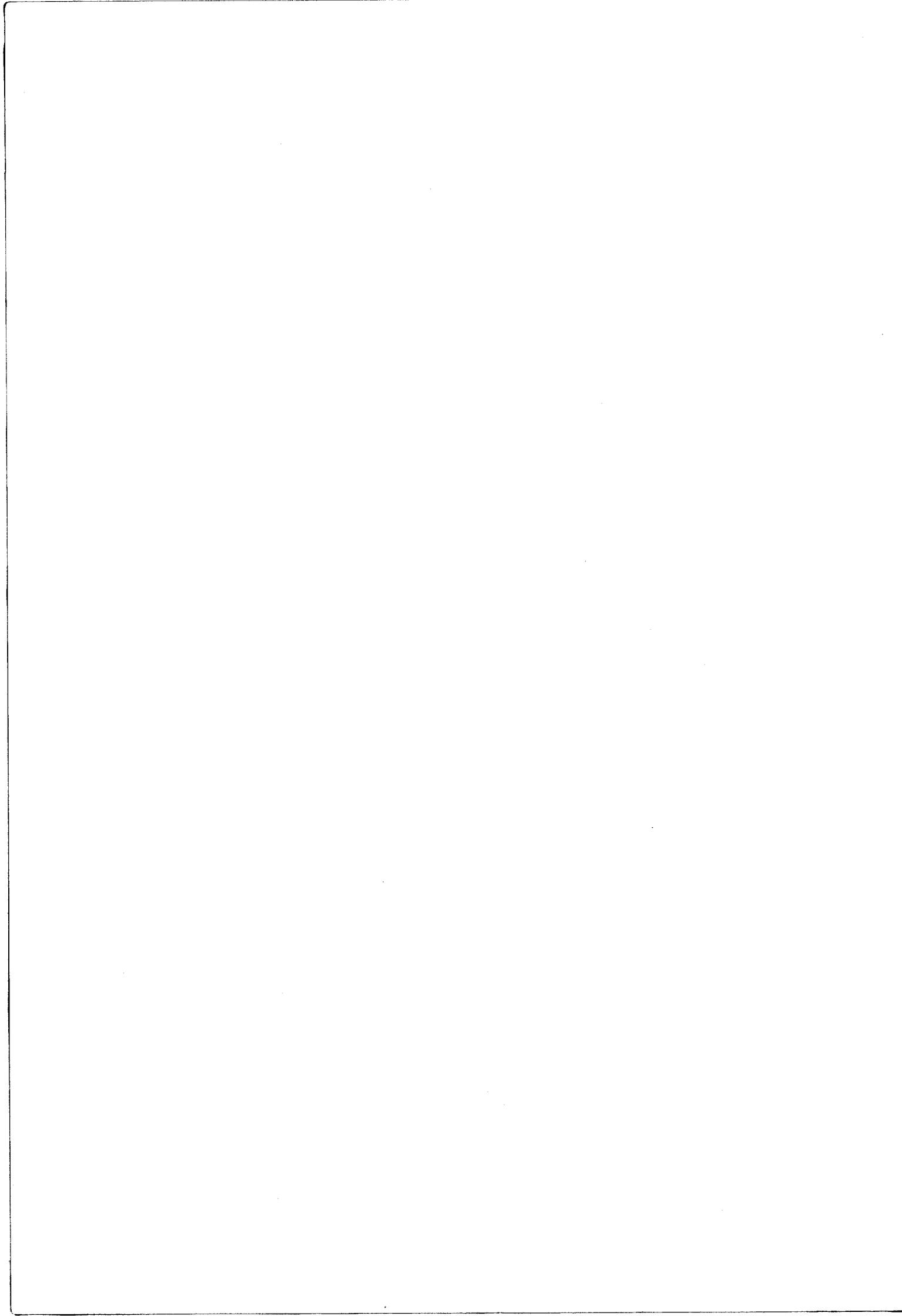
	Pages
INTRODUCTION .....	7
Références bibliographiques .....	12
Chapitre I - COUPLAGE HYPERFIN ET RESONANCE MAGNETIQUE .....	15
Tenseurs de couplage hyperfin .....	17
Distribution de la densité de spin .....	18
Distribution de la densité de spin ; modèles fragmentaires ...	19
Observation de l'interaction hyperfine .....	21
Résonance magnétique nucléaire .....	22
Déplacement chimique .....	22
Relaxation .....	24
Relaxation dipolaire .....	25
Relaxation scalaire .....	27
Relaxation électronique .....	28
Conclusion .....	28
Références bibliographiques .....	29
Chapitre II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	35
Résonance magnétique nucléaire pulsée .....	37
Observables .....	38
Mesure des temps de relaxation .....	40
Détermination des constantes de couplage hyperfin .....	41
Spectromètres .....	43
Réactifs .....	44
Calculs .....	45
Références bibliographiques .....	46

	Pages
Chapitre III - ETUDE DES COMPLEXES $[(\text{pyridine-N-oxyde})_2 \text{Ni}(\text{acétylacétonate})_2]$ .....	47
Introduction .....	49
Conditions d'observation et échange .....	50
Délocalisation de la densité de spin .....	54
Paramètres du couplage hyperfin .....	59
Relaxation nucléaire et relaxation électronique .....	60
Relaxation nucléaire et structure .....	66
Conclusion .....	75
Références bibliographiques .....	77
Chapitre IV - COUPLAGE HYPERFIN ET RELAXATION DU CARBONE-13 DANS LES COMPLEXES ALKYLANILINES-Ni II .....	81
Introduction .....	84
Conditions expérimentales .....	84
Résultats et discussion .....	84
Paramètres de couplage hyperfin des carbones $\alpha$ et $\beta$ des groupes alkyles .....	84
Echange molécules libres-complexes .....	92
Relaxation du carbone-13 .....	94
Conclusion .....	103
Références bibliographiques .....	103
Réactualisation des résultats .....	105
Bibliographie Annexe .....	110
Chapitre V - COMPLEXATION DES 1 ET 2-AMINONAPHTALENE PAR LES IONS DE TRANSITION .....	111
Position du sujet .....	113
Interprétation des spectres et attribution des résonances ..	114
Constantes de couplage hyperfin .....	121
Délocalisation de la densité de spin .....	128
Conclusion .....	132
Références bibliographiques .....	134
Chapitre VI - COMPLEXATION DE LA PYRIDINE-N-OXYDE PAR L'ION $\text{Ni}^{++}$ EN PRESENCE D'EAU .....	137
Introduction .....	139

	Pages
Analyse théorique .....	140
Résultats expérimentaux .....	143
Délocalisation de la densité de spin .....	150
Relaxation nucléaire des $^{13}\text{C}$ .....	150
Complexe $[\text{Ni}^{++}(\text{Pyridine-N-oxyde})]$ .....	154
Nombre de coordination .....	154
Conclusion .....	157
Références bibliographiques .....	160
 Chapitre VII - CONCLUSION GENERALE .....	 161
Couplage hyperfin et densités de spin .....	163
Déplacements de contact .....	167
Relaxation nucléaire transversale .....	167
Relaxation nucléaire longitudinale .....	169
Applications .....	170
Conclusion .....	172
Références bibliographiques .....	173



# INTRODUCTION



Les premières observations du carbone-13 par résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) eurent lieu en 1957 [1, 2]. Longtemps gênée par la faible sensibilité intrinsèque du noyau venant s'ajouter à la rareté de l'isotope (l'abondance naturelle du  $^{13}\text{C}$  est de 1,1%), la R.M.N. du  $^{13}\text{C}$  connut un développement assez lent. Le coût élevé des spectres, obtenus le plus souvent soit sur des produits enrichis soit avec des accumulateurs de spectres, semblait réserver cette nouvelle technique à un usage presque exclusivement organique en complément de la R.M.N. protonique [3]. C'est ainsi que les différents auteurs commencèrent par dresser des tables de déplacements chimiques analogues à celles obtenues pour les protons ainsi que des catalogues de constantes de couplage dans le but d'établir des corrélations entre ces différentes données et la structure des molécules. Les études physicochimiques ou inorganiques semblaient alors condamnées à l'utilisation de noyaux "faciles" comme le proton et le fluor ou "spécialisés" (bore aluminium phosphore, etc) [4,5].

Cependant, les progrès de l'électronique allaient rendre possible le développement de techniques nouvelles comme la R.M.N. par transformée de Fourier qui d'un seul coup mit l'obtention des spectres des isotopes peu abondants au rang de la routine. La place privilégiée du carbone en chimie organique fit rapidement du  $^{13}\text{C}$  le nouvel élément vedette de la R.M.N. et ce dans tous les domaines de la chimie y compris la chimie inorganique où pourtant le carbone ne joue aucun rôle primordial [6,7]. Les études de complexes organométalliques, tant diamagnétiques que paramagnétiques s'en trouvèrent fortement stimulées.

Si le  $^{13}\text{C}$  fut le grand bénéficiaire de la R.M.N. par transformée de Fourier, tous les autres éléments dont l'observation était plus ou moins interdite, soit du fait de la faible abondance naturelle de l'isotope observable (oxygène) soit du fait de conditions de relaxation (azote) furent à leur tour décrits et répertoriés [8].

Mais la technique de la transformée de Fourier n'allait pas se borner à permettre l'observation de la plupart des noyaux ; elle allait ajouter une dimension nouvelle à la R.M.N. grâce à la possibilité qu'elle offrait de mesurer la relaxation de ces noyaux. La R.M.N. devenait alors un outil exceptionnel, susceptible d'être utilisé pour déterminer aussi bien la structure que la dynamique des molécules.

Les complexes de coordination ont très tôt, alors que la chimie en était encore à ses balbutiements, suscité l'intérêt des chercheurs puisque les premières observations sur ces composés datent du milieu du XVIIIème siècle [9]. Cependant il fallut attendre la fin du XIXème siècle pour que Werner en propose une première théorie cohérente [10]. Depuis, l'importance considérable de ces composés tant d'un point de vue industriel que scientifique a contribué à développer les recherches dans ce domaine de la chimie.

Parmi ces produits on distingue plusieurs catégories : les chélates par exemple dans lesquels l'ion métallique forme un hétérocycle avec un au moins de ses ligands comme c'est le cas pour les acétylacétonates. D'autres complexes présentant des liaisons métal-carbone seront dits organométalliques tels les complexes "sandwich". A cet égard, tous les complexes formés d'un ion métallique et de fragments organiques ne sont pas organométalliques au sens strict du terme puisque seules les molécules présentant au moins une liaison métal-carbone ont droit à ce qualificatif. Cependant, il est à noter que cette discrimination, tend, devant la quantité de nouveaux composés découverts de jour en jour, à disparaître, et, que, la chimie organométallique accueille de plus en plus toute molécule présentant à la fois un ion métallique et une fonction organique.

La quasi-totalité des méthodes d'analyse chimique a été à ce jour appliquée à l'étude des complexes de coordination, et, la R.M.N. en particulier puisque la première observation de ces composés date de 1946 [11], année même de la naissance officielle de la R.M.N. [12, 13]. Depuis, après un temps de latence nécessaire au murissement de la technique, le nombre des articles relatant l'étude de complexes par R.M.N. n'a cessé de croître. Le fait que certaines de ces molécules soient paramagnétiques a d'ailleurs fortement stimulé cette croissance [14] en ouvrant de nouveaux domaines de recherche où allaient être confrontées théories et expériences. C'est dans ce contexte attrayant à plus d'un titre que se situe l'étude suivante.

La plupart des résultats concerne le  $^{13}\text{C}$ , cependant l'apport de données constitué par la R.M.N. d'autres noyaux (proton surtout et azote) contribue d'une façon non négligeable à la bonne intelligence du problème.

Le premier chapitre rappelle brièvement la théorie nécessaire au traitement des données expérimentales.

Le deuxième chapitre décrit les conditions dans lesquelles les expériences ont été conduites et expose les méthodes suivies pour effectuer les mesures.

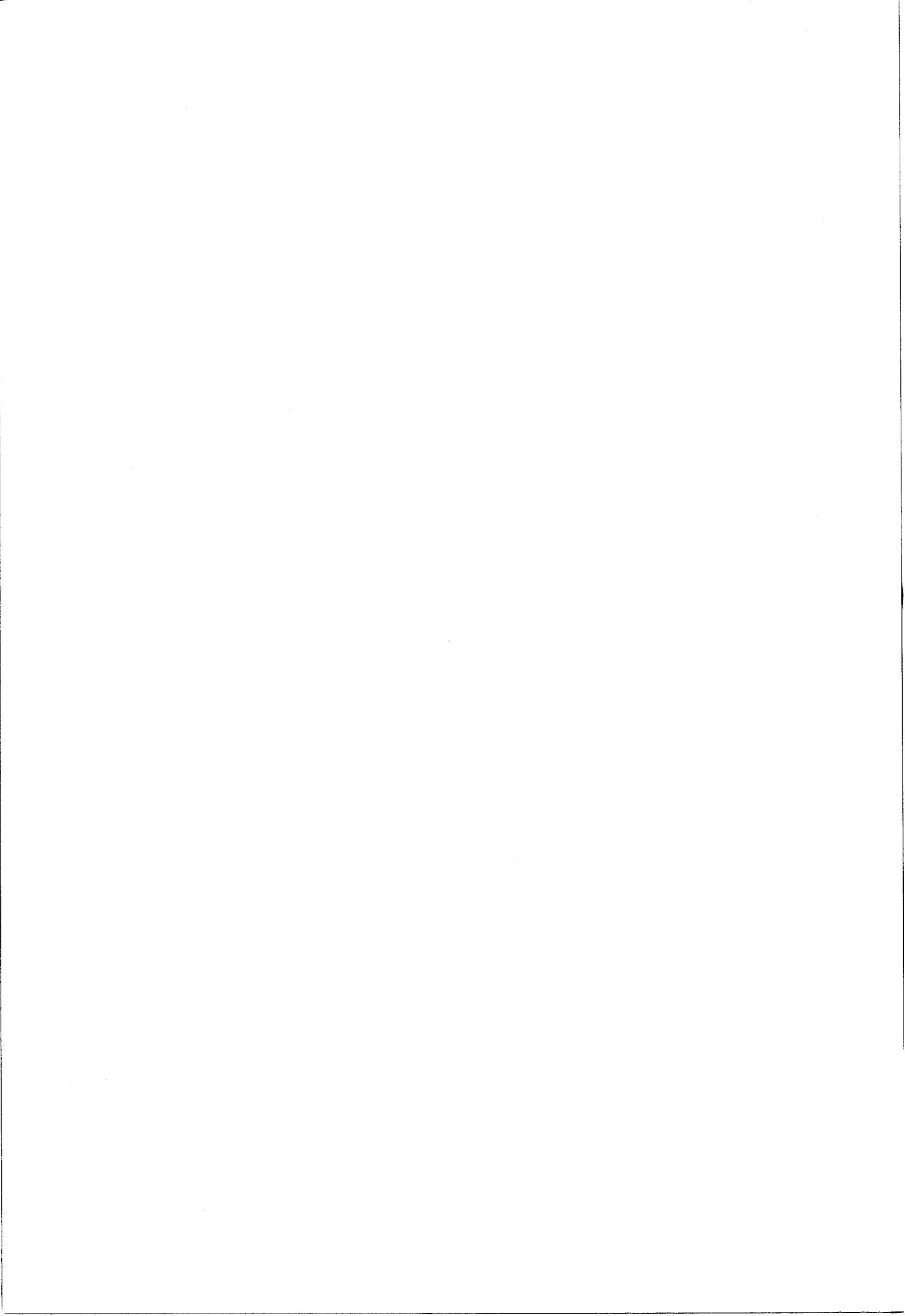
Les quatre chapitres suivants sont relatifs à l'étude de différents complexes de coordination. Les différents résultats y sont exploités dans l'optique des théories mentionnées dans le premier chapitre.

Le septième et dernier chapitre présente une conclusion générale dans laquelle l'ensemble des résultats est repris et discuté.

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION.

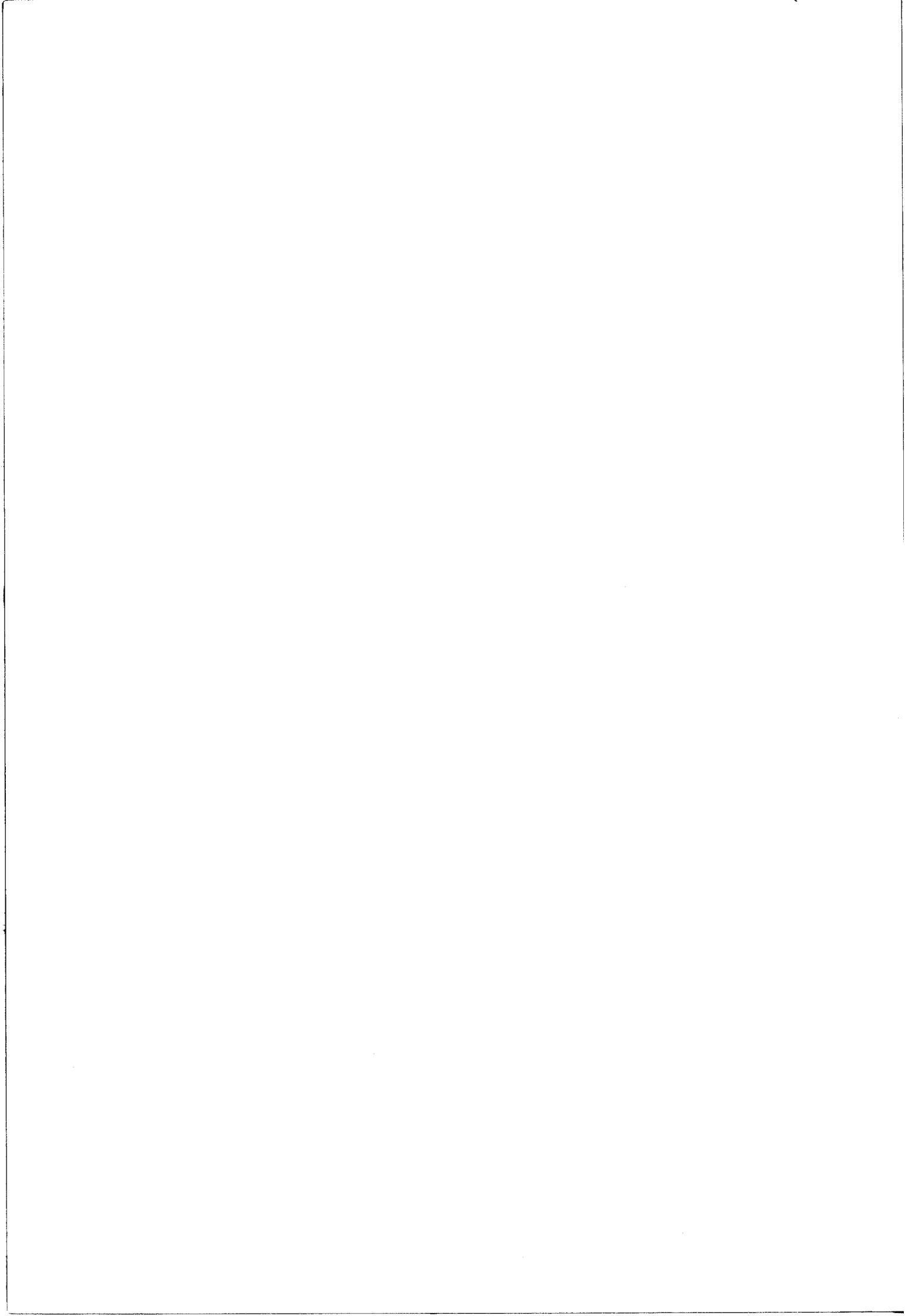
- [1] P.C. LAUTERBUR,  
J. Chem. Phys., 26 (1957) 217.
- [2] C.H. HOLM,  
J. Chem. Phys., 26 (1957) 707.
- [3] E.F. MOONEY et P.H. WINSON,  
dans "Annual review of N.M.R. spectroscopy" Vol. 2, p. 153  
E.F. MOONEY édit.  
Academic Press, Londres et New York (1969).
- [4] E.L. MUETTERTIES et W.D. PHILLIPS,  
dans "Advances in Inorganic chemistry and radiochemistry"  
Vol. 4, p. 231,  
H.L. EMELEUS et A.G. SHARPE edits.  
Academic Press, New York (1962).
- [5] M.L. MADDOX, S.L. STAFFORD et H.D. KAESZ,  
dans "Advances in organometallic chemistry" Vol. 3, p. 1,  
F.G.A. STONE et R. WEST edits.  
Academic Press, New York (1965).
- [6] B.E. MANN,  
dans "Advances in organometallic chemistry" Vol. 12, p. 135,  
F.G.A. STONE et R. WEST edits.  
Academic Press, Londres et New York (1974).
- [7] M.H. CHISHOLM et S. GODLESKI,  
dans "Progress in inorganic chemistry", Vol. 20, p. 299,  
S.J. LIPPARD édit.  
John Wiley, New York (1976).
- [8] "N.M.R. Spectroscopy of nuclei other than protons"  
T. AXENROD et G.A. WEBB edits.  
John Wiley, New York (1974).

- [9] F. BASOLO,  
dans "Mc Graw Hill encyclopedia of science and technology",  
Vol. 3, p. 516,  
Mc Graw Hill, New York (1971).
  
- [10] A. WERNER,  
"Neuere Anschauungen"  
Viewey and Sons, Londres (1920).
  
- [11] F. BLOCH, W.W. HANSEN et M.E. PACKARD,  
Phys. Rev., 70 (1946) 474.
  
- [12] F. BLOCH, W.W. HANSEN et M.E. PACKARD,  
Phys. Rev., 69 (1946) 127.
  
- [13] E.M. PURCELL, H.C. TORREY et R.V. POUND,  
Phys. Rev., 69 (1946) 37.
  
- [14] "N.M.R. of paramagnetic molecules, principles and Applications"  
G.N. LA MAR, W. DeW. HORROCKS Jr et R.H. HOLM edits.  
Academic Press, New York (1973).



I

COUPLAGE HYPERFIN  
ET  
RESONANCE MAGNETIQUE



TENSEURS DE COUPLAGE HYPERFIN.

Soit un radical isolé qui contient  $n$  noyaux de spin nucléaire  $I_k$  non nul ( $k = 1, 2, \dots, n$ ), l'hamiltonien hyperfin qui exprime l'interaction magnétique entre ces spins et celui de l'électron (S) s'écrit : [1]

$$\mathcal{H}_{hf} = \sum_{k=1}^n \vec{S} \cdot \tilde{T}_k \cdot \vec{I}_k \quad (I.1)$$

$\tilde{T}_k$  est un tenseur symétrique d'ordre deux qui mesure le couplage de l'électron avec le noyau  $k$ . Il est décomposable en deux parties de signification physique différentes :

$$\tilde{T}_k = \tilde{D}_k + A_k \tilde{U} \quad (I.2)$$

$\tilde{U}$  est la matrice unité

$A_k$  représente l'interaction scalaire ou de contact ; elle a pour origine la présence de l'électron au site du noyau  $k$

$$A_k = \frac{8\pi}{3} g_e \beta_e g_k \beta_N \rho(0) \quad (I.3)$$

$\rho$  est la fonction densité de spin

$g_e$  et  $g_k$  sont les facteurs de décomposition spectroscopique de l'électron et du noyau  $k$

$\beta_e$  et  $\beta_N$  sont les magnétions électroniques et nucléaires.

Plus simplement,  $A_k$  est nommée constante de couplage

$\tilde{D}_k$  représente l'interaction dipolaire et correspond à la partie anisotrope du couplage. Une composante de  $\tilde{D}_k$  dans un repère  $x, y, z$  donné s'écrit :

$$D_k^{ij} = -g_e \beta_e g_k \beta_N \int \rho(\vec{r}) \left[ \frac{r^2 \delta_{ij} - 3r_i r_j}{r^5} \right] dv \quad (I.4)$$

$i, j = x, y, z$

$\delta_{ij}$  est le symbole de Kronecker.

DISTRIBUTION DE LA DENSITE DE SPIN.

Il est évident d'après les formules (I.3) et (I.4) que la connaissance de la densité de spin  $\rho$  en tout point de la molécule permet de calculer  $A_k$  et les composantes  $D_k^{ij}$  de  $\tilde{D}_k$ . Cette fonction densité de spin a été introduite pour la première fois par Mc Connell [2]

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{M_S} \langle \psi | \sum_1 \hat{S}(1) \delta(\vec{r}-\vec{r}_1) | \psi \rangle \quad (I.5)$$

$\hat{S}(1)$  est l'opérateur de spin attaché à l'électron 1

$\vec{r}$  définit un point de l'espace et  $\vec{r}_1$  la position de l'électron 1.

La sommation s'étend sur tous les électrons.

Le but de la théorie des radicaux libres sera donc la détermination de la fonction d'onde  $\psi$ .

En pratique, l'expérimentateur, en utilisant les constantes de couplage hyperfin calcule la fonction  $\rho$  en certains points de la molécule. Il a pour cela à sa disposition quelques règles très simples qui ne sont malheureusement applicables qu'à un nombre restreint de radicaux.

En chimie organique, on distingue deux classes de radicaux ; des radicaux  $\sigma$  pour lesquels la densité de spin est principalement localisée dans une orbitale de type  $\sigma$ , et, des radicaux  $\pi$  pour lesquels la densité de spin est localisée dans une orbitale de type  $\pi$ . La seconde classe de radicaux est de loin la plus importante et la mieux connue. On sait dans le cas de ces radicaux, relier les couplages mesurés à la densité de spin délocalisée à travers l'orbitale moléculaire  $\pi$  combinaison linéaire d'orbitales atomiques de type p.

DISTRIBUTION DE LA DENSITE DE SPIN ; MODELES FRAGMENTAIRES\*

Pour des radicaux  $\pi$ , une voie d'approche simple et satisfaisante consiste à traiter de manière locale un fragment composé de l'atome  $k$  et de ses voisins immédiats. En effet dans un tel ensemble, les positions des différents noyaux sont très limitées en genre. On en distingue principalement trois :

- 1°) Le noyau appartenant au squelette conjugué
- 2°) Le noyau en  $\alpha$  d'une orbitale  $\pi$
- 3°) Le noyau en  $\beta$  d'une orbitale  $\pi$ .

1°) Noyau appartenant au squelette conjugué.

a) Couplage isotrope.

Karplus et Fraenkel [3] ont proposé pour rendre compte des couplages des carbones 13 dans les radicaux  $\pi$  l'équation suivante :

$$a^C = Q_C^C \rho_C^\pi + \sum_j Q_{Cj}^C \rho_{Cj}^\pi \quad (I.6)$$

qui exprime le fait que le couplage d'un atome est proportionnel à la fois à la densité de spin  $\rho_C^\pi$  localisée dans son orbitale 2p et à la densité de spin localisée dans les orbitales 2p de ses voisins immédiats  $j$  sur lesquels la sommation est étendue. Les constantes  $Q_C^C$  et  $Q_{Cj}^C$  sont les paramètres d'interaction  $\sigma$ - $\pi$ . On dit qu'un tel couplage se fait par polarisation de spin. L'équation (I.6) a été par la suite étendue au cas des hétéro-atomes (azote, fluor, oxygène, etc ...) et tout un ensemble de constantes  $Q$  existe maintenant [4-12].

b) Couplage anisotrope.

L'électron étant principalement localisé dans une orbitale de type p, le tenseur de couplage dipolaire aura la symétrie de cette orbitale et sera donc cylindrique. Par exemple si l'axe de l'orbitale est l'axe  $z$  et si  $d_0$  désigne la constante de couplage hyperfin dipolaire normalisée par rapport à la densité de spin, on aura :

---

\* Pour les radicaux organiques, l'usage est d'exprimer les constantes de couplage  $a$  en gauss. Pour relier  $A$  qui a la dimension d'une énergie à  $a$  il y a la relation  $A = a \cdot g_e \beta_e$  également applicable à la partie dipolaire du couplage hyperfin :  $D = d \cdot g_e \beta_e$ .

$$\tilde{d}_k = d_o \begin{bmatrix} -1 & & \\ & -1 & \\ & & +2 \end{bmatrix} \rho_k^\pi \quad (\text{I.7})$$

Pour certains atomes tels que le carbone-13 ou l'azote, la constante  $d_o$  a pu être déterminée expérimentalement [13-15]. Dans le cas du carbone-13 un calcul théorique en a également été fait [16].

2°) Noyau en  $\alpha$  de l'orbitale  $\pi$ .

a) Couplage isotrope.

Une simple application de l'équation de Karplus et Fraenkel donne :

$$a_\alpha^X = \rho_Y^\pi \cdot Q_{YX}^X \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas de protons liés à des carbones, cette équation est connue sous le nom de formule de Mc Connell [17] et chronologiquement est apparue avant la relation de Karplus et Fraenkel. Là encore, le couplage se fait par polarisation de spin. On dispose maintenant de tout un arsenal de constantes  $Q_{YX}^X$  suivant la nature des noyaux considérés ; et, même pour une paire XY de noyaux donnés on a encore le choix entre plusieurs constantes suivant la nature du radical.

b) Couplage anisotrope.

Actuellement, la plupart des résultats théoriques et expérimentaux concerne des protons liés à des carbones [13, 16, 18-21]. Les valeurs principales  $d^{xx}$ ,  $d^{yy}$ ,  $d^{zz}$  du tenseur dipolaire s'expriment alors simplement de façon satisfaisante en fonction de la constante de couplage hyperfin  $a$ . Dans un repère (x, y, z) lié au fragment C-H, l'axe Oz étant parallèle à l'axe de l'orbitale de l'électron non apparié porté par le carbone, l'axe Ox étant dirigé suivant la liaison C-H et l'axe Oy perpendiculaire aux deux premiers étant dans le plan nodal de l'orbitale, on aura pour une densité de spin  $\rho_C^\pi$  positive :

$$\tilde{d}_k = \frac{a_k}{2} \begin{bmatrix} +1 & & \\ & -1 & \\ & & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{I.9})$$

3°) Noyaux en  $\beta$  de l'orbitale  $\pi$ .

Là encore, la plupart des résultats concerne le couplage des protons. Il a été montré que ce dernier était pratiquement isotrope [22] et possédait une dépendance angulaire fortement marquée. En effet, soit un fragment  $C_1-C_2-H$ ; le carbone  $C_1$  hybridé  $sp^2$  porte une partie de la densité de spin  $\rho_{C_1}^\pi$  dans son orbitale  $2p_z$ ,  $C_2$  est hybridé  $sp^3$  et en plus du proton H et du carbone  $C_1$  est relié à deux autres groupements non précisés; l'angle  $C_1\hat{C}_2H$  vaut donc approximativement  $110^\circ$ . On définit alors l'angle  $\theta$  entre le plan contenant les atomes  $C_1, C_2$  et H, et, le plan contenant  $C_1, C_2$  et l'axe Oz (axe de l'orbitale  $2p_z$  centrée sur  $C_1$ ). Le couplage hyperfin du proton est alors donné en fonction de  $\rho_{C_1}^\pi$ ,  $\theta$  et deux constantes  $B_0^H$  et  $B_1^H$  par :

$$a^H = (B_0^H + B_1^H \cos^2 \theta) \rho_{C_1}^\pi \quad (I.10)$$

Cette formule a tout d'abord été établie empiriquement [23-25] à partir de résultats expérimentaux. Elle a par la suite reçu une justification théorique [26-28].

Pour d'autres noyaux que des protons (fluor, carbone-13), la validité de l'équation (I.10) avec des constantes  $B_0$  et  $B_1$  différentes de  $B_0^H$  et  $B_1^H$  a également été établie théoriquement [26, 28, 29] puis vérifiée expérimentalement [30-33].

OBSERVATION DE L'INTERACTION HYPERFINE.

C'est habituellement le fait de la résonance paramagnétique électronique. Placé dans un champ magnétique statique  $H_0$ , l'échantillon sera décrit par l'hamiltonien de spin  $\mathcal{H}_s$  construit comme la somme de l'hamiltonien hyperfin et de l'hamiltonien Zeeman  $\mathcal{H}_z$

$$\mathcal{H}_z = \beta_e \vec{H}_0 \tilde{g}_e \vec{S} - \sum_{k=1}^n \beta_N \vec{H}_0 \tilde{g}_k \vec{I}_k \quad a$$

$$\mathcal{H}_s = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{hf} \quad b$$

(I.11)

Dans l'hamiltonien Zeeman, le premier terme décrit l'effet Zeeman électronique et le second l'effet Zeeman nucléaire responsable de la résonance magnétique nucléaire.

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

L'usage de la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) est devenu si commun maintenant qu'il n'est plus nécessaire d'en détailler les principes. Rappelons simplement les quelques équations fondamentales qui décrivent son application à l'étude des systèmes paramagnétiques en phase liquide [34-46].

DEPLACEMENT CHIMIQUE.

Le moment magnétique nucléaire  $\vec{\mu}_k$  d'un noyau k est proportionnel à son spin  $\vec{I}_k$  :

$$\vec{\mu}_k = g_k \beta_N \vec{I}_k = \gamma_k \hbar \vec{I}_k \quad (\text{I.12})$$

$\gamma_k$  est le rapport gyromagnétique du noyau k et  $\hbar$  est la constante de Planck.

Placé dans le champ magnétique statique  $H_0$ , le moment magnétique va s'orienter par rapport à ce champ et définir ainsi  $(2I_k + 1)$  niveaux énergétiques équidistants. Des transitions provoquées par un champ magnétique auxiliaire  $\vec{H}_1$  perpendiculaire au premier et oscillant à la fréquence angulaire  $\omega$  pourront se produire entre ces niveaux. Leur énergie  $\Delta E$  est donnée par :

$$\Delta E = \hbar \omega = g_k \beta_N H_0 \quad (\text{I.13})$$

Cette description très simple est en général compliquée par les effets dus à l'environnement du noyau k. Pour les systèmes paramagnétiques, le couplage hyperfin, en particulier, va imposer une modification de cette équation (I.13).

De même que le couplage entre deux noyaux de spins non nuls provoque (lorsque les durées de vie des états énergétiques le permettent) une division des résonances de ces noyaux, le couplage hyperfin (entre un électron et un noyau) provoque une division des résonances aussi bien de l'électron que du noyau. C'est ce qui est habituellement constaté sur les spectres de résonance paramagnétique électronique des radicaux organiques. Dans les spectres de résonance magnétique nucléaire on devrait constater le même phénomène et, pour un spin électronique  $S = 1/2$ ,

on devrait observer deux résonances de fréquences angulaires  $\omega_1$  et  $\omega_2$  telles que :

$$\begin{cases} \hbar\omega_1 = g_k \beta_N H_0 - \frac{1}{2} A_k \\ \hbar\omega_2 = g_k \beta_N H_0 + \frac{1}{2} A_k \end{cases} \quad (\text{I.14})$$

Cependant le temps de relaxation longitudinale électronique  $T_{1e}$  correspondant à la durée de vie des états énergétiques est en général très petit devant l'inverse du couplage hyperfin, ce qui fait que les deux résonances coalescent en une seule dont la fréquence angulaire  $\omega$  est donnée par :

$$\hbar\omega = f_+ (g_k \beta_N H_0 - \frac{1}{2} A_k) + f_- (g_k \beta_N H_0 + \frac{1}{2} A_k) \quad (\text{I.15})$$

$f_+$  et  $f_-$  désignent les fractions des populations des deux états du spin électronique à l'équilibre. Ces populations sont régies par la loi de Boltzmann et :

$$\begin{aligned} f_+ &= \left[ 1 + \exp(g_e \beta_e H_0 / kT) \right]^{-1} \simeq \left[ 2 + g_e \beta_e H_0 / kT \right]^{-1} \\ f_- &= \left[ 1 + \exp(-g_e \beta_e H_0 / kT) \right]^{-1} \simeq \left[ 2 - g_e \beta_e H_0 / kT \right]^{-1} \end{aligned} \quad (\text{I.16})$$

$k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

L'équation (I.13) devient alors :

$$\hbar\omega = g_k \beta_N H_0 + \frac{g_e \beta_e H_0}{4 kT} \cdot A_k \quad (\text{I.17})$$

Le couplage hyperfin se manifestera donc sur le spectre de R.M.N. par un déplacement des signaux dont le sens donnera directement le signe des constantes de couplage  $A_k$ . L'équation (I.17) dite de McConnell et Chesnut [47] peut être généralisée pour un spin électronique  $S$  différent de  $1/2$  et pour des systèmes soumis à un échange chimique rapide devant le déplacement observé. Enfin, l'usage d'exprimer les constantes de couplage hyperfin en gauss conduit à exprimer le déplacement de contact à travers une formule d'un emploi plus souple :

$$\frac{\Delta H}{H_0} = - a_k \cdot \frac{g_e^2 \beta_e^2 S(S+1)}{g_k \beta_N 3 kT} \cdot x_0 \quad (\text{I.18})$$

$x_0$  désigne la fraction de molécules paramagnétiques et la constante  $a_k$  est en gauss. Le déplacement  $\Delta H$  correspondant à l'interaction scalaire ou de contact est dit déplacement de contact.

Si dans les conditions de relaxation électronique satisfaisante, le couplage hyperfin provoque toujours un déplacement des raies de résonance nucléaire, tout déplacement de ces raies n'est pas obligatoirement le fait du couplage hyperfin. Pour des complexes organométalliques, les fortes anisotropies possibles des facteurs de décomposition spectroscopique électronique, de même que la délocalisation du spin électronique à travers les orbitales des molécules de ligand sont susceptibles de provoquer des déplacements qui seront alors qualifiés de pseudo-contact [48]. Le premier de ces deux derniers points est d'ailleurs largement utilisé à l'heure actuelle pour analyser certains spectres de R.M.N. [46].

#### RELAXATION.

La description de la R.M.N. proposée par les équations (I.13) ou (I.17) est incomplète car elle ne tient pas compte du fait qu'une expérience doit être conduite sur un échantillon macroscopique. Cet échantillon contient  $N$  spins qui placés dans le champ magnétique statique  $\vec{H}_0$  peupleront les niveaux énergétiques conformément à la loi de Boltzmann et conféreront à l'échantillon macroscopique un moment magnétique global  $\vec{M}$  dont la valeur à l'équilibre est  $\vec{M}_0$  :

$$\vec{M}_0 = \chi_0 H_0 \quad (\text{I.19})$$

$\chi_0$  est la susceptibilité magnétique de l'échantillon.

$$\chi_0 = N \frac{g_k \beta_N I_k (I_k + 1)}{3 k T} \quad (\text{I.20})$$

Dans une expérience de R.M.N., lorsqu'on enregistre un "spectre", on suit le comportement du moment magnétique global ou aimantation en fonction de la fréquence  $\omega$  du champ magnétique auxiliaire  $\vec{H}_1(\omega)$

$$\vec{M}(\omega) = \chi_0 (\vec{H}_0 + \vec{H}_1(\omega)) \quad (\text{I.21})$$

Cette dernière équation suppose implicitement que les variations de  $\omega$  avec le temps (balayage) soient lentes devant tous les autres paramètres de l'expérience.

Si maintenant, pour une fréquence donnée, on s'intéresse au comportement de  $\vec{M}$  après une perturbation produite par  $\vec{H}_1$  à un instant donné, on sera amené à définir deux temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  caractérisant le retour à l'équilibre de  $\vec{M}$  suivant  $\vec{H}_0$  et dans un plan perpendiculaire à  $\vec{H}_0$  [54].

Ces temps de relaxation, décrivant les transferts d'énergie à l'intérieur de l'échantillon, peuvent être reliés à des grandeurs microscopiques propres aux espèces étudiées et à leurs "mouvements" définis par des temps de corrélation. C'est ainsi que pour les espèces paramagnétiques, lorsque le facteur de décomposition spectroscopique électronique est isotrope, on distingue principalement deux processus de relaxation nucléaire faisant intervenir les deux composantes du couplage hyperfin.

#### RELAXATION DIPOLAIRE.

Chaque électron  $j$  est un dipole magnétique ponctuel qui produit en tout point  $i$  de l'espace un champ local  $H_{loc}$  dont la valeur est donnée par :

$$H_{Loc} = \pm \frac{\mu_j}{r_{ij}^3} (3 \cos^2 \theta_{ij} - 1) \quad (\text{I.22})$$

$\mu_j$  est le moment magnétique de l'électron  $j$ ,  $r_{ij}$  la distance séparant les points  $i$  et  $j$  et  $\theta_{ij}$  est l'angle fait par les vecteurs  $r_{ij}$  et  $\mu_j$ . Dans les liquides, du fait du mouvement brownien,  $\theta_{ij}$  et  $r_{ij}$  varient dans le temps et pour un noyau donné, les mouvements du réseau produiront un champ aléatoire  $H(t)$  dont il faudra tenir compte dans l'hamiltonien décrivant le système. Comme conséquence du couplage dipolaire, de l'énergie va pouvoir être échangée entre le noyau et le réseau de la même manière qu'entre le noyau et le champ oscillant responsable des transitions. La seule différence entre les deux cas provient de l'expression donnant l'hamiltonien perturbateur  $\mathcal{H}(t)$ . Tandis que le champ

magnétique oscillant peut être caractérisé par sa fréquence angulaire  $\omega$ , le champ produit par le mouvement des molécules est analogue à un bruit et doit être considéré comme la somme d'une infinité de champs périodiques présentant toutes les fréquences et toutes les phases possibles. Un tel bruit peut être analysé suivant la méthode de Fourier ce qui conduit à définir une fonction de densité spectrale  $J(\omega)$ .

Mais tandis que le champ magnétique appliqué oscillant ne produit de transitions que pour des fréquences angulaires  $\omega$  voisines de la précession nucléaire  $\omega_I$ , le champ créé par les mouvements moléculaires permettra des échanges d'énergie pour des fréquences angulaires  $\omega_I$ ,  $\omega_I + \omega_S$  et  $\omega_I - \omega_S$ ,  $\omega_S$  étant la fréquence angulaire de la résonance électronique dans le champ  $H_0$ .

L'expression reliant ces quantités caractéristiques du couplage électron noyau aux temps de relaxation nucléaire  $T_{1N}$  et  $T_{2N}$  a été établie par Solomon [49] puis modifiée par la suite pour tenir compte de différents temps de corrélation  $\tau_{c_1}$  et  $\tau_{c_2}$  [50-52]

$$T_{1N}^{-1} = \frac{2}{15} S(S+1) \left(\frac{D}{\hbar}\right)^2 \left[ \frac{\tau_{c_2}}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{c_2}^2} + \frac{3 \tau_{c_1}}{1+\omega_I^2 \tau_{c_1}^2} + \frac{6 \tau_{c_2}}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_{c_2}^2} \right] \quad (I.23)$$

$$T_{2N}^{-1} = \frac{1}{15} S(S+1) \left(\frac{D}{\hbar}\right)^2 \left[ 4 \tau_{c_1} + \frac{\tau_{c_2}}{1+(\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{c_2}^2} + \frac{3 \tau_{c_1}}{1+\omega_I^2 \tau_{c_1}^2} + \frac{6 \tau_{c_2}}{1+\omega_S^2 \tau_{c_2}^2} + \frac{6 \tau_{c_2}}{1+(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_{c_2}^2} \right]$$

Dans ces expressions, D provient de la partie dipolaire du couplage hyperfin et pour le noyau k on a :

$$D_k^2 = \frac{1}{6} \sum_{ij} (D_k^{ij})^2 \quad i, j = x, y, z \quad (I.24)$$

Les temps de corrélation  $\tau_{c_1}$  et  $\tau_{c_2}$  sont définis à partir d'autres temps de corrélation correspondants à des "mouvements" élémentaires :

$$\begin{aligned} \tau_{c_1}^{-1} &= T_{1_e}^{-1} + \tau_r^{-1} + \tau_e^{-1} + \tau_h^{-1} \\ \tau_{c_2}^{-1} &= T_{2_e}^{-1} + \tau_r^{-1} + \tau_e^{-1} + \tau_h^{-1} \end{aligned} \quad (\text{I.25})$$

$T_{1_e}$  et  $T_{2_e}$  sont les temps de relaxation électronique longitudinale et transversale,  $\tau_r$  est le temps de corrélation de réorientation de la molécule,  $\tau_e^{-1}$  la vitesse d'échange électronique et  $\tau_h^{-1}$  la vitesse d'échange chimique au cas où ces échanges ont lieu.

RELAXATION SCALAIRE.

De même que l'énergie peut être échangée entre un noyau et un électron via la partie dipolaire du couplage hyperfin, on pourra envisager un échange d'énergie via la partie scalaire de ce couplage. Les temps de relaxation nucléaire sont alors donnés par :

$$\begin{aligned} T_{1_N}^{-1} &= \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \left[ \frac{\tau_{e_2}}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{e_2}^2} \right] \\ T_{2_N}^{-1} &= \frac{1}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \left[ \tau_{e_1} + \frac{\tau_{e_2}}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau_{e_2}^2} \right] \end{aligned} \quad (\text{I.26})$$

Les deux temps de corrélation  $\tau_{e_1}$  et  $\tau_{e_2}$  sont définis d'une manière analogue à  $\tau_{c_1}$  et  $\tau_{c_2}$  :

$$\begin{aligned} \tau_{e_1}^{-1} &= T_{1_e}^{-1} + \tau_e^{-1} + \tau_h^{-1} + \tau_{int}^{-1} \\ \tau_{e_2}^{-1} &= T_{2_e}^{-1} + \tau_e^{-1} + \tau_h^{-1} + \tau_{int}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{I.27})$$

$\tau_{int}$  est un temps de corrélation correspondant à un mouvement interne à la molécule.

## RELAXATION ELECTRONIQUE.

De même que la relaxation nucléaire est décrite par deux temps de relaxation  $T_{1N}$  et  $T_{2N}$ , la relaxation électronique est décrite par deux temps de relaxation  $T_{1e}$  et  $T_{2e}$  et de même que les temps de relaxation nucléaire peuvent être reliés à divers temps de corrélation, les temps de relaxation électronique seront reliés à des temps de corrélation. Les processus de relaxation envisagés pourront être par exemple la modulation d'un écart hyperfin en champ nul ou la modulation de l'anisotropie du couplage hyperfin ou encore celle de l'anisotropie du facteur de décomposition spectroscopique [53].

## CONCLUSION.

Les systèmes paramagnétiques sont encore dans la plupart des cas étudiés par R.P.E. pour des raisons qui si elles n'apparaissent pas explicitement sont néanmoins liées intimement au problème étudié (relaxation électronique, faible concentration en espèce paramagnétique, stabilité de ces espèces, etc). C'est ce qui, dans le cas des radicaux organiques a favorisé la connaissance du couplage hyperfin des noyaux en abondance naturelle importante (proton, azote, fluor) par rapport au carbone qui est cependant la base de tous ces composés.

Le choix de la R.M.N. qui a priori peut sembler plus fructueux n'est cependant pas toujours possible et, l'utilisation de cette méthode d'observation est étroitement conditionnée par les domaines de validité des différentes formules énoncées au cours de ce chapitre.

Un autre point restrictif concernant l'utilisation de la R.M.N. provient de la distinction entre les observables de l'échantillon et les grandeurs caractéristiques des composés étudiés. Mais en général, le choix de judicieuses conditions expérimentales permet de résoudre tous les problèmes soulevés par cette distinction.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] A. ABRAGAM et M.H.L. PRYCE,  
Proc. Roy. Soc., (A) 205 (1951) 135.
- [2] H.M. McCONNELL,  
J. Chem. Phys., 28 (1958) 1188.
- [3] M. KARPLUS et G.K. FRAENKEL,  
J. Chem. Phys., 35 (1961) 1312.
- [4] M.F. CHIU et B.T. SUTCLIFFE,  
Theoret. Chim. Acta., 16 (1970) 331.
- [5] R. POUPKO, B.L. SILVER et M. RUBINSTEIN,  
J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 4512.
- [6] A. HUDSON et J.W.E. LEWIS,  
Mol. Phys., 19 (1970) 241.
- [7] C. THOMSON et W.J. McCULLOCH,  
Mol. Phys., 19 (1970) 817.
- [8] S.V. KULKARNI et C. TRAPP,  
J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 4801.  
J. Amer. Chem. Soc., 92 (1970) 4809.
- [9] R. POUPKO et B.L. SILVER,  
J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 575.
- [10] R. BRIERE, G. CHAPELET-LETOURNEUX, H. LEMAIRE et A. RASSAT,  
Mol. Phys., 20 (1971) 211.
- [11] G.A. RUSSEL, D.E. LAWSON, H.L. MALKUS et P.R. WHITTLE,  
J. Chem. Phys., 54 (1971) 2164.
- [12] H. HAYAT et B.L. SILVER,  
J. Phys. Chem., 77 (1973) 72.

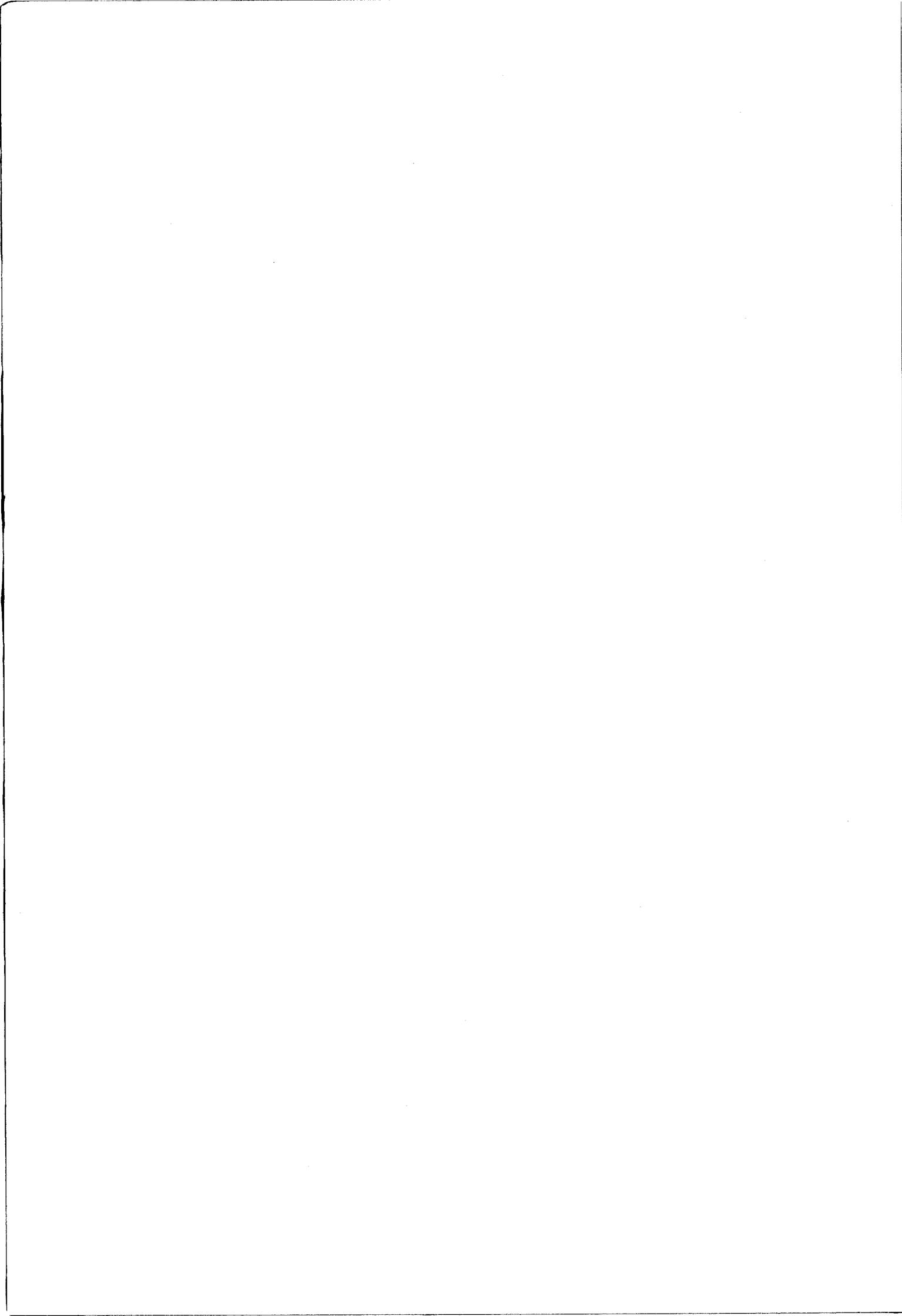
- [13] M.T. ROGERS et L.D. KISPERS,  
J. Chem. Phys., 46 (1967) 221.
- [14] Y. FUJITA, T. KATSU, M. SATO et K. TAKAHASHI,  
J. Chem. Phys., 61 (1974) 4307.
- [15] P.W. ATKINS et M.C.R. SYMONS,  
The structure of inorganic radicals p. 21  
Elsevier, Amsterdam (1967).
- [16] M. BARFIELD,  
J. Chem. Phys., 53 (1970) 3836.
- [17] H.M. McCONNELL,  
J. Chem. Phys., 24 (1956) 764.
- [18] Réf. 15 p. 259.
- [19] H.M. McCONNELL et J. STRATHDEE,  
Mol. Phys., 2 (1959) 129.
- [20] J. HIGUCHI,  
J. Chem. Phys., 41 (1964) 2084.
- [21] J.R. MORTON,  
Chem. Rev., 453 (1964).
- [22] W. DERBYSHIRE,  
Mol. Phys., 5 (1962) 225.
- [23] C. HELLER et H.M. McCONNELL,  
J. Chem. Phys., 32 (1960) 1525.
- [24] A.D. McLACHLAN,  
Mol. Phys., 1 (1968) 233.
- [25] P.G. LYKOS,  
J. Chem. Phys., 32 (1960) 625.
- [26] Y. ELLINGER, R. SUBRA, B. LEVY, P. MILLIE et G. BERTHIER,  
J. Chem. Phys., 62 (1975) 10.

- [27] J. MARUANI, A. HERNANDEZ-LAGUNA et Y.G. SMEYERS,  
J. Chem. Phys., 63 (1975) 4515.
- [28] J. MARUANI,  
Mol. Phys., 30 (1975) 1685.
- [29] M. IWASAKI,  
Actes du 7ème Congrès R.P.E. Sapporo Japon (1968).
- [30] M.T. ROGERS et D.H. WHIFFEN,  
J. Chem. Phys., 40 (1964) 2662.
- [31] C. CHACHATY, A. FORCHIONI et M. SHIOTANI,  
Can. J. Chem., 48 (1970) 435.
- [32] K.S. CHEN, P.J. KRUSIC, P. MEAKIN et J.K. KOCHI,  
J. Phys. Chem., 78 (1974) 2014.
- [33] C. CHACHATY, A. FORCHIONI et J.C. RONFARD-HARET,  
Mol. Phys., 31 (1976) 325.
- [34] G.A. WEBB,  
dans "Annual reports on N.M.R. spectroscopy" vol. 6A  
E.F. MOONEY edit.  
Academic Press. New York (1975).
- [35] R.H. HOLM,  
Accounts Chem. Res., 2 (1969) 307.
- [36] H.J. KELLER et K.E. SCHWARZHANS,  
Angew. Chem. Int. Edit., 9 (1970) 196.
- [37] D.R. EATON et K. ZAW,  
Coord. Chem. Rev., 7 (1971) 197.
- [38] A. CHAKRAVORTY,  
dans "Spectroscopy in inorganic chemistry" p. 247,  
C.N.R. RAO et J. FERRARO edits.  
Academic Press - New York (1970).
- [39] L. ERNST,  
Chemiker Zeitung, 95 (1971) 325.

- [40] F. LEFEVRE et M.L. MARTIN,  
Org. Mag. Resonance, 4 (1972) 737.
- [41] M. HOLIK,  
Chem. Listy, 66 (1972) 449.
- [42] J. GRANDJEAN,  
Ind. Chim. Belge, 37 (1972) 220.
- [43] J. REUBEN,  
dans "Progress in N.M.R. spectroscopy" Vol. 9, p. 1,  
J.W. EMSLEY, J. FEENEY et L.H. SUTCLIFFE edits.  
Pergamon Press - Oxford (1973).
- [44] A.F. COCKERILL, G.L.O. DAVIES, R.C. HARDEN et D.M. RACKAM,  
Chem. Rev., 73 (1973) 553.
- [45] "N.M.R. of paramagnetic molecules ; principles and applications"  
G.N. LA MAR, W. DeW. HORROCKS Jr et R.H. HOLM edits.  
Academic Press - New York (1973).
- [46] "N.M.R. shifts reagents"  
R.E. SIEVERS edit.  
Academic Press - New York (1973).
- [47] H.M. McCONNELL et D.B. CHESNUT,  
J. Chem. Phys., 28 (1958) 107.
- [48] R.J. KURLAND et B.R. McGARVEY,  
J. Mag. Resonance, 2 (1970) 286.
- [49] I. SOLOMON,  
Phys. Rev., 99 (1955) 559.
- [50] N. BLOEMBERGEN et L.O. MORGAN,  
J. Chem. Phys., 34 (1961) 842.
- [51] R.E. CONNICK et D. FIAT,  
J. Chem. Phys., 44 (1966) 4103.
- [52] J. REUBEN, G.H. REED et M. COHN,  
J. Chem. Phys., 52 (1970) 161.

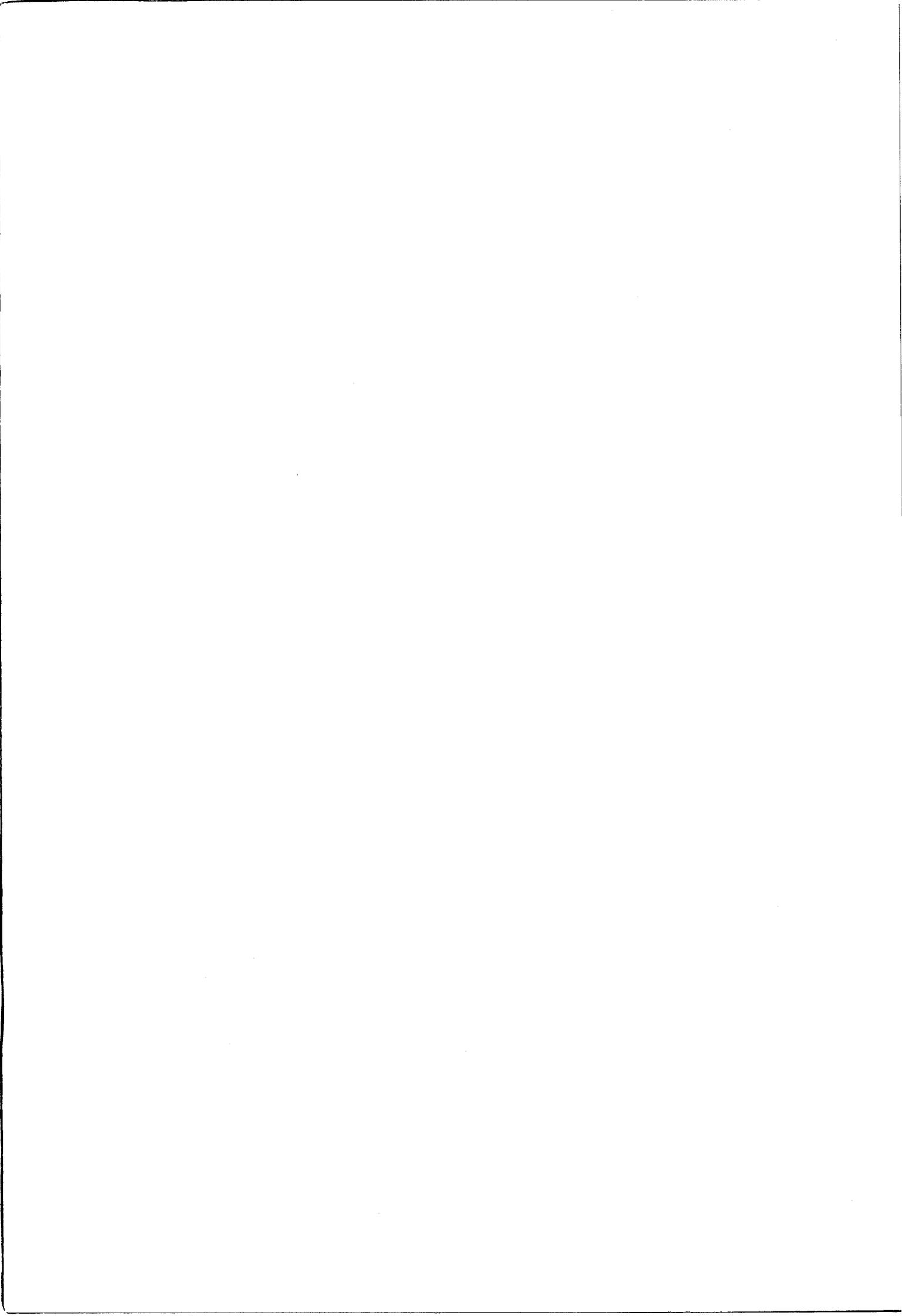
[53] "Electron spin relaxation in liquids"  
L.T. MUUS et P.W. ATKINS edits.  
Plenum Press - New York (1972).

[54] F. BLOCH  
Phys. Rev., 70 (1946) 460.



# II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES



RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE PULSEE [1, 2].

Habituellement, lorsqu'on enregistre le spectre de résonance magnétique d'un échantillon, on suit le comportement du moment magnétique  $M$  ou magnétisation de cet échantillon en fonction de la fréquence angulaire  $\omega$  du champ oscillant appliqué  $H_1$ . En fait,  $\omega$  variant avec le temps  $t$ , la véritable variable est le temps. Ce qui fait que l'on peut observer des phénomènes transitoires tels que de la distortion due à un passage rapide ou encore des oscillations nommées "wiggles".

Cependant si le balayage en fréquence est suffisamment lent devant la relaxation de l'échantillon de telle sorte que cet échantillon puisse être considéré comme étant toujours stationnaire, le spectre enregistré correspondra réellement à la réponse en fréquence de la magnétisation de l'échantillon  $M(\omega)$ . Il est à noter que les informations concernant la relaxation longitudinale peuvent alors être obtenues, mais d'une manière très imprécise.

Or, la réponse de l'aimantation en fonction du temps  $M(t)$  peut conduire à la détermination des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . C'est une des raisons pour lesquelles la technique de R.M.N. par transformée de Fourier a été développée.

Il est facile de montrer que la réponse en temps et la réponse en fréquence de l'aimantation sont transformées de Fourier l'une de l'autre [1] :

$$M(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} M(\tau) e^{-i\omega\tau} d\tau \quad (\text{II.1})$$

Sous réserve de pouvoir effectuer la transformation décrite par l'équation (II.1), l'enregistrement de la réponse en temps de la magnétisation  $M(\tau)$  permettra de connaître le "spectre de R.M.N.". Cette

opération est précisément celle qui est réalisée par les calculateurs des spectromètres par transformée de Fourier qui ont été utilisés.

Cette équation n'est valable que si à l'instant de l'impulsion, l'aimantation est à sa valeur d'équilibre  $\vec{M}_0$ . Si tel n'est pas le cas, des distorsions apparaîtront dans le spectre. Ces distorsions, qui se manifesteront essentiellement dans le spectre par des variations des intensités des différentes résonances pourront être mises à profit pour déterminer les temps de relaxation.

Enfin, il faut signaler un cas particulier très intéressant en résonance magnétique nucléaire : une lorentzienne est la partie réelle de la transformée de Fourier d'une sinusoïde amortie (figure II.1). La largeur de la lorentzienne est liée à l'amortissement de la sinusoïde tandis que la position de la lorentzienne dans le spectre de fréquence est liée à la période de la sinusoïde.

#### OBSERVABLES.

Comme il l'a été dit au chapitre I, toutes les mesures de R.M.N. sont effectuées sur des échantillons macroscopiques et, par conséquent décrivent des propriétés du moment magnétique global  $M$ , et ces propriétés ne coïncident pas obligatoirement avec celles des complexes étudiés.

On peut à ce sujet présenter deux illustrations : l'une ayant trait aux déplacements chimiques, l'autre à la relaxation.

Le moment magnétique global  $\vec{M}_0$  d'un échantillon macroscopique placé dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$  est d'après l'équation (I.19) directement proportionnel à la susceptibilité magnétique  $\chi_0$  c'est-à-dire au "contenu" de l'échantillon (nature et nombre des espèces présentes). Le fait pour un expérimentateur d'ajouter à l'échantillon une substance étrangère afin d'en mesurer les effets modifie le "contenu" de l'échantillon. Pour les complexes étudiés, le fait que l'additif soit paramagnétique, constitue, même si les quantités ajoutées sont très faibles, une modification importante à  $\chi_0$  qui se traduit par un déplacement de toutes les résonances d'un facteur proportionnel à  $g_e^2$  et  $S(S+1)$ . Lors de la détermination des constantes de couplage hyperfin, on s'affranchit généralement de cet effet en utilisant une référence interne.

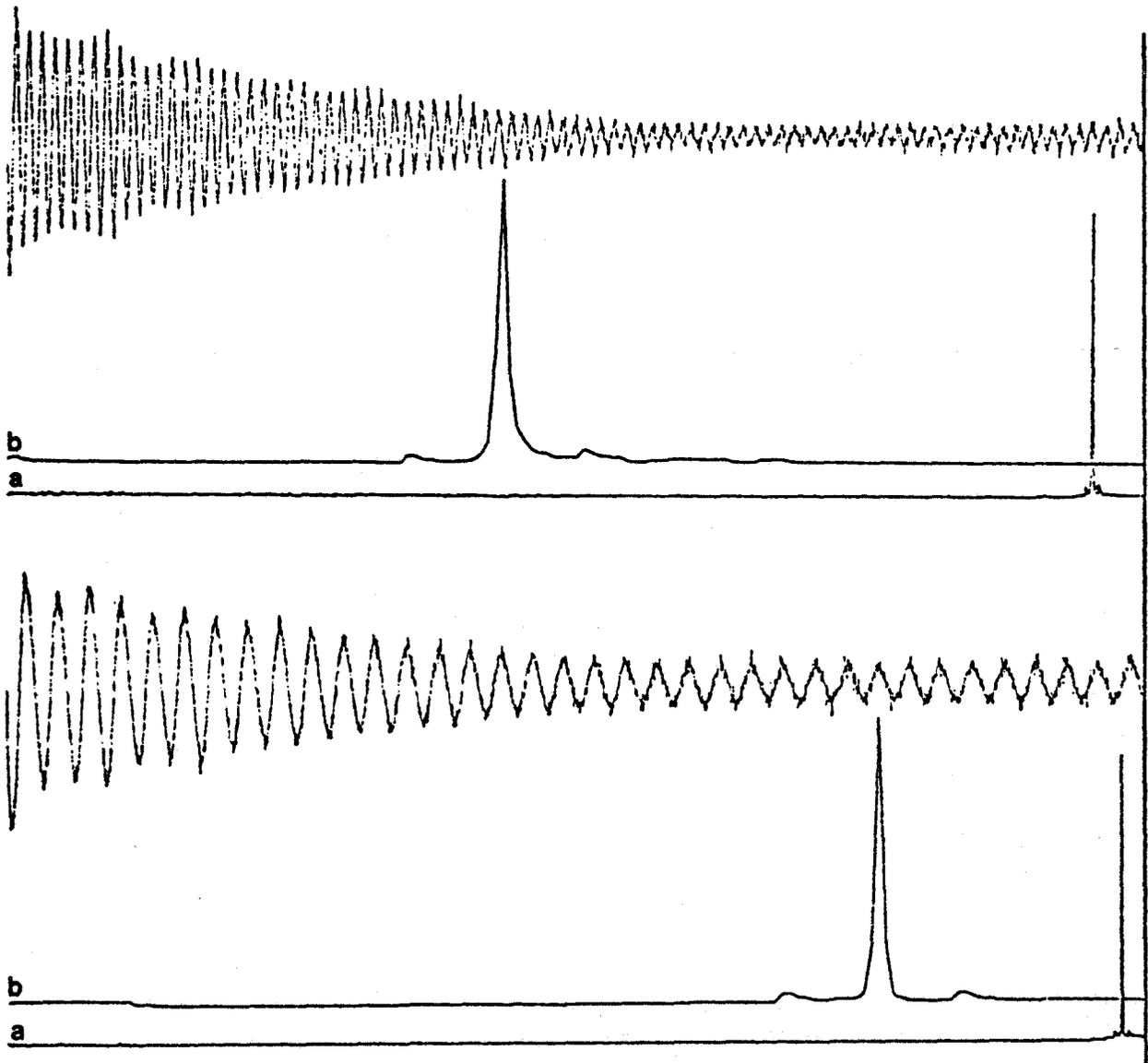


Figure II.1 - Relation entre une sinusofide amortie et une lorentzienne. Les deux signaux de précession libre donnent après transformation de Fourier les spectres qui leur sont associés. Les spectres b sont des extensions des spectres a (échelle dilatée 10 fois). Le trait vertical commun à tous les spectres représente l'origine des fréquences, c'est la position de l'impulsion.



En relaxation, une règle générale dit que les différents processus voient leurs effets s'ajouter et que la vitesse de relaxation effectivement mesurée est la somme des vitesses des processus individuels :

$$(\tau_{1,2})^{-1} = \sum_i (\tau_{1,2})_i^{-1} \quad (\text{II.2})$$

Les valeurs mesurées sur les solutions étudiées devront donc être corrigées des différents effets extérieurs (relaxation diamagnétique, relaxation due au paramagnétisme ambiant de la solution) pour correspondre aux propriétés intrinsèques des complexes.

Le cas des échanges chimiques [5,6] doit être traité à part car il concerne plus les conditions de validité des différentes formules que les relations générales entre les observables des échantillons macroscopiques et les propriétés des espèces étudiées.

#### MESURE DES TEMPS DE RELAXATION.

Le temps de relaxation longitudinale  $T_1$  décrit le comportement de l'aimantation suivant l'axe du champ statique  $\vec{H}_0$  généralement pris comme axe z. La méthode la plus fréquemment employée pour le déterminer (celle qui a été utilisée tout au long de ce travail) est dite séquence (180°- $\tau$ -90°-) ; le principe en est le suivant :

Le système étant en équilibre, on applique une impulsion de 180° qui renverse le moment magnétique  $M_z(t=0) = -M_0$ . La relaxation longitudinale a lieu, et  $M_z$  retourne à sa valeur d'équilibre  $M_0$  :

$$M_z(t) = M_0 (1 - 2 e^{-t/T_1}) \quad (\text{II.3})$$

Si à un instant  $t = \tau$  on envoie une seconde impulsion de 90° cette fois qui ramène le moment magnétique dans un plan équatorial on peut mesurer le signal induit proportionnel à  $M_z(\tau)$ .

En pratique on répète cette opération un certain nombre de fois pour différentes valeurs de  $\tau$  et après transformation des signaux ainsi obtenus en "spectres" on porte l'amplitude A des spectres en fonction de  $\tau$  suivant un développement de l'équation (II.3) :

$$\text{Log}(A_\infty - A_\tau) = \text{Log } 2 A_\infty - \tau/T_1 \quad (\text{II.4})$$

Les temps de relaxation transversale  $T_2$  sont plus aisés à obtenir. Ils sont reliés à la largeur de raie à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  par :

$$T_2 = \frac{1}{\pi} \Delta\nu_{1/2} \quad (\text{II.5})$$

DETERMINATION DES CONSTANTES DE COUPLAGE HYPERFIN.

Les constantes de couplage hyperfin ont été calculées à partir des déplacements de contact d'après l'équation (I.18) en faisant varier  $x_0$  qui dans le cas précis de complexes de coordination est égal au produit du rapport molaire  $p = \frac{(\text{ion métallique})}{(\text{ligand})}$  par le nombre de coordinats  $q$  :

$$x_0 = pq \quad (\text{II.6})$$

Les déplacements de contact étaient mesurés par rapport au T.M.S. pour les solutions dans le chloroforme (chapitres III à V) et par rapport au dioxane pour les solutions aqueuses (chapitre VI) voir par exemple la figure II.2.

Les facteurs de décomposition spectroscopique électronique  $g_e$  ont été déterminés en comparant les susceptibilités magnétiques d'une référence visible par R.P.E. (acétylacétonate de cuivre) et de l'échantillon. Les déplacements observés pour les résonances du solvant en présence de l'échantillon ( $\delta_{\text{éch}} - \delta_0$ ) et en présence de la référence ( $\delta_{\text{réf}} - \delta_0$ ) sont reliés entre eux par l'équation :

$$\frac{\delta_{\text{éch}} - \delta_0}{\delta_{\text{réf}} - \delta_0} = \frac{C_{\text{éch}}}{C_{\text{réf}}} \cdot \frac{S_{\text{éch}}(S_{\text{éch}}+1)}{S_{\text{réf}}(S_{\text{réf}}+1)} \cdot \frac{g_e^2 \text{ éch}}{g_e^2 \text{ réf}} \quad (\text{II.7})$$

$\delta_0$  est le déplacement chimique de la résonance du solvant en absence d'additif paramagnétique ;  $C_{\text{éch}}$  et  $C_{\text{réf}}$  sont les concentrations en échantillon et référence, et,  $S_{\text{éch}}$  et  $S_{\text{réf}}$  sont les spins électroniques de l'échantillon et de la référence respectivement.

Tous les déplacements chimiques doivent alors être mesurés par rapport à une autre référence, externe celle-là (capillaire coaxial de TMS). Dans le cas des complexes avec l'acétylacétonate de nickel (chapitres III à V) on détermine ainsi  $g_e = 2,2$ . Pour les complexes

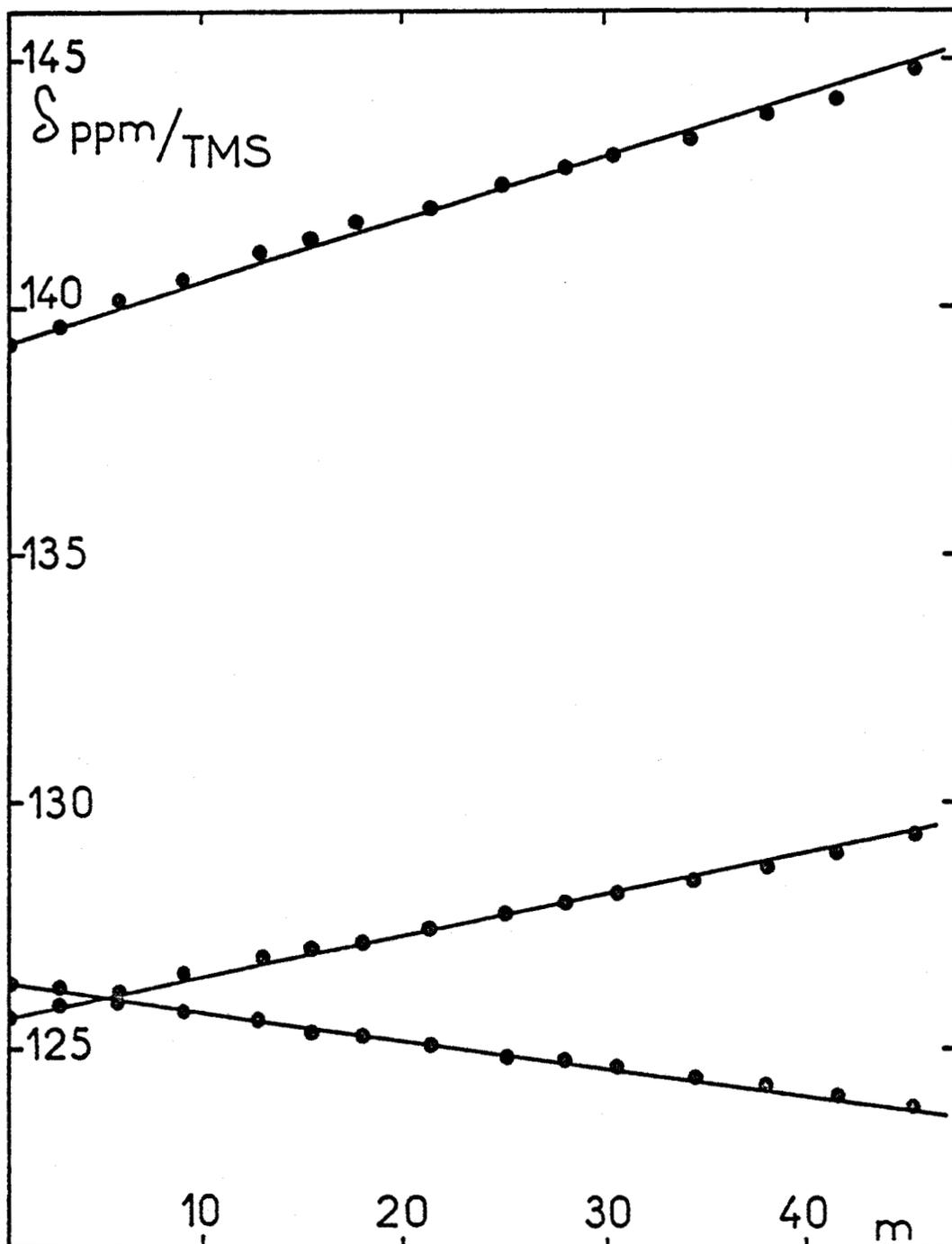


Figure II.2 - Détermination des constantes de couplage hyperfin des  $^{13}\text{C}$  de la pyridine-N-oxyde lors de la complexation par l'acétylacétonate de nickel. On mesure les positions des trois résonances du spectre (par rapport au T.M.S.) d'un gramme de pyridine-N-oxyde dissout dans 2 cc de deutérochloroforme en fonction de la masse (en mg) d'acétylacétonate de nickel ajouté. Les déplacements paramagnétiques sont ensuite convertis en constantes de couplage hyperfin suivant l'équation (I.18).



étudiés au chapitre VI on a pris la valeur  $g_e = 2,3$  obtenue à partir de mesures de susceptibilité magnétique sur des monocristaux  $(\text{Ni}[\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}]_6)(\text{ClO}_4)_2$  [4]. La différence entre ces deux valeurs de  $g_e$  est de toute façon en deça des erreurs expérimentales.

### SPECTROMETRES.

Trois spectromètres de résonance magnétique nucléaire et un spectromètre de résonance paramagnétique électronique ont été utilisés. Leurs principales caractéristiques en sont les suivantes :

Spectromètre CAMECA TSN 250 ( $H_0 = 58,7$  Kgauss  $\nu_H = 250$  MHz).

Bien qu'équipé d'un ordinateur rendant possible son usage en transformée de Fourier, cet appareil a été presque exclusivement utilisé en mode normal (Balayage de fréquence). La valeur élevée du champ magnétique produit par un solénoïde supraconducteur a conditionné fortement l'emploi de ce spectromètre en le réservant à deux types de problèmes principaux :

- 1°) Mesure des vitesses d'échange (anilines, pyridine-N-oxyle)
- 2°) Simplification de certains spectres difficilement interprétables à plus bas champ (aminonaphtalènes). Dans ce dernier cas les déterminations des constantes de couplage hyperfin ont dû être effectuées à 60°C de manière à se trouver dans des conditions dites d'"échange rapide".

Spectromètre VARIAN XL 100 ( $H_0 = 23,5$  Kgauss ;  $\nu_H = 100$  MHz ;  
 $\nu_{^{13}\text{C}} = 25,2$  MHz ;  $\nu_{^{14}\text{C}} = 7,2$  MHz).

C'est un spectromètre multinoyaux à électro-aimant équipé d'un ordinateur qui en permet l'usage en transformée de Fourier. Toutes les mesures de déplacement de contact concernant l'azote ainsi que la plupart de celles concernant le proton ont été effectuées sur cet appareil en mode pulsé. En  $^{13}\text{C}$  il a été utilisé à peu près à égalité de temps avec le troisième spectromètre (Varian CFT 20) aussi bien pour les mesures de déplacements de contact que pour les déterminations de temps de relaxation.

Spectromètre VARIAN CFT 20 ( $H_o = 18,7$  Kgauss ;  $\nu_{^{13}C} = 20$  MHz).

Ce spectromètre de routine conçu exclusivement pour l'observation du  $^{13}C$  en transformée de Fourier a été utilisé en complément du XL 100 tant pour les déterminations des constantes de couplage hyperfin que pour les mesures des  $T_1$  et  $T_2$ .

L'observation du  $^{13}C$  à deux fréquences différentes (20 et 25,2 MHz) rendue possible par l'emploi de ces deux spectromètres a souvent permis des simplifications importantes dans le traitement de la plupart des données (cf chapitres III et VI).

Spectromètre VARIAN V 4502.

Ce spectromètre de résonance paramagnétique électronique a été utilisé en complément des trois résonances magnétiques nucléaires précédentes pour la détermination du facteur de décomposition spectroscopique électronique du cuivre (complexes avec  $Cu(AA)_2$ ) ainsi que pour la mesure des temps de corrélation des complexes  $[(Aniline)_2 Cu(AA)_2]$ . Les tentatives infructueuses d'observation des complexes avec l'ion  $Ni^{++}$  ont également été effectuées sur cet appareil.

#### REACTIFS.

La plupart des produits utilisés sont commercialisés (Prolabo, Merck, Aldrich, K et K, C.I.S., Bio-Rad). Seule l'éthyl-4-pyridine-N-oxyde a été synthétisée par action de l'eau oxygénée sur l'éthyl-4-pyridine en solution dans l'acide acétique glacial [3].

Certains réactifs ont été purifiés avant usage.

#### - 2-aminonaphtalène.

- . Dissolution du chlorhydrate dans l'eau
- . Traitement par le charbon actif et filtration à chaud
- . Recristallisation à froid
- . Redissolution à chaud
- . Précipitation de l'amine par la soude
- . Lavage à l'eau et séchage à l'étuve.

- Ethyl-4-pyridine-N-oxyde et pyridine-N-oxyde.

. Distillation sous pression réduite.

Les produits hygroscopiques ont été séchés sous vide et maintenus au dessiccateur jusqu'à leur utilisation.

CALCULS.

Le traitement des résultats expérimentaux a nécessité un certain nombre de calculs qui dans la plupart des cas ont été programmés. Trois programmes FORTRAN passant sur IBM 360 au centre de calcul électronique du C.E.N. de Saclay ont été utilisés. Les deux premiers (I.N.D.O. et LAOCOON) étaient déjà implantés ; le troisième (Détermination des densités de spin à partir des constantes de couplage  $^{13}\text{C}$ ) a été écrit en utilisant la méthode du pivot maximum pour résoudre le système de  $n$  équations à  $n$  inconnues.

Tous les autres calculs ont été effectués sur un calculateur de bureau programmable MONROE 1880. Plusieurs programmes ont ainsi été écrits :

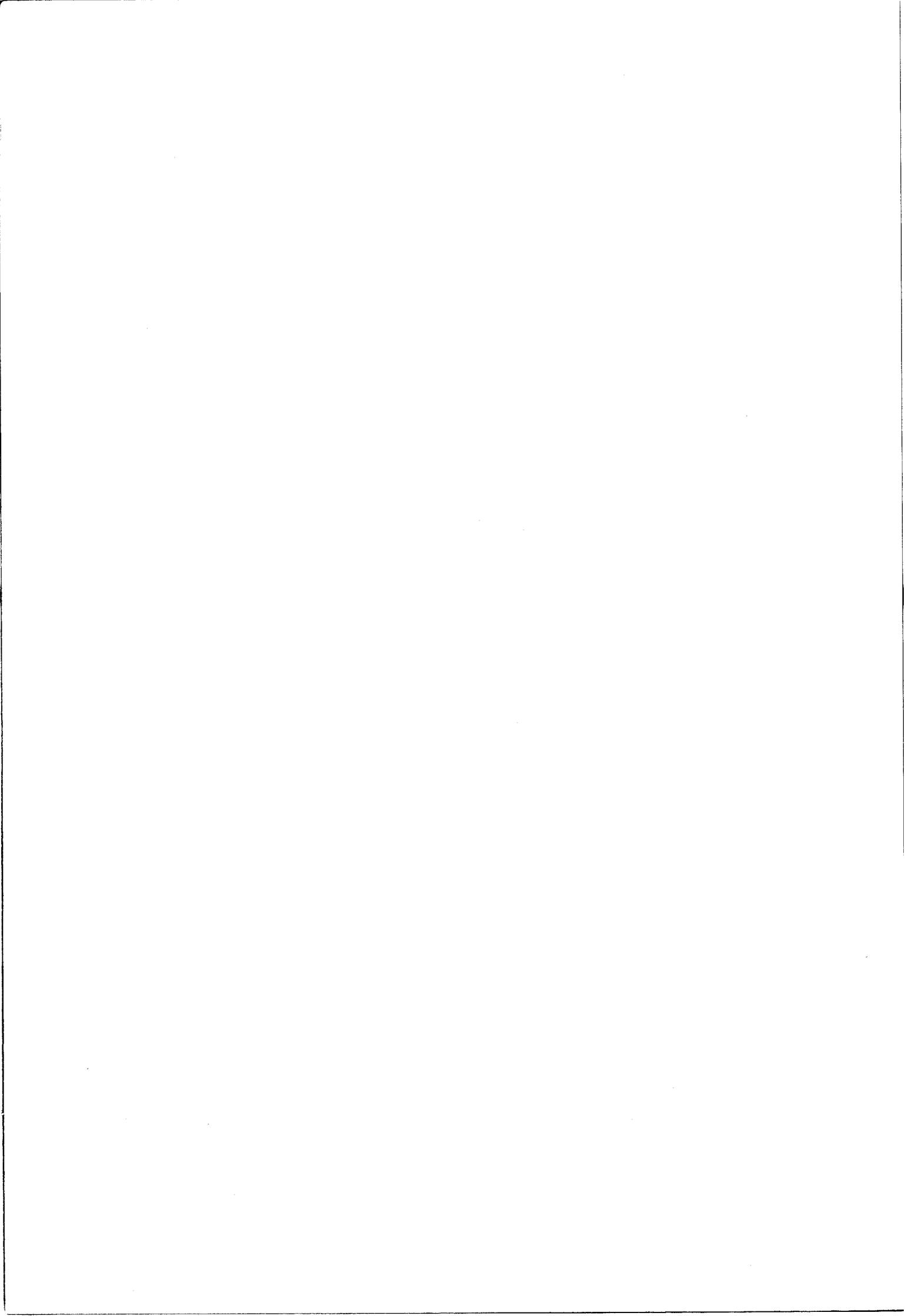
- Détermination d'une doite par la méthode des moindres carrés ;
- Calcul de  $\tau_r$  et  $T_{1e}$  à partir des temps de relaxation nucléaire  $T_{1,2M}$  en fonction de la constante de couplage hyperfin (parties scalaire et dipolaire) pour différentes valeurs de  $T_{2e}$  (numérisation des formules (I.23) et (I.26) ou (IV.22a, b) pour dresser la figure IV.6).
- Calcul des temps de corrélation  $\tau_{c1}$  à partir des coordonnées des atomes dans les molécules, des temps de relaxation nucléaire  $T_{1M}$  et des densités de spin  $\rho_{C_k}^{\pi}$  délocalisées sur les cycles, en fonction de la position de l'ion métallique ; suivi de moyenne et écart type sur les  $\tau_{c1}$  (formules (III.27) à (III.30)).
- Numérisation des formules (VI.3 a à f) et (VI.10) pour différents  $K_j$  en fonction de  $X$ .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] D.G. GILLIES et D. SHAW,  
dans "Annual reports on N.M.R. spectroscopy" Vol. 5A, p. 557  
E.F. MOONEY édit.  
Academic Press - Londres et New York (1972).
- [2] T.C. FARRAR et E.D. BECKER,  
"Pulse and Fourier transform N.M.R."  
Academic Press - Londres et New York (1971).
- [3] V.J. TRAYNELIS, K. YAMAUCHI et J.P. KIMBALL,  
J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 7282.
- [4] R.L. CARLIN, C.J. O'CONNOR, S.N. BHATIA,  
J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 3523.
- [5] H.S. GUTOWSKY, D.W. McCALL et C.P. SLICHTER,  
J. Chem. Phys., 21 (1953) 279.
- [6] T.J. SWIFT et R.E. CONNICK,  
J. Chem. Phys., 37 (1962) 307.

# III

ETUDE DES COMPLEXES  
[(pyridine-N-oxyde)<sub>2</sub>Ni(acetylacetonate)<sub>2</sub>]



## INTRODUCTION.

Comme première application des théories exposées au chapitre I, l'étude des complexes  $\left[ (\text{pyridine-N-oxyde})_2 \text{Ni}(\text{AA})_2 \right]^*$  a été choisie. Ces complexes ayant déjà fait l'objet de plusieurs études par différentes méthodes, des recoupements entre les résultats provenant de plusieurs sources diverses permettront de tester la validité des conclusions auxquelles conduisent les mesures par résonance magnétique nucléaire.

Dans un premier paragraphe les domaines de validité des équations du chapitre I seront définis. Ceci sera fait par la mesure de la vitesse avec laquelle les molécules de ligand vont s'échanger sur le site paramagnétique. Suivra la détermination des constantes de couplage hyperfin et la discussion de leurs rapports avec les densités de spin qui pourront être délocalisées sur les cycles. Dans le but de connaître la structure électronique des molécules de ligand, une comparaison avec un modèle théorique sera effectuée.

Ensuite, l'intervention des paramètres du couplage hyperfin sur la relaxation des noyaux sera discutée tant en termes de structure électronique qu'en termes de géométrie du complexe. Des comparaisons pourront alors être faites avec les résultats provenant d'autres sources (analyse aux rayons X et modèle théorique).

Enfin quelques applications possibles de la méthode utilisée seront esquissées ; en particulier la détermination du nombre de coordination. Ceci sera d'ailleurs repris plus en détail au chapitre VI où il sera montré que la résonance magnétique nucléaire peut dans certains cas constituer un outil remarquable dans l'étude des équilibres chimiques.

---

\*AA = acétylacétonate ou 2,4-pentanedionato.

CONDITIONS D'OBSERVATION ET ECHANGE.

Dans le premier chapitre, nous avons vu que le déplacement de contact  $\Delta\omega$  pouvait être simplement relié à la constante de couplage hyperfin  $a_k$  à condition que la vitesse d'échange du ligand  $\tau_h^{-1}$  entre le site paramagnétique et l'environnement soit grande devant  $\Delta\omega$  et que la durée de vie des états électroniques soit petite devant la constante de couplage hyperfin (équations (I.17) et (I.18)). Au cas où la vitesse d'échange n'est pas grande devant le déplacement de contact  $\Delta\omega_M$  qui serait observé en absence d'échange pour la résonance d'un noyau du ligand dans le complexe, le déplacement de contact  $\Delta\omega_{obs}$  effectivement observé pour de faibles valeurs de  $x_0$  ( $x_0 \ll 1$ ) est donné par : [1]

$$\Delta\omega_{obs} = x_0 \frac{\Delta\omega_M}{\tau_h^2 \left[ (T_{2M}^{-1} + \tau_h^{-1})^2 + \Delta\omega_M^2 \right]} \quad (III.1)$$

$T_{2M}$  est le temps de relaxation transversale de la résonance correspondant à  $\Delta\omega_M$  pris dans les mêmes conditions. De la même manière, le temps de relaxation observé  $T_{2obs}$  pour la résonance s'étant déplacée de  $\Delta\omega_{obs}$  est donné par : [1]

$$T_{2obs}^{-1} = T_{2L}^{-1} + x_0 \tau_h^{-1} \left[ \frac{T_{2M}^{-1} (T_{2M}^{-1} + \tau_h^{-1}) + \Delta\omega_M^2}{(T_{2M}^{-1} + \tau_h^{-1})^2 + \Delta\omega_M^2} \right] \quad (III.2)$$

$T_{2L}$  est le temps de relaxation transversale observé pour la résonance du noyau du ligand non complexé. Dans les mêmes conditions le temps de relaxation longitudinale observé est donné par : [1, 2]

$$T_{1obs}^{-1} = T_{1L}^{-1} + x_0 (T_{1M} + \tau_h)^{-1} \quad (III.3)$$

$T_{1M}$  et  $T_{1L}$  sont définis de la même manière que  $T_{2M}$  et  $T_{2L}$  ;  $T_{1M}$  est le temps de relaxation dans le complexe paramagnétique et  $T_{1L}$  est le temps de relaxation dans le ligand non complexé.

L'échange des molécules de ligand sur le site paramagnétique répond aux critères d'application de la théorie du complexe activé [24] ; c'est pourquoi la durée de vie du complexe ou temps de résidence dans la sphère de coordination suit la relation d'Eyring [3] :

$$\tau_h^{-1} = \frac{kT}{h} \exp \left[ -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right] \quad (\text{III.4})$$

R est la constante des gaz parfaits ;  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie d'activation du complexe.

Dans les conditions d'échange rapide définies par  $\tau_h^{-1} \gg \Delta\omega_M$  ;  $\tau_h^{-1} \gg T_{2M}^{-1}$  et  $\tau_h^{-1} \gg T_{1M}^{-1}$ , les équations (II.1, 2, 3) prennent les formes simplifiées suivantes :

$$\begin{aligned} \Delta\omega_{\text{obs}} &= x_o \Delta\omega_M \\ T_{2\text{obs}}^{-1} &= T_{2L}^{-1} + x_o T_{2M}^{-1} \\ T_{1\text{obs}}^{-1} &= T_{1L}^{-1} + x_o T_{1M}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{III.5})$$

Toute étude de complexation devrait donc comporter la détermination de  $\tau_h$  et de ses variations avec la température, ce qui, non seulement permet de délimiter le domaine de validité des équations (III.5), mais encore conduit à la connaissance des paramètres thermodynamiques de l'échange  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$ .

En pratique, on suit l'évolution d'une raie de résonance (largeur et position) en fonction de la température (fig. III.1). Puis dans l'intervalle de température considéré, on détermine les variations de  $\tau_h$  (fig. III.2) qui conduisent à  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$ .

Dans le cas précis de la méthyl-4-pyridine-N-oxyde, on a  $\Delta H^\ddagger = 10,6$  Kcal/mole ;  $\Delta S^\ddagger = 6,4$  unités d'entropie à 303°K et,  $\tau_h = 3,7 \cdot 10^{-7}$  s, valeurs en bon accord avec celles reportées dans la littérature pour le même complexe [4]. Il faut cependant noter que les conditions expérimentales présentes sont différentes de celles dans lesquelles la première détermination a été effectuée (champ magnétique de 58,7 Kgauss au lieu de 14,1 Kgauss et concentrations probablement différentes). Un point mérite encore d'être signalé : la durée de vie du complexe à une température donnée est indépendante de la concentration absolue en ligand non complexé à condition toutefois que celle-ci soit suffisamment grande pour que la diffusion des molécules de ligand dans la solution n'ait aucune influence sur  $\tau_h$ .

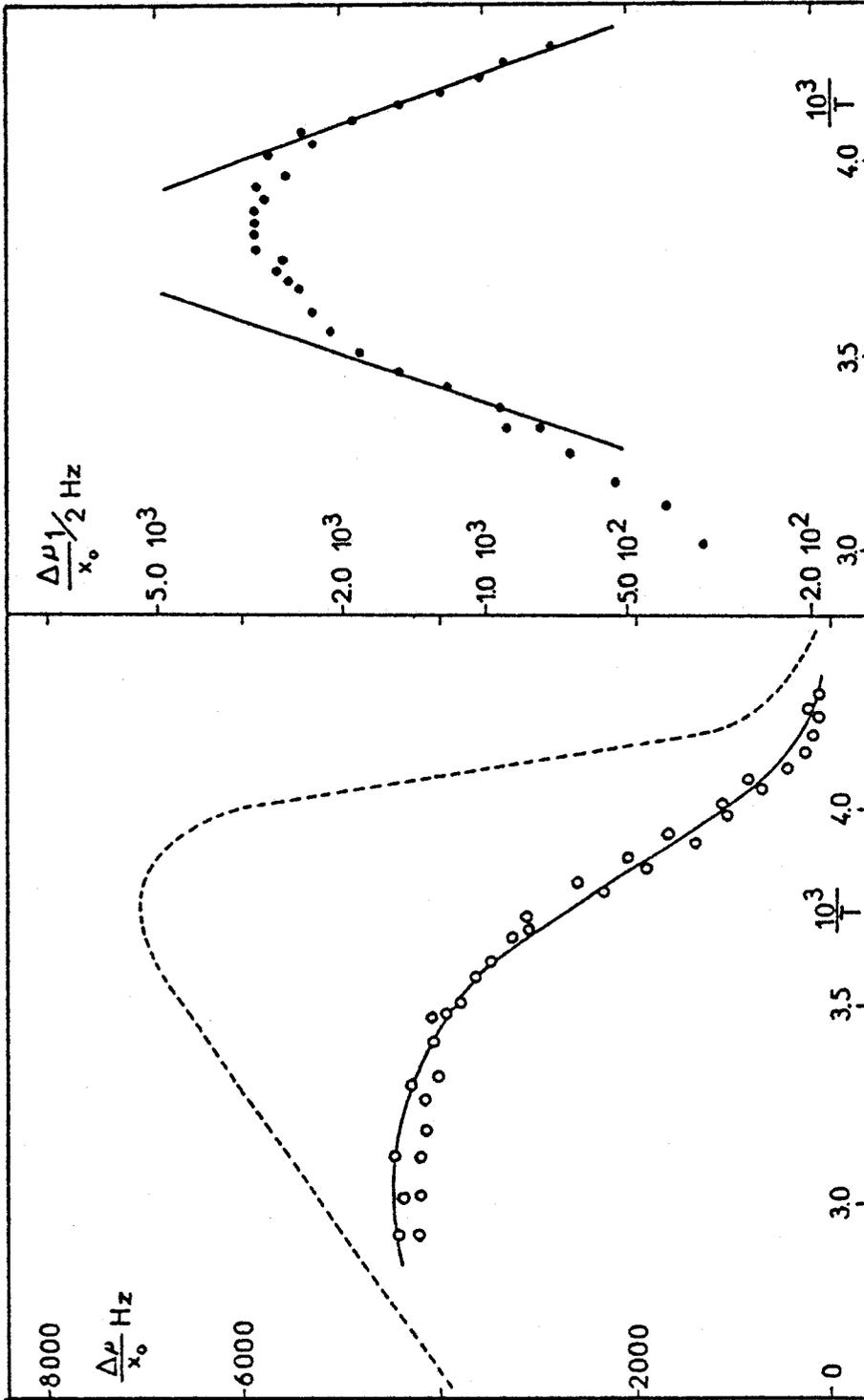


Figure III.1 - Détermination de la vitesse d'échange dans le complexe [(méthyl-4-pyridine-N-oxyde)<sub>2</sub>Ni(AA)<sub>2</sub>] par la mesure du déplacement de contact  $\Delta\nu$  et de la largeur de raie à mi-hauteur  $\Delta\nu_{1/2}$  des protons du groupe CH<sub>3</sub> en fonction de la température pour un champ magnétique H<sub>0</sub> = 58,7 Kgauss. La ligne pointillée provenant de mesures effectuées dans un champ de 14,1 Kgauss donne directement  $\Delta\omega_M$  dans le domaine où la loi de Curie est respectée (référence 4).

BUS  
LILLE

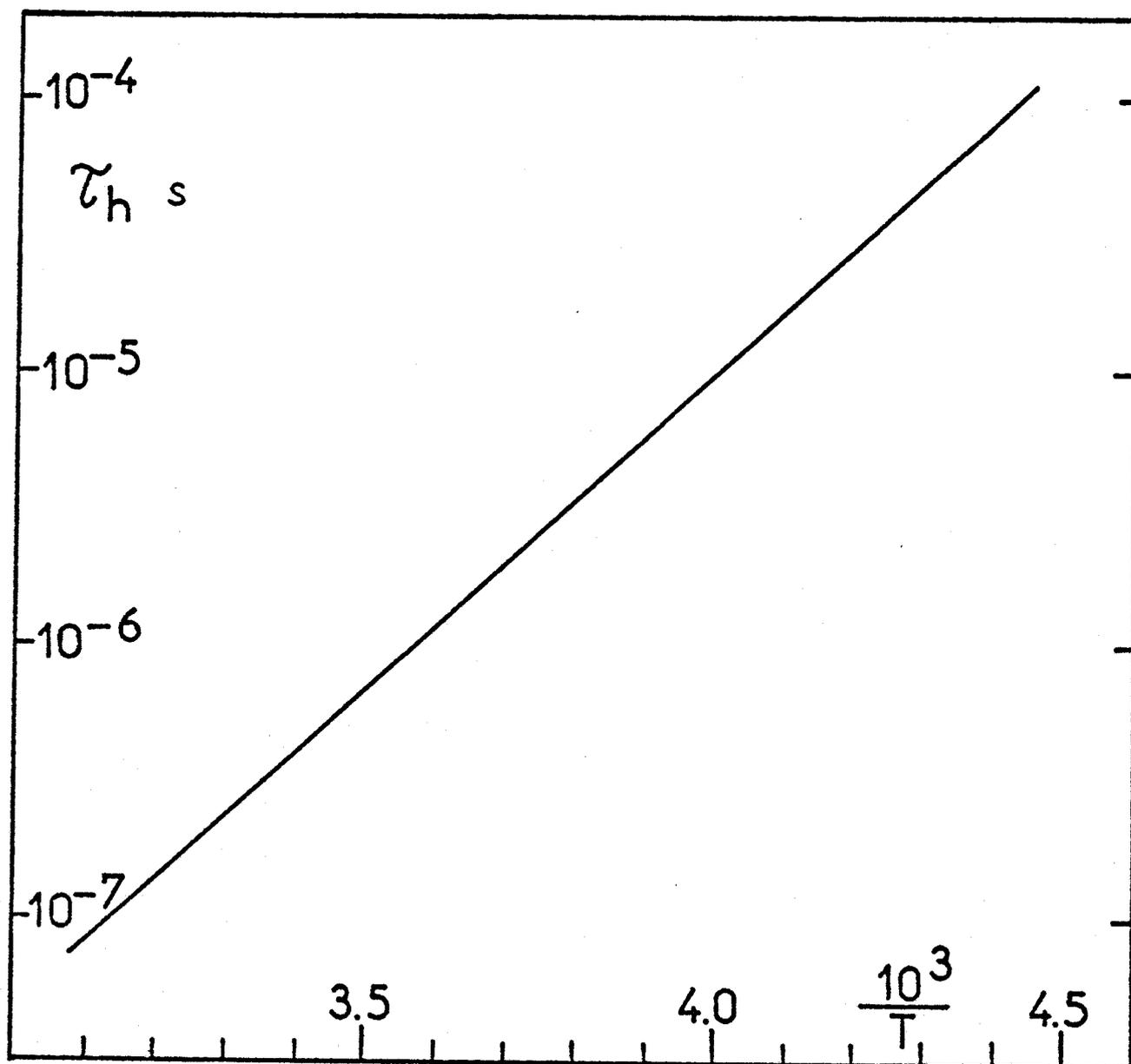


Figure III.2 - Variations du temps de résidence  $\tau_h$  du ligand dans la sphère de coordination du complexe avec la température et détermination de  $\Delta H^\ddagger$  et  $\Delta S^\ddagger$ .



La valeur de  $\tau_h$  ainsi connue va fixer les limites supérieures de  $\Delta\omega_M$  ;  $T_{2M}$  et  $T_{1M}$ . Pour une erreur de 2%, valeur déjà bien en deçà de la précision de certaines mesures, on aura à température ambiante :

- à partir de l'équation (III.1) :  $\tau_h^{-1} \geq 50 T_{2M}^{-1}$  et  $\tau_h^{-1} \geq 7\Delta\omega_M$
- à partir de l'équation (III.2) :  $\tau_h^{-1} \geq 50 T_{2M}^{-1}$  et  $T_{2M}^{-1} \geq 7\Delta\omega_M$
- à partir de l'équation (III.3) :  $\tau_h^{-1} \geq 50 T_{1M}^{-1}$

ce qui traduit en termes de constantes de couplage et de temps de relaxation donne dans un champ magnétique de 23,5 Kgauss :

- .  $|a|$  maximum mesurable = 3,2 gauss à condition que  $T_{2M}$  soit plus grand que  $1,75 \cdot 10^{-5}$  sec ;
- .  $T_{2M}$  minimum mesurable =  $1,75 \cdot 10^{-5}$  sec. à condition que  $|a|$  soit inférieure à 0,064 gauss ;
- .  $T_{1M}$  minimum mesurable =  $1,75 \cdot 10^{-5}$  sec.

En fait toutes les constantes de couplage déterminées (Tableau III.1) sont inférieures à 0,25 gauss tandis que les temps de relaxation (Tableau III.3) sont tous supérieurs à  $1,4 \cdot 10^{-4}$  sec. Sous réserve d'une relaxation électronique suffisamment rapide et de l'absence de tout effet de pseudocontact [5], les constantes de couplage peuvent être calculées suivant la formule (I.18) à partir des déplacements de contact en admettant que les vitesses d'échange sont voisines pour tous les composés étudiés.

#### DELOCALISATION DE LA DENSITE DE SPIN.

Les constantes de couplage mesurées pour différents complexes  $L_2Ni(AA)_2$ , (L = pyridine-N-oxyde ou dérivé substitué) sont reportées tableau III.1\*. Sur le même tableau sont également reportés les résultats d'un calcul I.N.D.O. [19] sur le radical-cation de la pyridine-N-oxyde). On remarque tout de suite les alternances régulières dans les signes de ces constantes de couplage ; alternances analogues à celles que l'on observe fréquemment dans les radicaux  $\pi$  [6]:

---

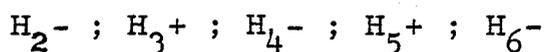
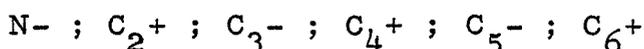
\* Selon la notation usuelle pour les radicaux libres, on désigne par  $\alpha$  et  $\beta$  les atomes des groupes substituants séparés respectivement par une ou deux liaisons  $\sigma$  du système conjugué.

Tableau III.1

Constantes de couplage hyperfin (en gauss)

	Azote		2	3	4	5	6	$C_{\alpha}$	$C_{\beta}$
méthyl-2 pyridine- -N-oxyde	C	+0,225	-0,070	+0,118	-0,104	+0,101	-0,026		
	H		+0,032	-0,078	+0,049	-0,065	+0,057		
éthyl-2 pyridine- -N-oxyde	C	+0,238	-0,063	+0,116	-0,106	+0,098	-0,024		+0,018
	H		+0,026	-0,076	+0,053	-0,078	+0,057		
méthyl-4 pyridine- -N-oxyde	C	+0,130	-0,061	+0,085	-0,061	+0,130	-0,033		
	H	-0,044	+0,026		+0,026	-0,044	+0,067		
éthyl-4 pyridine- -N-oxyde	C	+0,128	-0,071	+0,073	-0,071	+0,128	-0,037		+0,051
	H	-0,055	+0,030		+0,030	-0,055	+0,058		
pyridine - -N-oxyde	C	+0,173	-0,075	+0,113	-0,075	+0,173		Valeurs expérimentales	
	H	-0,057	+0,031	-0,075	+0,031	-0,057		Valeurs expérimentales normalisées par rapport à $C_4$	
radical cation de la pyridine- -N-oxyde	C	+3,47	-2,51	+3,31	-2,51	+3,47		Valeurs provenant du calcul I.N.D.O.	
	H	-2,27	+0,91	-2,09	+0,91	-2,27		Valeurs I.N.D.O. normalisées par rapport à $C_4$	
	C	+1,05	-0,758	+1,00	-0,758	+1,05			
	H	-0,686	+0,275	-0,631	+0,275	-0,686			

BUS  
LILLE



C'est pourquoi un traitement dérivé des équations (I.6) et (I.8) a été appliqué à ces constantes de couplage. Pour un fragment de trois C-H consécutifs à travers lequel se délocalise la densité de spin

$(C_{i-1} H_{i-1} - C_i H_i - C_{i+1} H_{i+1})$ , l'élimination de  $\rho$  entre les équations (I.6) et (I.8) conduit à :

$$\frac{a_{C_i}}{a_{H_{i-1}} + a_{H_{i+1}}} = \frac{Q_C^C}{Q_{CH}^H} \cdot \frac{a_{H_i}}{a_{H_{i+1}} + a_{H_{i-1}}} + \frac{Q_{C'C}^C}{Q_{CH}^H} \quad (\text{III.6})$$

En portant donc pour tous les fragments de trois CH consécutifs rencontrés  $a_{C_i} / (a_{H_{i-1}} + a_{H_{i+1}})$  en fonction de  $a_{H_i} / (a_{H_{i-1}} + a_{H_{i+1}})$ , on doit déterminer une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine seront respectivement égales à  $Q_C^C / Q_{CH}^H$  et  $Q_{C'C}^C / Q_{CH}^H$  (figure III.3). Sur cette même figure, les points provenant des couplages calculés par la méthode I.N.D.O. sur le radical cation de la pyridine-N-oxyde ont également été portés. La valeur standard  $Q_{CH}^H = -28$  gauss conduit à  $Q_C^C = 35$  gauss et  $Q_{C'C}^C = -8$  gauss ; valeurs plus proches de celles calculées par Yonezawa, Kawamura et Kato [7] que de celles proposées par Melchior [8] ou Karplus et Fraenkel [9]. Quoiqu'il en soit, ces valeurs seront utilisées telles quelles dans les équations (I.6) et (I.8) pour déterminer les densités de spin délocalisées sur les cycles (Tableau III.2) et à partir de là, d'autres paramètres du couplage hyperfin.

Mais auparavant, il faut noter l'excellent accord entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées par I.N.D.O.. Non seulement cet accord confirme l'absence de tout effet pseudocontact, mais encore, il permet de connaître l'orbitale moléculaire du ligand intervenant dans la liaison avec le métal et par conséquent montre que le ligand est donneur d'électrons vis-à-vis du métal. C'est ici, et on retrouvera ce résultat dans les chapitres IV et V, l'orbitale moléculaire liante de plus haute énergie. Ceci montre en outre que le ligand est donneur d'électrons vis-à-vis de l'ion métallique. La fraction de densité de spin portée par le ligand ne peut cependant pas être calculée à cause du manque de résultats expérimentaux concernant l'oxygène qui d'après le modèle proposé porterait si ce modèle était respecté environ 90% de cette densité de spin.

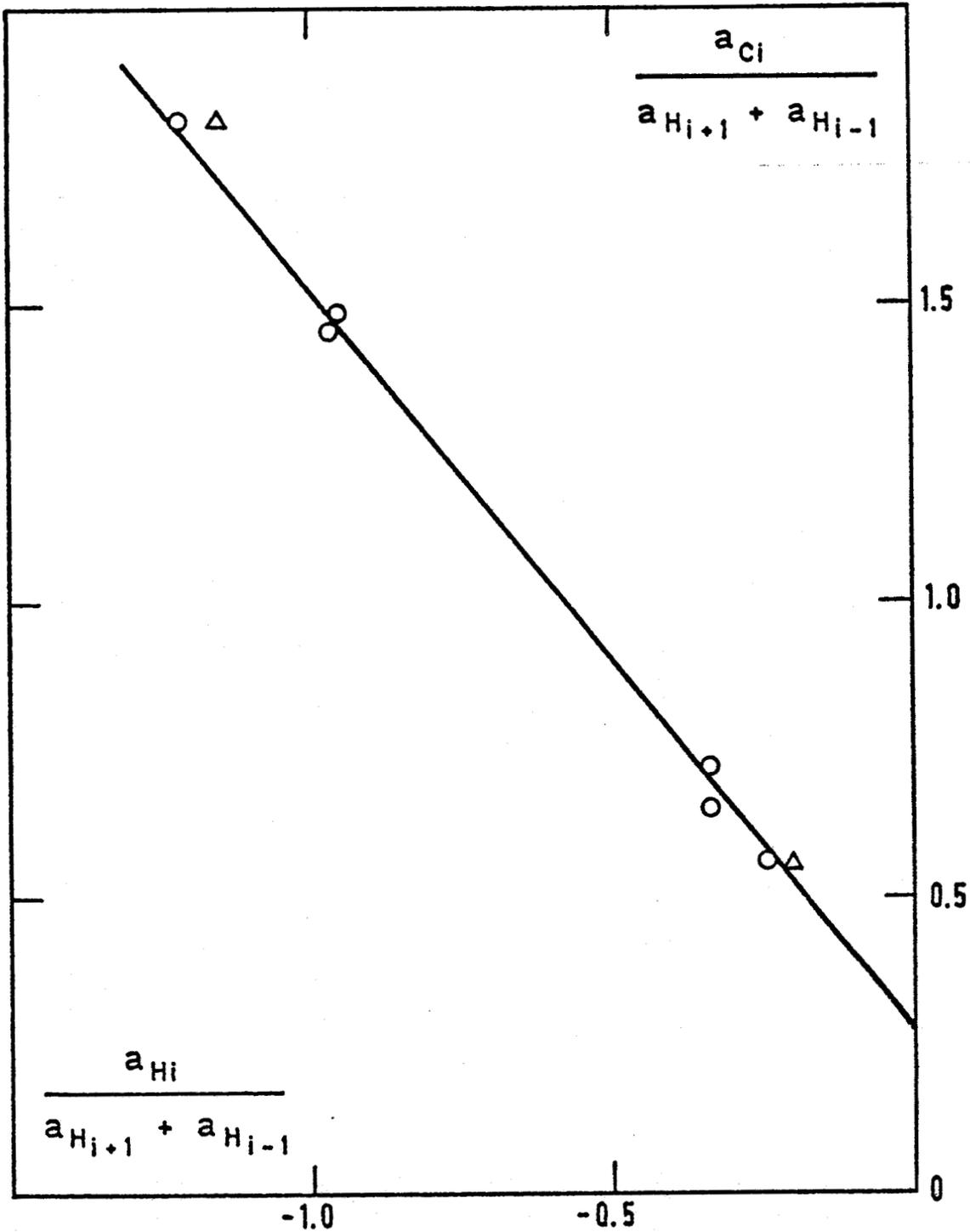


Figure III.3 - Détermination des rapports  $q_C^C/q_{CH}^H$  et  $q_{C'}^C/q_{CH}^H$  par la méthode des moindres carrés appliquée à l'équation (III.6).

o points provenant des valeurs expérimentales du tableau III.1  
Δ points provenant du calcul I.N.D.O. sur le radical cation de la pyridine-N-oxyde.





Tableau III.2

Densités de spin.

Cas	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	azote	oxygène
méthyl-2-	3,40 10 <sup>-3</sup>	-2,20 10 <sup>-3</sup>	5,57 10 <sup>-3</sup>	-3,50 10 <sup>-3</sup>	4,64 10 <sup>-3</sup>		
pyridine-N-oxyde		-2,78 10 <sup>-3</sup>	5,57 10 <sup>-3</sup>	-4,27 10 <sup>-3</sup>	4,13 10 <sup>-3</sup>		
éthyl-2	3,00 10 <sup>-3</sup>	-1,86 10 <sup>-3</sup>	5,43 10 <sup>-3</sup>	-3,78 10 <sup>-3</sup>	5,57 10 <sup>-3</sup>		
pyridine-N-oxyde		-2,26 10 <sup>-3</sup>	5,43 10 <sup>-3</sup>	-4,61 10 <sup>-3</sup>	4,96 10 <sup>-3</sup>		
méthyl-4	3,14 10 <sup>-3</sup>	-1,86 10 <sup>-3</sup>	4,87 10 <sup>-3</sup>	-1,86 10 <sup>-3</sup>	3,14 10 <sup>-3</sup>		
pyridine-N-oxyde	2,79 10 <sup>-3</sup>	-2,26 10 <sup>-3</sup>		-2,26 10 <sup>-3</sup>	2,79 10 <sup>-3</sup>		
éthyl-4	3,93 10 <sup>-3</sup>	-2,14 10 <sup>-3</sup>	4,45 10 <sup>-3</sup>	-2,14 10 <sup>-3</sup>	3,93 10 <sup>-3</sup>		
pyridine-N-oxyde	3,49 10 <sup>-3</sup>	-2,61 10 <sup>-3</sup>		-2,61 10 <sup>-3</sup>	3,49 10 <sup>-3</sup>		
pyridine-	4,07 10 <sup>-3</sup>	-2,21 10 <sup>-3</sup>	5,36 10 <sup>-3</sup>	-2,21 10 <sup>-3</sup>	4,07 10 <sup>-3</sup>		
-N-oxyde	3,62 10 <sup>-3</sup>	-2,69 10 <sup>-3</sup>	5,36 10 <sup>-3</sup>	-2,69 10 <sup>-3</sup>	3,62 10 <sup>-3</sup>		
	0,759	-0,412	1	-0,412	0,759		
radical cation	0,0725	-0,0393	0,0748	-0,0393	0,0725	-0,0595	0,9183
de la pyridine-							
-N-oxyde	0,969	-0,525	1	-0,525	0,969	-0,795	12,280

A) Valeurs calculées avec  $Q_{CH}^H = -28$  gauss ;  $Q_C^C = 35$  gauss ;  $Q_{C^1C}^C = -8$  gauss

B) Valeurs calculées avec  $Q_{CH}^H$  ortho = -31,5 gauss ;  $Q_{CH}^H$  meta = -23 gauss ;  $Q_{CH}^H$  para = -28 gauss

C) Valeurs cas A ou D normalisées par rapport à C<sub>4</sub>

D) Valeurs provenant du calcul I.N.D.O.

### PARAMETRES DU COUPLAGE HYPERFIN.

A partir de la figure III.2, les paramètres d'interaction  $\sigma$ - $\pi$  de la loi de Karplus et Fraenkel ont pu être déterminés pour un carbone porteur d'un proton. Si maintenant on prend un carbone appartenant au squelette conjugué mais non porteur de proton, ( $C_4$  de la méthyl-4-pyridine-N-oxyde ou de l'éthyl-4-pyridine-N-oxyde), l'application de l'équation (I.6) avec les valeurs des tableaux III.1 et III.2 conduit à  $Q_C^C = 25$  gauss (au lieu de 35 précédemment). Bien qu'allant dans le sens indiqué par Karplus et Fraenkel [9], la différence constatée entre ces deux valeurs semble anormalement élevée. Ceci indiquerait une variation soit de  $Q_{C,C}^C$  soit de  $Q_{CH}^H$  avec la position et le composé étudié.

Pour un carbone en  $\alpha$  du squelette conjugué, le terme  $Q_{C,C}^C$  de l'équation (I.8) prend des valeurs comprises entre -14,5 et -16,0 gauss suivant le cas envisagé. Pour des anilines substituées homologues [10], ce paramètre peut même atteindre -20 gauss.

Le couplage de protons en  $\beta$  de la densité de spin est décrit par l'équation (I.10) ; équation dans laquelle le terme  $B_0^H$  petit devant  $B_1^H$  est habituellement négligé. Avec les valeurs des couplages et des densités de spin prises sur les composés méthylés, on trouve  $B_1^H = 52$  ou 64 gauss. Pour les anilines on avait 43 et 59 gauss.

En fait toutes ces valeurs ont été déterminées en prenant comme hypothèse que  $Q_{CH}^H$  était une constante égale à -28 gauss quelle que soit la position et le composé considéré. Or, le calcul I.N.D.O. donne :  $Q_{CH}^H$  ortho = -31,5 gauss ;  $Q_{CH}^H$  meta = -23 gauss et  $Q_{CH}^H$  para = -28 gauss ce qui fait que les écarts constatés sur les valeurs expérimentales sont à peu de chose près égaux à ceux constatés sur les  $Q_{CH}^H$  I.N.D.O.. Ces nouvelles valeurs de  $Q_{CH}^H$  fournies par le calcul I.N.D.O. permettent cependant une autre détermination des densités de spin dont on verra lors de l'étude de la relaxation nucléaire qu'elle n'est pas un calcul spéculatif purement gratuit. Par contre vu les limites des variations de toutes ces constantes, il est totalement superflu de vouloir les préciser davantage par un calcul plus élaboré qui de toutes façons nécessitera toujours des hypothèses du même genre ; à savoir : la non variation d'au moins une de ces constantes d'une position à une autre et d'un composé à un autre. En définitive, il vaut mieux s'en tenir à des valeurs standard quitte à admettre certains écarts qui de toutes façons restent dans des limites vraisemblables.

Un mot enfin à propos des couplages hyperfins des carbones en position 2 dans la méthyl-2 et l'éthyl-2-pyridine-N-oxyde. Ces constantes de couplage sont anormalement élevées si on ne tient compte que des contributions provenant du système  $\pi$ . Il faut envisager la participation de la densité de spin portée par l'oxygène, participation provoquée par une distortion qui sera mise en évidence lors de l'étude de la relaxation nucléaire.

RELAXATION NUCLEAIRE ET RELAXATION ELECTRONIQUE.

Dans les conditions d'échange rapide, les temps de relaxation  $T_{1M}$  et  $T_{2M}$  des différents carbones dans les complexes paramagnétiques (tableau III.3) ont été déterminés suivant les équations (III.5). Pour des temps de corrélation inférieurs à  $10^{-8}$  sec et, en tenant compte des valeurs relatives des fréquences angulaires  $\omega_I$  et  $\omega_S$ , les équations (I.31) et (I.34) se réduisent dans une première approximation à :

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{2}{15} S(S+1) \left(\frac{D}{\hbar}\right)^2 \left[ 3\tau_{c1} + \frac{7\tau_{c2}}{1+\omega_S^2\tau_{c2}^2} \right] + \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \left[ \frac{\tau_{e2}}{1+\omega_S^2\tau_{e2}^2} \right] \quad (III.7)$$

$$\frac{1}{T_{2M}} = \frac{1}{15} S(S+1) \left(\frac{D}{\hbar}\right)^2 \left[ 7\tau_{c1} + \frac{13\tau_{c2}}{1+\omega_S^2\tau_{c2}^2} \right] + \frac{1}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \left[ \tau_{e1} + \frac{\tau_{e2}}{1+\omega_S^2\tau_{e2}^2} \right]$$

On remarque tout de suite sur le tableau III.3 que dans tous les cas on a  $T_{1M} \gg T_{2M}$ . D'après les équations (III.7), cette condition ne peut être réalisée que si :

$$\tau_{e1} + \frac{\tau_{e2}}{1+\omega_S^2\tau_{e2}^2} \gg \frac{2\tau_{e2}}{1+\omega_S^2\tau_{e2}^2} \quad (III.8)$$

c'est-à-dire :

$$\tau_{e1} \gg \frac{\tau_{e2}}{1+\omega_S^2\tau_{e2}^2} \quad (III.9)$$

Tableau III.3

<sup>13</sup>C temps de relaxation dans les complexes (en secondes)(a)

		C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>
pyridine- -N-oxyde	T <sub>1M</sub>	1,43 10 <sup>-2</sup>	3,48 10 <sup>-2</sup>	2,88 10 <sup>-2</sup>	3,48 10 <sup>-2</sup>	1,43 10 <sup>-2</sup>		
	T <sub>2M</sub>	6,02 10 <sup>-4</sup>	2,24 10 <sup>-3</sup>	1,16 10 <sup>-3</sup>	2,24 10 <sup>-3</sup>	6,02 10 <sup>-4</sup>		
méthyl-4- -pyridine- -N-oxyde	T <sub>1M</sub>	2,32 10 <sup>-2</sup>	4,89 10 <sup>-2</sup>	4,35 10 <sup>-2</sup>	4,89 10 <sup>-2</sup>	2,32 10 <sup>-2</sup>	1,80 10 <sup>-1</sup>	
	T <sub>2M</sub>	5,45 10 <sup>-4</sup>	2,56 10 <sup>-3</sup>	1,89 10 <sup>-3</sup>	2,56 10 <sup>-3</sup>	5,45 10 <sup>-4</sup>	8,78 10 <sup>-3</sup>	
éthyl-2 -pyridine- -N-oxyde	T <sub>1M</sub>	2,03 10 <sup>-2</sup>	4,49 10 <sup>-2</sup>	2,96 10 <sup>-2</sup>	2,96 10 <sup>-2</sup>	1,26 10 <sup>-2</sup>	5,17 10 <sup>-2</sup>	9,03 10 <sup>-2</sup>
	T <sub>2M</sub>	2,47 10 <sup>-4</sup>	2,44 10 <sup>-3</sup>	1,09 10 <sup>-3</sup>	1,35 10 <sup>-3</sup>	1,20 10 <sup>-3</sup>	6,47 10 <sup>-3</sup>	2,19 10 <sup>-2</sup>
	(b) T <sub>2M</sub>	1,41 10 <sup>-4</sup>	1,86 10 <sup>-3</sup>	6,26 10 <sup>-4</sup>	7,01 10 <sup>-4</sup>	7,62 10 <sup>-4</sup>	1,07 10 <sup>-2</sup>	1,10 10 <sup>-2</sup>

(a) Sans mention spéciale, les temps de relaxation sont donnés pour un spectromètre dont la fréquence est 20 MHz et à 30°C. Toutes les valeurs ont été corrigées pour tenir compte du paramagnétisme moyen.

(b) Fréquence du spectromètre 25,12 MHz ; température 26°C.



Suivant la valeur  $\omega_S^2 \tau_{e_2}^2$  cette dernière inéquation se traduira par :

$$\text{soit } \tau_{e_1} \gg \tau_{e_2} \quad \text{si } \omega_S^2 \tau_{e_2}^2 \ll 1 \quad (\text{III.10})$$

$$\text{soit } \tau_{e_1} \gg (\omega_S^2 \tau_{e_2})^{-1} \quad \text{si } \omega_S^2 \tau_{e_2}^2 \gg 1 \quad (\text{III.11})$$

En l'absence d'échange électronique et de réarrangement interne, et, pour la valeur de  $\tau_h$  déterminée au début de ce chapitre,  $\tau_{e_1}$  et  $\tau_{e_2}$  peuvent suivant les équations (I.25) et (I.27) être identifiés avec  $T_{1e}$  et  $T_{2e}$  respectivement. Des simplifications dans les expressions de  $\tau_{c_1}$  et  $\tau_{c_2}$  vont s'en suivre et :

$$\tau_{c_1}^{-1} = \tau_{e_1}^{-1} + \tau_r^{-1} \quad \text{et} \quad T_{1e} = \tau_{e_1} \quad (\text{III.12})$$

$$\tau_{c_2}^{-1} = \tau_{e_2}^{-1} + \tau_r^{-1} \quad \text{et} \quad T_{2e} = \tau_{e_2}$$

Dans le cas où  $\tau_{e_2}$  est court,  $\tau_{c_2}$  est gouverné par  $\tau_{e_2}$  et c'est la condition (III.10) qui s'applique. Les deux premiers termes des équations (III.7) deviennent alors :

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{2}{15} s(s+1) \left(\frac{D}{\hbar}\right)^2 \cdot (3 \tau_{c_1}) \quad (\text{III.13})$$

$$\frac{1}{T_{2M}} = \frac{1}{15} s(s+1) \left(\frac{D}{\hbar}\right)^2 \cdot (7 \tau_{c_1})$$

Or toute tentative pour observer le complexe par résonance paramagnétique électronique s'étant avérée infructueuse, on peut en déduire que  $T_{2e} < 10^{-11}$  sec ce qui fait que les approximations envisagées dans l'établissement des formules (III.13) sont valables et que toutes simplifications prises en compte, les formules (III.7) se réduisent simplement à :

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{4}{5} \left(\frac{D}{\hbar}\right)^2 \tau_{c_1} \quad (\text{III.14a})$$

$$\frac{1}{T_{2M}} = \frac{14}{15} \left(\frac{D}{\hbar}\right)^2 \tau_{c_1} + \frac{2}{3} \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 T_{1e} \quad (\text{III.14b})$$

La validité de ces équations peut être testée sur une combinaison linéaire éliminant le terme dipolaire entre elles (figure III.4)

$$\frac{1}{T_{2M}} - \frac{7}{6} \cdot \frac{1}{T_{1M}} = \frac{2}{3} \cdot \frac{\Delta^2}{h^2} T_{1e} \quad (\text{III.15})$$

Cette équation permet en outre de connaître  $T_{1e}$ . Typiquement  $T_{1e}$  est voisin de  $3 \cdot 10^{-10}$  sec. ce qui autorise le calcul des constantes de couplage suivant l'équation (I.18) du moment que leur valeur n'excède pas 5 gauss.

Pour un état triplet, la relaxation électronique provient de la modulation de l'écart hyperfin en champ nul  $\Delta$  par le choc des molécules de solvant contre le complexe à la fréquence  $\tau_v^{-1}$  [11]

$$\frac{1}{T_{1e}} = \frac{1}{25} \Delta^2 [4S(S+1) - 3] \cdot \left[ \frac{\tau_v}{1 + \omega_S^2 \tau_v^2} + \frac{4 \tau_v}{1 + 4\omega_S^2 \tau_v^2} \right] \quad (\text{III.16})$$

Les variations de  $\tau_v$  avec la température suivent la loi d'Arrhenius

$$\tau_v = \tau_v^0 \exp(E_v/RT) \quad (\text{III.17})$$

$E_v$  est l'énergie d'activation correspondant au choc des molécules de solvant contre le complexe. Pour les valeurs de  $\tau_v > 4 \cdot 10^{-12}$  sec. ;  $\omega_S^2 \tau_v^2 \gg 1$  ; les équations (III.16) et (III.17) donnent :

$$\frac{1}{T_{1e}} = \frac{2}{5} \cdot \frac{\Delta^2}{\omega_S^2} \cdot \frac{1}{\tau_v^0} \exp(-E_v/RT) \quad (\text{III.18})$$

Dans l'intervalle de température étudié (20°C-65°C) les  $T_{2M}^{-1}$  sont toujours grands devant les  $T_{1M}^{-1}$  ce qui fait que dans l'équation (III.15) on pourra négliger les variations éventuelles de  $T_{1M}$  devant celles de  $T_{2M}$ . Les variations de  $T_{1e}$  avec la température et le champ magnétique appliqué pour le complexe avec l'éthyl-2-pyridine-N-oxyde\* sont reportées figure III.5. Leur interprétation suivant l'équation (III.18) donne  $E_v = 2,7$  Kcal/mole. La détermination de  $\Delta$  et  $\tau_v^0$  demeure impossible en l'absence d'autres données.

\* Choisie à cause du grand éventail de constantes de couplage hyperfin.

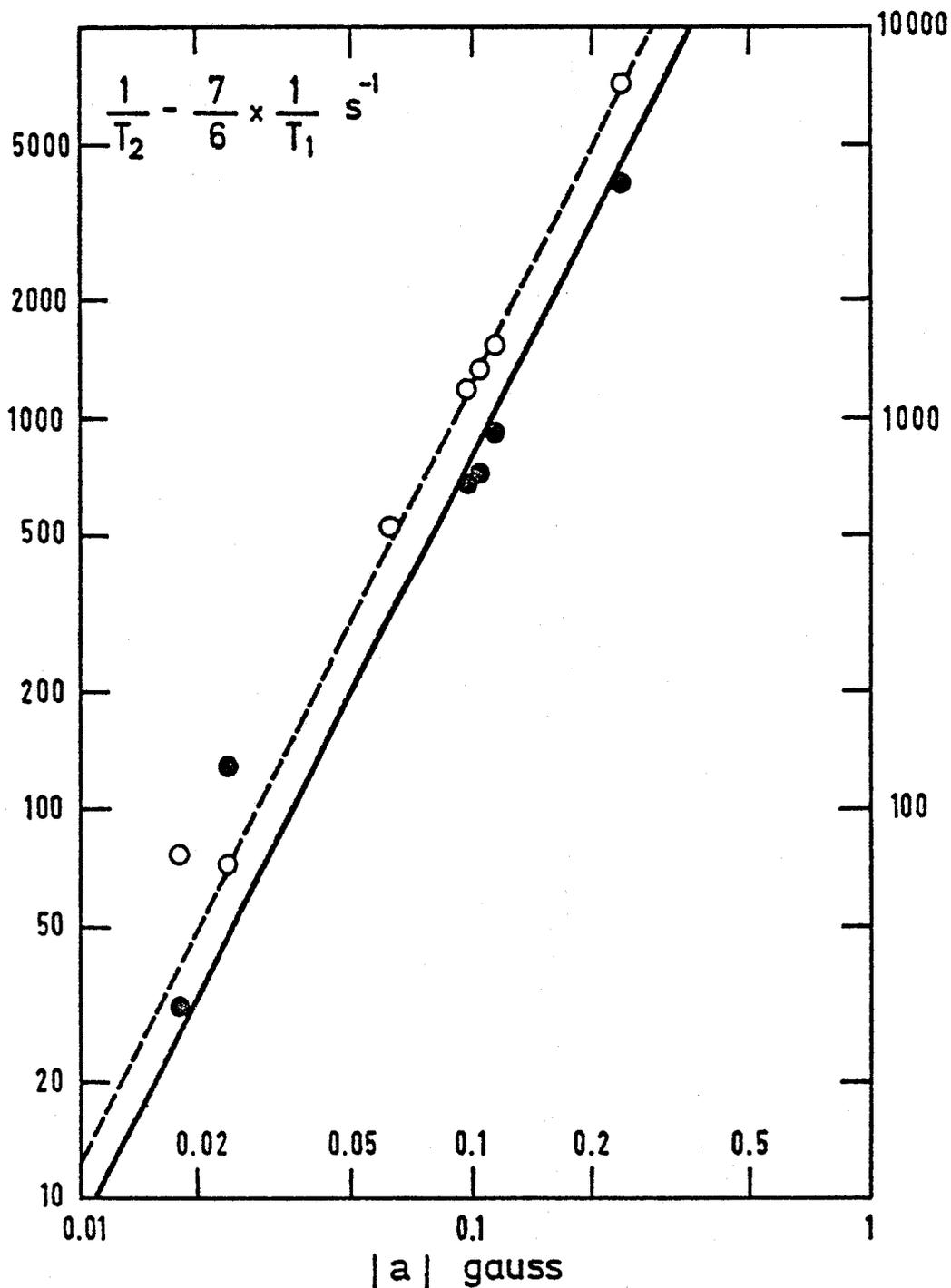


Figure III.4 - Vérification de l'équation (III.15) pour le complexe  $[(\text{éthyl-2-pyridine-N-oxyde})_2 \text{Ni}(\text{AA})_2]$ .

o points obtenus à 26°C dans un champ de 23,5 Kgauss

• points obtenus à 30°C dans un champ de 18,7 Kgauss.



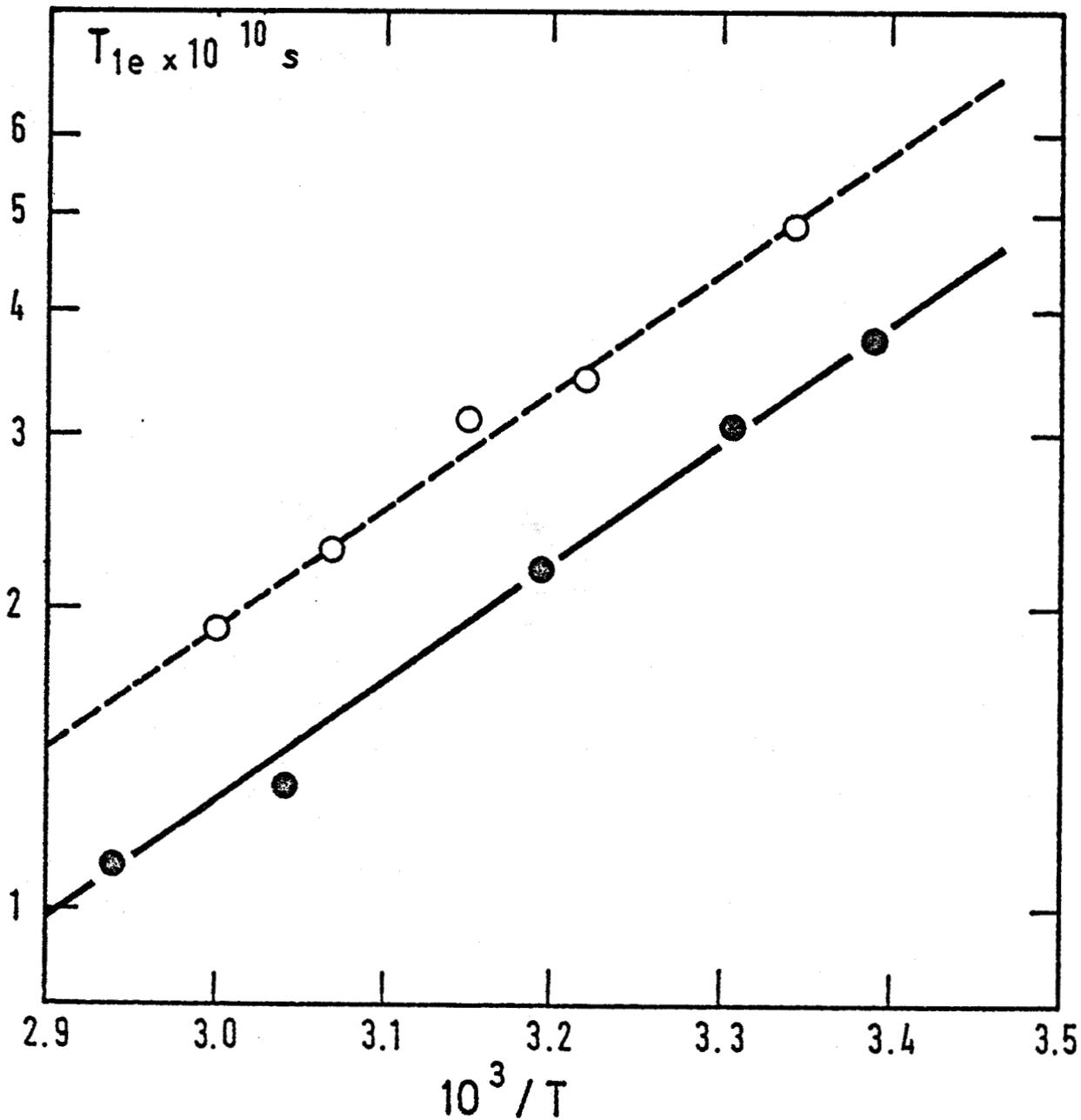


Figure III.5 - Diagramme d'Arrhenius du temps de relaxation longitudinale électronique  $T_{1e}$  pour le complexe [(éthyl-2-pyridine-N-oxyde)<sub>2</sub>-Ni(AA)<sub>2</sub>].

- champ de 23,5 Kgauss
- champ de 18,7 Kgauss.

Les deux droites sont, sur l'échelle logarithmique, distantes d'un facteur 1,59 égal au carré du rapport des fréquences d'observation des deux spectromètres.



RELAXATION NUCLEAIRE ET STRUCTURE.

Pour un noyau k, la vitesse de relaxation nucléaire longitudinale est donnée par l'équation (III.14a). Dans cette équation,  $D^2$  s'exprime suivant la relation (I.24) en fonction des composantes  $D_k^{ij}$  du tenseur  $\tilde{D}_k$  représentant la partie dipolaire du couplage hyperfin du noyau k.

Dans la méthode L.C.A.O., les équations (I.4) et (I.5) reçoivent une autre formulation :

$$D_k^{ij} = \sum_{m,1} \rho_{1m} (D_k^{ij})_{m1} \quad (\text{III.19})$$

avec :  $\rho_{1m} = C_m^* C_1$ .

Les  $C_m$  et  $C_1$  sont les coefficients des orbitales atomiques  $\varphi_m$  et  $\varphi_1$  dont la combinaison a permis la construction de l'orbitale moléculaire du complexe ; orbitale à travers laquelle est délocalisée la densité de spin  $\rho$ . La sommation est étendue sur tous les atomes m et 1, et,  $(D_k^{ij})_{m1}$  est défini par :

$$(D_k^{ij})_{m,1} = -\hbar^2 \sigma_e \sigma_k \langle \varphi_m | (r^2 \delta_{ij} - 3r_i r_j) / r^5 | \varphi_1 \rangle \quad (\text{III.20})$$

Pour un atome k donné, la plupart des termes  $\rho_{1m} (D_k^{ij})_{m1}$  vont pouvoir être négligés et seuls vont subsister ceux faisant intervenir soit la densité de spin portée par l'ion métallique soit, celle mettant directement en cause l'atome k lui-même.

Les calculs de Barfield [12] sur le radical éthyle donnent pour les  $^{13}\text{C}$ , les valeurs des intégrales à deux centres :  $(D_k^{ij})_{k,k}$  et  $(D_k^{ij})_{k+1,k+1}$ . Pour des densités de spin  $\rho_{k,k}$  et  $\rho_{k+1,k+1}$  du même ordre de grandeur, il en ressort que l'on pourra partout négliger  $(D_k^{ij})_{k+1,k+1}$  devant  $(D_k^{ij})_{k,k}$ . A plus forte raison au fur et à mesure que l'on s'éloignera de l'atome k, on négligera l'influence des densités de spin  $\rho_{mm}$  sauf si l'une d'entre elles est grande devant  $\rho_{kk}$ , ce qui est précisément le cas de l'ion métallique ( $\rho_{\text{métal}} \simeq 1$ ).

L'évaluation des intégrales à trois centres  $(D_k^{ij})_{m \neq 1,1}$  est plus délicate puisque d'après l'équation (III.19) elle nécessite la connaissance des termes non diagonaux de la densité de spin  $\rho_{1m}$  qui

malheureusement ne sont pas accessibles expérimentalement. De plus, l'équation (III.20) fait intervenir explicitement l'expression analytique des fonctions  $\varphi_m$  et  $\varphi_1$  décrivant les orbitales des différents atomes constituant le complexe. En fait l'approximation de Mulliken [13] permet de simplifier cette équation (III.20) :

$$(D_k^{ij})_{1m} = \frac{1}{2} S_{1,m} \left[ (D_k^{ij})_{1,1} + (D_k^{ij})_{m,m} \right] \quad (\text{III.21})$$

Dans cette équation,  $S_{1,m}$  désigne l'intégrale de recouvrement :

$$S_{1,m} = \langle \varphi_1 | \varphi_m \rangle \quad (\text{III.22})$$

Pour des systèmes faisant intervenir des orbitales p, les  $S_{1m}$  peuvent être calculés d'après les tables de Mulliken, Rieke, Orloff et Orloff [14] ( $S_{1m} = 0$  sauf  $S_{C_k C_{k+1}} = 0,244$  et  $S_{C_k N_{k+1}} = 0,205$ ). Le calcul I.N.D.O. donne des valeurs voisines ( $S_{NC_2} = 0,214$  ;  $S_{C_2 C_3} = 0,253$  et  $S_{C_3 C_4} = 0,257$ ) ; on prendra donc les valeurs moyennes ( $S_{NC_2} = 0,21$  et  $S_{C_k C_{k+1}} = 0,25$ ) couramment admises [20].

Le fait mentionné plus haut qu'on peut partout négliger  $(D_k^{ij})_{k+1,k+1}$  devant  $(D_k^{ij})_{kk}$  combiné avec les valeurs des intégrales de recouvrement fait que l'influence des intégrales à trois centres pourra être ramenée à une pondération de la densité de spin locale  $\rho_{kk}$ . Le terme  $(D_k^{ij})_{kk}$  sera donc coefficienté par un facteur  $\alpha_k$

$$\alpha_k = 1 + \frac{\rho_{k-1,k}}{\rho_{kk}} \frac{S_{k,k-1}}{2} + \frac{\rho_{k+1,k}}{\rho_{kk}} \frac{S_{k,k+1}}{2} \quad (\text{III.23})$$

Les éléments non diagonaux de la densité de spin seront extraits du calcul I.N.D.O. (Tableau III.4) et numériquement on trouve :  $\alpha_{ortho} = 1,03$  ;  $\alpha_{meta} = 1,0$  ;  $\alpha_{para} = 1,05$ . La correction à apporter semble ici négligeable contrairement à ce qui est observé pour certains radicaux libres [23].

Chaque tenseur  $\tilde{D}_k$  sera donc construit comme la résultante de deux contributions, l'une provenant de la densité de spin locale et l'autre de celle portée par l'ion métallique. Et plutôt que d'utiliser dans cette construction la procédure générale décrite par l'équation

Tableau III.4

Eléments de la matrice densité de spin I.N.D.O.

	azote	C ortho	C meta	C para
azote	-0,0595	0,0453	0,0093	-0,0294
C ortho	0,0453	0,0725	-0,0186	-0,0416
C meta	0,0093	-0,0186	-0,0393	0,0147
C para	-0,0294	-0,0416	0,0147	0,0748



(III.19) et suivie jusqu'ici, on va simplement exprimer chacune de ces contributions sous forme tensorielle dans son repère propre ; chercher la matrice de passage T d'un de ces repères dans l'autre ; et exprimer une des deux contributions dans le repère de l'autre ; puis, suivant l'équation (I.24), on prendra la somme des carrés des éléments du tenseur somme ainsi obtenu.

L'interaction dipolaire entre l'électron localisé sur l'ion métallique et un noyau k situé à une distance  $r_k$  de cet ion métallique est représenté par le tenseur  $(\tilde{D}_1)_k$  [15]

$$(\tilde{D}_1)_k = \hbar \sigma_k \frac{g_e \beta_e}{r_k^3} \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & +2 \end{bmatrix} \quad (\text{III.24})$$

L'axe Oz est suivant  $r_k$  ; Ox et Oy perpendiculaire à Oz ne sont pas définis. Le fait de ne pas tenir compte de la forme spatiale de l'orbitale contenant l'électron et de considérer que celui-ci coïncide avec l'ion métallique a été justifiée pour d'autres complexes [21].

L'interaction dipolaire entre un électron occupant une orbitale  $2p_z$  d'un noyau k et ce noyau k est également représentée par un tenseur à symétrie axiale  $(\tilde{D}_2)_k$  [12, 16]

$$(\tilde{D}_2)_k = D'_k \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & +2 \end{bmatrix} \quad (\text{III.25})$$

L'axe Oz est l'axe de l'orbitale  $2p_z$ , Ox et Oy situés dans le plan nodal de cette orbitale ne sont toujours pas définis.  $\tilde{D}'_k$  est la constante de couplage hyperfin dipolaire du noyau considéré [22].

On construit alors  $\check{D}_k$  comme somme de  $(\tilde{D}_1)_k$  et  $(\tilde{D}_2)_k$  :

$$(\check{D}_k) = (\tilde{D}_1)_k + T^{-1} (\tilde{D}_2)_k T \quad (\text{III.26})$$

Pour un atome de carbone,  $D_k = D_C$ , et le terme  $D_k^2$  défini par l'équation (I.32) s'écrit :

$$D_k^2 = \left[ \left( \frac{\hbar \sigma_C g_e \beta_e}{r_k^3} + \rho_k \frac{D'_C}{2S} \right)^2 - 3 \frac{\hbar \sigma_C g_e \beta_e}{r_k^3} \cdot \rho_k \frac{D'_C}{2S} \sin^2 \theta_k \right] \quad (\text{III.27})$$

$\theta_k$  est l'angle fait par les axes de symétrie des tenseurs  $(\check{D}_1)_k$  et  $(\check{D}_2)_k$ .

A ce stade il demeure deux inconnues :  $\theta_k$  et  $r_k$  qui peuvent cependant être déterminées si l'on tient compte du fait que la molécule de ligand étudiée est rigide et que par conséquent, ses mouvements induiront la relaxation des différents carbones à travers un seul temps de corrélation  $\tau_{c_1}$ . Pour chaque atome,  $k$ , on exprime donc  $r_k$  et  $\theta_k$  en fonction de paramètres définissant la position de l'ion métallique par rapport à la molécule de ligand :

$l$  distance oxygène métal

$\alpha_o, \beta_o, \gamma_o$  cosinus directeurs de l'axe oxygène métal

Puis pour chaque position de l'ion métallique considéré, on détermine un temps de corrélation moyen  $\langle \tau_{c_1} \rangle$  sur les  $n$  atomes :

$$\langle \tau_{c_1} \rangle = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \tau_{c_1 k} \quad (\text{III.28})$$

ainsi que l'écart type  $\Delta \tau_{c_1}$  sur ce temps de corrélation moyen

$$\Delta \tau_{c_1} = \left[ \frac{1}{n-1} \left( \sum_{k=1}^n \tau_{c_1 k}^2 - \left( \sum_{k=1}^n \tau_{c_1 k} \right)^2 \right) \right]^{1/2} \quad (\text{III.29})$$

Les bonnes valeurs des paramètres  $\alpha_o, \beta_o, \gamma_o$  et  $l$  seront alors atteintes quand les  $\tau_{c_1 k}$  seront égaux les uns aux autres. La formulation mathématique de cette condition s'écrit :

$$\frac{\partial \left( \frac{\Delta \tau_{c_1}}{\langle \tau_{c_1} \rangle} \right)}{\partial l} = \frac{\partial \left( \frac{\Delta \tau_{c_1}}{\langle \tau_{c_1} \rangle} \right)}{\partial \alpha_o} = \frac{\partial \left( \frac{\Delta \tau_{c_1}}{\langle \tau_{c_1} \rangle} \right)}{\partial \beta_o} = \frac{\partial \left( \frac{\Delta \tau_{c_1}}{\langle \tau_{c_1} \rangle} \right)}{\partial \gamma_o} = 0 \quad (\text{III.30})$$

En pratique, pour des molécules de ligand symétriques, l'équation (III.30) se simplifie et il ne reste plus que deux variables :  $l$  et l'angle  $\psi = \widehat{\text{NiON}}$ .

A ce stade, il faut noter un dernier point : la densité de spin normalisée portée par l'ion métallique n'est pas égale à 1 puisque une fraction de cette densité de spin se délocalise sur les pyridine-N-oxyde. De la même manière, une autre fraction doit se délocaliser sur les acétylacétonate. Différents résultats [10, 17] montrent que l'ion

métallique peut céder jusqu'à 20% de sa densité de spin et par conséquent n'en plus porter que 80%.

Ceci ajouté aux deux déterminations possibles des densités de spin conduit à envisager quatre cas représentés par les figures III.6(A)(B)(C)(D). Ces figures III.6 donnent des valeurs de  $\langle \tau_{c_1} \rangle$  et  $\Delta \tau_{c_1} / \langle \tau_{c_1} \rangle$  en fonction de  $l$  et  $\psi$ . La géométrie ( $l$  et  $\psi$ ) du complexe et le temps de corrélation moyen  $\langle \tau_{c_1} \rangle$  des mouvements du complexe correspondent à la valeur la plus faible de  $\Delta \tau_{c_1} / \langle \tau_{c_1} \rangle$ . Les différents résultats concernant le complexe (pyridine-N-oxyde)<sub>2</sub>Ni(AA)<sub>2</sub> sont donnés dans le tableau III.5 et comparés avec les données cristallographiques concernant ce complexe [18].

Les résultats les plus cohérents sont obtenus en considérant que 80% de la densité de spin seulement sont portés par l'ion métallique et que les constantes  $Q_{CH}^H$  données par I.N.D.O. sont valables. Il faut noter qu'on ne peut vraisemblablement pas exiger une parfaite identité entre les résultats cristallographiques et ceux obtenus par R.M.N. puisque ces derniers proviennent de mesures effectuées sur des molécules en mouvement et dans un champ cristallin différent.

Pour les autres composés sur lesquels des mesures de relaxation ont été effectuées, seul le traitement correspondant à la détermination B de la densité de spin et à  $\rho_{\text{métal}} = 0,8$  a été effectué. Les résultats en sont reportés dans le tableau III.6. Le cas de l'éthyl-2-pyridine-N-oxyde nécessite du fait de la dissymétrie de la molécule un paramètre supplémentaire, par exemple l'angle  $\alpha$  entre le plan du cycle et le plan contenant les atomes, Ni, O, N et C<sub>4</sub>.

Le tableau III.6 appelle quelques commentaires :

- Tout d'abord, d'un composé à l'autre, on remarque l'influence des substituants et les déformations que ces derniers provoquent ; probablement du fait des contraintes stériques qu'ils imposent. En particulier, le groupe éthyle en position 2 non seulement provoque un allongement de la liaison oxygène-métal, mais encore une torsion autour de cette liaison ce qui peut expliquer la dissymétrie de la répartition de la densité de spin de même que les constantes de couplage anormalement grandes des carbones en position 2 aussi bien pour l'éthyl-2 que la méthyl-2-pyridine-N-oxyde. Un effet analogue a été simulé par calculs I.N.D.O. sur le radical bication de la méthyl-2-pyridine-N-oxyde protonée.

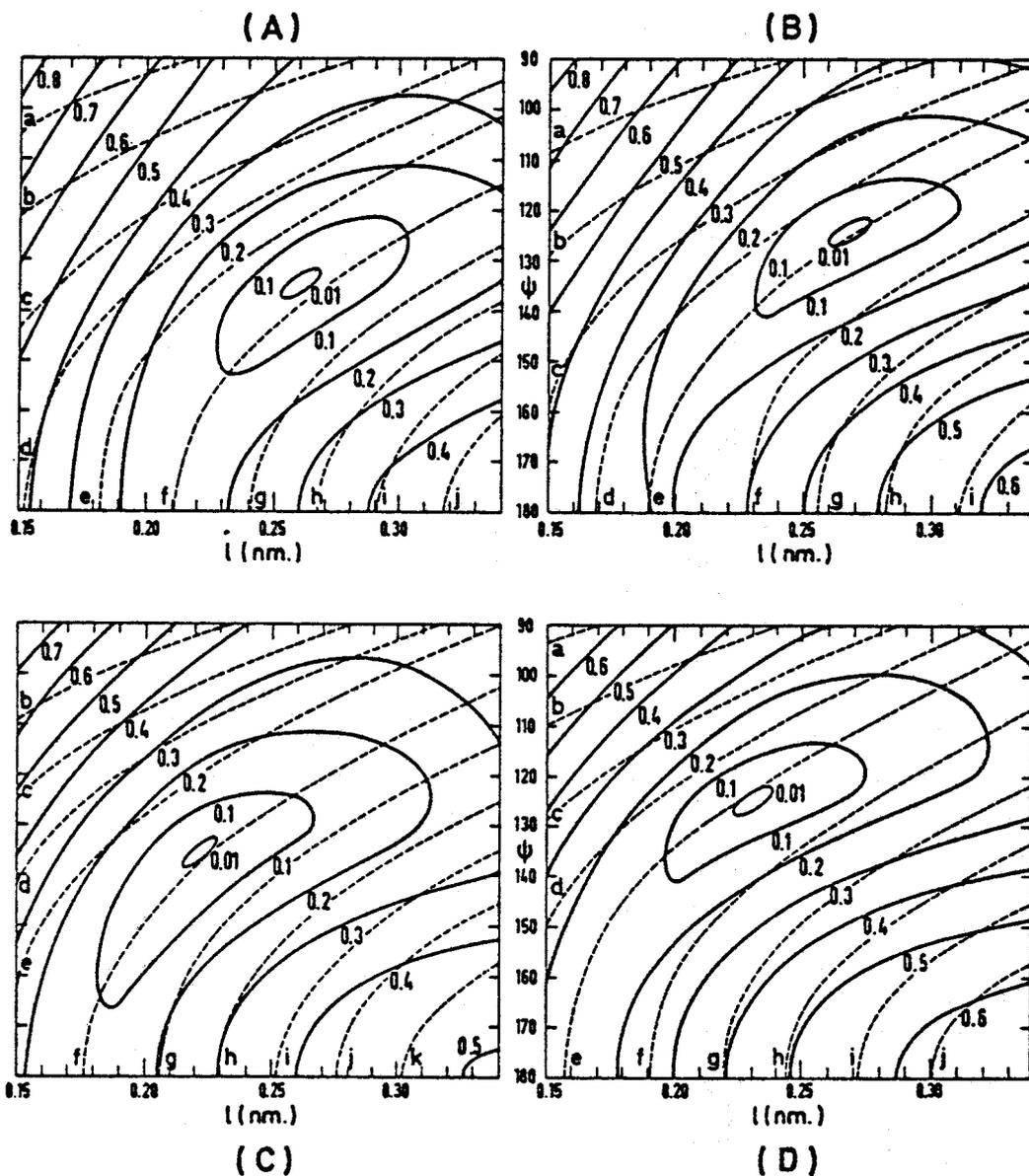


Figure III.6 - Cartes des  $\Delta \tau_{c_1} / \langle \tau_{c_1} \rangle = \text{cte}$  (traits pleins) et  $\langle \tau_{c_1} \rangle = \text{cte}$  (traits pointillés) pour le complexe  $[(\text{pyridine-N-oxyde})_2\text{Ni}(\text{AA})_2]^1$ .

- A : 100% de la densité de spin sur l'ion métallique et détermination A des densités de spin sur les ligands.
- B : 100% de la densité de spin sur l'ion métallique et détermination B des densités de spin sur les ligands.
- C : 80% de la densité de spin sur l'ion métallique et détermination A des densités de spin sur les ligands.
- D : 80% de la densité de spin sur l'ion métallique et détermination B des densités de spin sur les ligands.

Pour les quatre figures, les traits pointillés repérés par les lettres a à j correspondent à différentes valeurs de  $\langle \tau_{c_1} \rangle$ :

- a :  $1,0 \cdot 10^{-11}$  sec ; b :  $1,5 \cdot 10^{-11}$  sec ; c :  $2,0 \cdot 10^{-11}$  sec ;
- d :  $2,5 \cdot 10^{-11}$  sec ; e :  $3,0 \cdot 10^{-11}$  sec ; f :  $4,0 \cdot 10^{-11}$  sec ;
- g :  $5,0 \cdot 10^{-11}$  sec ; h :  $6,0 \cdot 10^{-11}$  sec ; i :  $7,0 \cdot 10^{-11}$  sec ;
- j :  $8,0 \cdot 10^{-11}$  sec.

Tableau III.5

Géométrie du complexe (pyridine-N-oxyde)<sub>2</sub>Ni(AA)<sub>2</sub>

Cas	A	B	C	D	E
1	2,6 Å	2,7 Å	2,2 Å	2,3 Å	2,1 Å
ψ	135°	125°	135°	125°	120°
$\langle \tau_{c_1} \rangle$	3,8 10 <sup>-11</sup> s	3,0 10 <sup>-11</sup> s	3,9 10 <sup>-11</sup> s	3,2 10 <sup>-11</sup> s	

- A) Détermination A des densités de spin et  $\rho_{\text{métal}} = 1$
- B) Détermination B des densités de spin et  $\rho_{\text{métal}} = 1$
- C) Détermination A des densités de spin et  $\rho_{\text{métal}} = 0,8$
- D) Détermination B des densités de spin et  $\rho_{\text{métal}} = 0,8$
- E) Données cristallographiques (référence 18)

Toutes mesures à 30°C dans un champ magnétique de 18,7 Kgauss.



Tableau III.6

Résultats des mesures de relaxation

	$l$ (Å)	$\psi$ (°)	$\chi$ (°) <sup>*</sup>	$\langle \tau_{c_1} \rangle$ (sec)	$\tau_r$ (sec)	$T_{1e}$ (sec)
pyridine-N-oxyde	2,3	125	90	$3,20 \cdot 10^{-11}$	$3,6 \cdot 10^{-11}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$
méthyl-4 pyridine-N-oxyde	2,3	135	90	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$
éthyl-2 pyridine-N-oxyde	2,9	115	75	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$ $4,5 \cdot 10^{-10}$ (a)

Toutes mesures effectuées à 30°C dans un champ magnétique de 18,7 Kgauss sauf (a) :  
champ magnétique de 23,5 Kgauss.

\*Compté  $\pm 180^\circ$  quand le nickel est dans le plan du cycle du côté de  $C_2$  et  $C_{\alpha}$ .



- Ensuite les temps de corrélation de réorientation  $\tau_r$  déterminés pour les trois ligands sont tous voisins de  $3.5 \cdot 10^{-11}$  sec tandis que les temps de corrélation qui peuvent être calculés pour les molécules libres sont eux voisins de  $1 \cdot 10^{-11}$  sec et que le temps de corrélation donne par la formule de Stokes pour une sphère de 5 Å de rayon dans une solution dont la viscosité égale 1 cP est de l'ordre de  $1.2 \cdot 10^{-10}$  sec. Ceci indique que les temps de corrélation obtenus pour les ligands dans les complexes correspondent à des mouvements internes propres aux ligands dans la sphère de coordination du complexe.

### CONCLUSION.

La méthode que nous venons d'exposer n'est pas susceptible de rivaliser avec les rayons X pour déterminer des structures moléculaires. Elle serait même hasardeuse comme le confirme le tableau III.5 si aucune précaution n'était prise dans son application. Par contre la confrontation des résultats qu'elle fournit avec ceux provenant d'une analyse aux rayons X est très riche. On obtient ainsi des confirmations expérimentales de résultats qui jusqu'à présent n'étaient accessibles que par le calcul comme la variation des constantes  $Q_{CH}^H$  avec les positions. On a pu mettre aussi en évidence le fait que la densité de spin cédée par l'ion métallique aux ligands n'était pas négligeable. Enfin un dernier point n'a pas été abordé c'est celui du nombre de coordinations qui peut pourtant être déterminé par cette méthode.

En effet toutes les valeurs données dans les tableaux ont été calculées en posant a priori que deux molécules de pyridine-N-oxyde se fixaient simultanément sur chaque ion métallique comme cela a d'ailleurs été mesuré par une autre méthode [4]. Le fait de ne fixer qu'une molécule de ligand par ion métallique conduirait à doubler toutes les constantes de couplage, densités de spin et vitesse de relaxation ce qui se traduirait finalement par d'autres valeurs de  $l$ ,  $\psi$  et  $\tau_{c_1}$ . De même supposer un nombre de coordinats égal à trois (valeur invraisemblable) donnerait encore d'autres résultats. Le tableau III.7 rassemble ces résultats et si l'angle  $\psi$  n'est pas très sensible aux variations du nombre de coordinats, la distance  $l$  donne une preuve irréfutable de la justesse du choix de  $q = 2$  [4].

Tableau III.7

Influence du nombre de coordination  $q$  supposé sur la géométrie du complexe déduite de la relaxation des  $^{13}\text{C}$ .

Nombre de coordinats ( $q$ )	1	2	3
$l$ (Å)	1,3	2,3	3,2
$\psi$ (°)	120	125	130
$\langle \tau_{c_1} \rangle$ (sec)	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-11}$	$5,2 \cdot 10^{-11}$

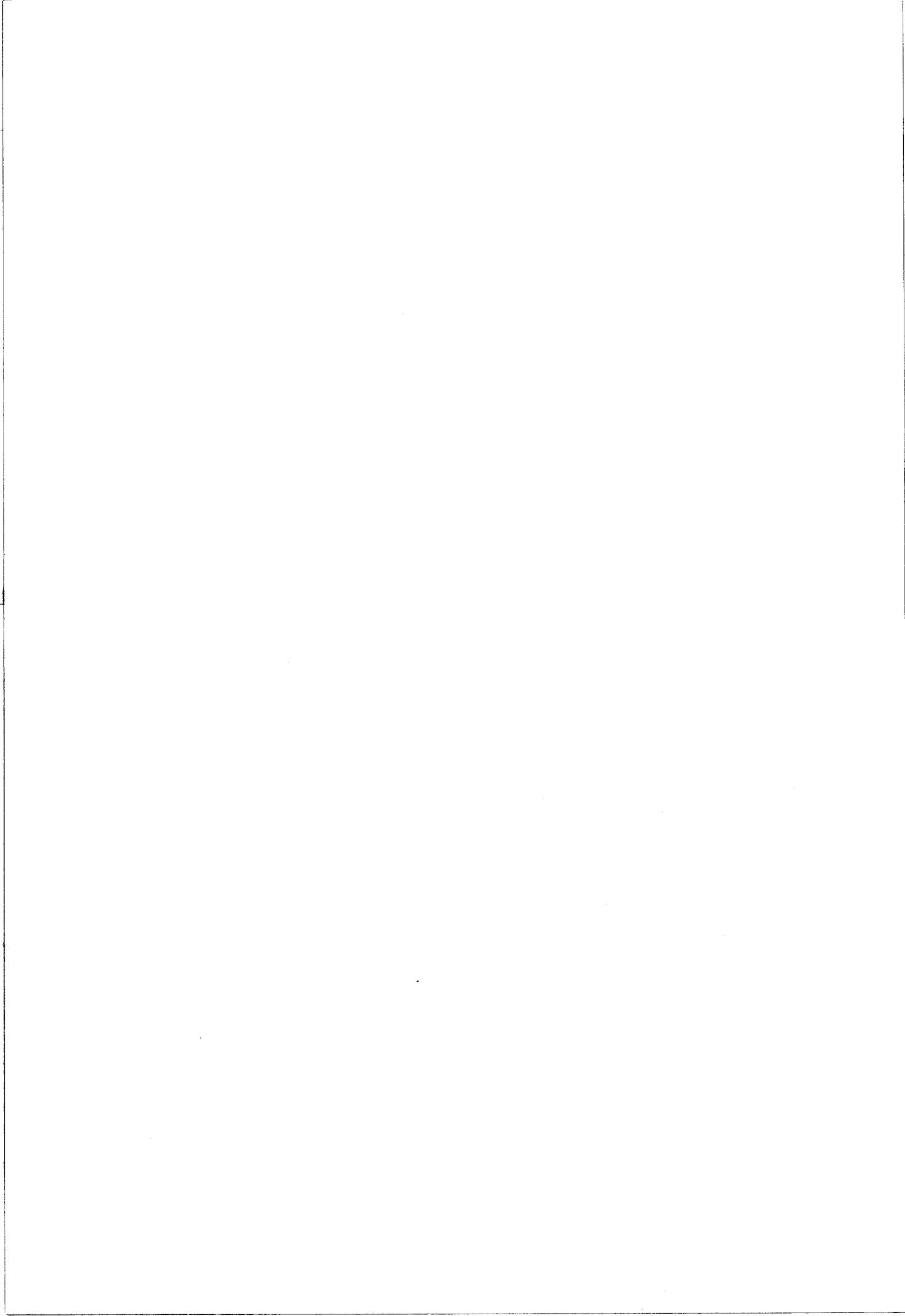


BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] T.J. SWIFT et R.E. CONNICK,  
J. Chem. Phys., 37 (1962) 307.
- [2] Z. LUZ et S. MEIBOOM,  
J. Chem. Phys., 40 (1964) 2686.
- [3] H. EYRING,  
Chem. Rev., 17 (1935) 65.
- [4] R.W. KLUIBER, F. THALLER, R.A. LOW et W. DeW. HORROCKS,  
Inorg. Chem., 9 (1970) 2592.
- [5] R.J. KURLAND et B.R. Mc GARVEY,  
J. Mag. Reson., 2 (1970) 286.
- [6] H. FISCHER dans  
Numerical data and functional relationships in Science and  
Technology,  
Group II : Atomic and molecular physics,  
Vol. 1 : Magnetic properties of free radicals,  
Springer Verlag, Berlin (1965).
- [7] T. YONEZAWA, T. KAWAMURA et H. KATO,  
J. Chem. Phys., 50 (1969) 3482.
- [8] M.T. MELCHIOR,  
J. Chem. Phys., 50 (1969) 511.
- [9] M. KARPLUS et G.K. FRAENKEL,  
J. Chem. Phys., 35 (1961) 1312.

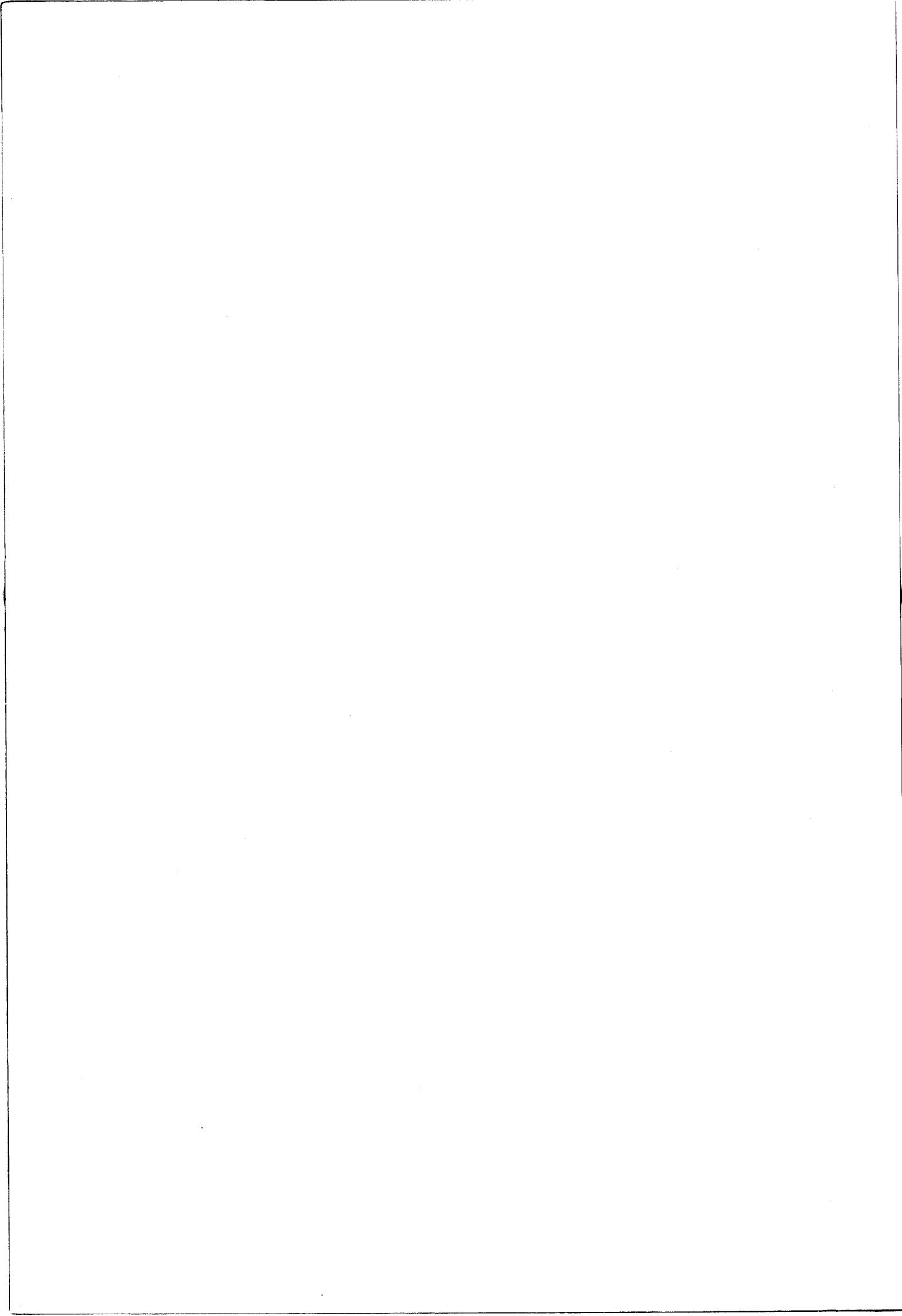
- [10] C. CHACHATY, A. FORCHIONI et J.C. RONFARD-HARET,  
Mol. Phys., 31 (1976) 325.
- [11] A.D. Mc LACHLAN,  
Proc. Roy. Soc., A 280 (1964) 271.
- [12] M. BARFIELD,  
J. Chem. Phys., 53 (1970) 3836.
- [13a] R.S. MULLIKEN,  
J. Chem. Phys., 46 (1949) 497.
- [13b] G.S. OWEN et G. VINCOW,  
J. Chem. Phys., 54 (1971) 368.
- [14] R.S. MULLIKEN, C.A. RIEKE, D. ORLOFF et H. ORLOFF,  
J. Chem. Phys., 17 (1949) 1248.
- [15] A. CARRINGTON et A.D. Mc LACHLAN,  
"Introduction to magnetic resonance" p. 30-31.  
Harper et Row - New York (1969).
- [16] Réf. 15 , p. 111
- [17] G.N. LA MAR dans :  
"N.M.R. of paramagnetic molecules, principles and applications"  
p. 85-126.  
G.N. LA MAR, W. DeW. HORROCKS et R.H. HOLM edits.  
Academic Press - New York (1973).
- [18] W. DeW. HORROCKS, D.H. TEMPLETON et A. ZALKIN,  
Inorg. Chem., 7 (1968) 1552.
- [19] J.A. POPLÉ et D.L. BEVERIDGE,  
"Approximate molecular orbital theory"  
Mc Graw Hill - New York (1970).
- [20] R.G. PARR, D.P. CRAIG et I.G. ROSS,  
J. Chem. Phys., 18 (1950) 1561.
- [21] D. WAYSBORT et G. NAVON,  
J. Chem. Phys., 62 (1975) 1021.

- [22] P.W. ATKINS et M.C.R. SYMONS,  
"The structure of inorganic radicals", p. 21  
Elsevier, Amsterdam (1967).
- [23] B.M.P. HENDRIKS et E. DE BOER,  
Mol. Phys., 29 (1975) 129.
- [24] G.M. BARROW,  
"Physical Chemistry" 3ème edition p. 472  
Mc Graw-Hill, New York (1973).



# IV

COUPLAGE HYPERFIN  
ET  
RELAXATION DU CARBONE 13  
DANS LES COMPLEXES  
ALKYLANILINES-NiII



## Couplage hyperfin et relaxation du carbone 13 dans les complexes alkylanilines-Ni II

par C. CHACHATY, A. FORCHIONI et J. C. RONFARD-HARET  
 Service de Chimie Physique, C.E.N. de Saclay, B. P. No. 2,  
 91 190 - Gif-sur-Yvette, France

(Received 1 May 1975)

Le déplacement de contact de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{N}$  donne une mesure précise de la répartition de la densité de spin électronique dans les alkylanilines complexées par l'acétylacétonate de nickel, dont on déduit en particulier les paramètres de couplage hyperfin des carbones  $\alpha$  et  $\beta$  des groupes alkyles. On montre que le couplage hyperfin des carbones  $\beta$  est bien de la forme  $a_\beta^C = (B_1^C \cos^2 \theta + B_0^C) \rho_C^\pi$  avec  $B_1^C \simeq 27 \text{ G}$  et  $B_0^C \simeq -0,7 \text{ G}$ ,  $\theta$

étant l'angle entre la normale au cycle et le plan  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_\beta$ . La valeur de  $\cos^2 \theta$ , moyenné par la rotation du groupe alkyle, dépend de la barrière de potentiel  $V_0$  de ce mouvement. La valeur de  $V_0$  déduite des  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  est comparée à celle déterminée par la variation du temps de relaxation  $T_1$  du  $^{13}\text{C}$  en fonction de la température pour la 4-éthylaniline et la 4-isopropylaniline non complexées. Les temps de relaxation  $T_{1M}$  des carbones des alkylanilines complexées indiquent que la distance de l'azote à l'ion Ni II, dont dépend la densité de spin totale portée par le ligand, varie entre 2 et 3 Å selon l'encombrement stérique des groupes alkyles au voisinage du groupe  $\text{NH}_2$ . Les temps de relaxation  $T_{1M}$  et  $T_{2M}$  donnent en outre le temps de relaxation électronique  $T_{1e} \simeq 2 \times 10^{-10} \text{ s}$  et un temps de corrélation de réorientation de  $4 \times 10^{-11} \text{ s}$  que l'on retrouve pour les complexes anilines- $\text{Gd}(\text{DPM})_3$  et qui semble donc caractéristique des mouvements du ligand dans le complexe.

The electron spin distribution and the hyperfine coupling parameters of  $\alpha$  and  $\beta$  carbons of the alkyl groups in alkylaniline nickel acetylacetonate complexes have been accurately determined by  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{N}$  contact shift measurements. It is shown that the angular dependence of the  $\beta$  carbon hyperfine coupling is actually given by the equation  $a_\beta^C = (B_1^C \cos^2 \theta + B_0^C) \rho_C^\pi$

with  $B_1^C \simeq 27 \text{ G}$  and  $B_0^C \simeq -0.7 \text{ G}$ ,  $\theta$  being the angle between the  $\text{C}_1\text{-C}_2\text{-C}_\beta$  plane and the direction perpendicular to the phenyl ring. The motional average of  $\cos^2 \theta$  is related to the rotational potential barrier  $V_0$  of the alkyl group. The value of  $V_0$  deduced from  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  is compared to that provided by the temperature dependence of the  $^{13}\text{C}$  relaxation time  $T_1$  in uncomplexed 4-alkylanilines. The  $^{13}\text{C}$  relaxation time  $T_{1M}$  in complexed alkylanilines indicates that the nitrogen to Ni II distance, of which the total spin density on the ligand is dependent, varies from 2 Å to 3 Å according to the steric hindrance of the alkyl groups at the vicinity of  $\text{NH}_2$ . The relaxation times  $T_{1M}$  and  $T_{2M}$  provide moreover the electron relaxation time  $T_{1e} \simeq 2 \times 10^{-10} \text{ s}$  and a reorientation correlation time of ca.  $4 \times 10^{-11} \text{ s}$ . The latter is also found in the case of aniline and alkylanilines complexes of Gd  $(\text{DPM})_3$  and seems therefore characteristic of the ligand motion in these complexes.

## 1. INTRODUCTION

La relaxation nucléaire induite par les ions paramagnétiques des métaux de transition est souvent mise à profit pour déterminer la conformation de molécules organiques ou de macromolécules en solution [1, 2]. La nature de l'interaction ligand-métal est généralement établie sur l'exemple de molécules simples et c'est ainsi que de nombreux travaux ont été effectués sur les complexes d'amines ou d'hétérocycles azotés avec les lanthanides et les ions du groupe du fer. Parmi ces complexes, ceux du nickel II avec les amines aromatiques présentent la particularité de l'absence d'un effet de pseudocontact sur les protons [3] et les carbones [4] du groupe phényle et probablement sur l'azote [5] ainsi qu'une certaine analogie avec les radicaux libres à électron  $\pi$  [3-6]. Nous avons montré précédemment l'influence de la densité de spin locale sur la relaxation du  $^{13}\text{C}$  et les informations que l'on pouvait en déduire sur la géométrie probable de ces complexes. Nous nous proposons d'étudier plus particulièrement sur des alkylnilines complexées par l'acétylacétonate de nickel ( $\text{Ni}(\text{AA})_2$ ) l'effet de la distance ligand-métal sur la densité de spin captée par le ligand, la dépendance angulaire du couplage hyperfin des carbones  $\beta$  des groupes alkyles et les mouvements intramoléculeaires des complexes. Certains résultats relatifs au complexe aniline- $\text{Ni}(\text{AA})_2$  [5, 6] seront rappelés à titre comparatif et nous mentionnerons également quelques expériences effectuées parallèlement sur les complexes alkylnilines- $\text{Gd}(\text{DPM})_3$  (DPM = dipivaloyl méthane).

## 2. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les mesures de déplacement de contact et de relaxation ont été réalisées sur les spectromètres CAMECA TSN 250 ( $H_0 = 58,7$  kgauss,  $\nu_{\text{H}} = 250$  MHz) et VARIAN XL 100 ( $H_0 = 23,5$  kgauss,  $\nu_{\text{H}} = 100$  MHz,  $\nu_{^{13}\text{C}} = 25,2$  MHz et  $\nu_{^{14}\text{N}} = 7,2$  MHz). La plupart des expériences étaient effectuées sur des solutions d'anilines à 30 pour cent v/v dans le chloroforme deutérié. Le temps de relaxation  $T_1$  du  $^{13}\text{C}$  était déterminé par la méthode des séquences d'impulsions  $180^\circ, t, 90^\circ$  en transformée de Fourier. Le facteur  $g$  électronique des complexes était déduit d'une mesure indirecte de la susceptibilité magnétique par RMN décrite précédemment [5]. Dans le cas du complexe  $\text{Gd}(\text{DPM})_3$  (aniline) $_2$  nous avons obtenu ainsi  $g_e = 1,9$  en prenant comme référence l'acétylacétonate de cuivre II ( $S = \frac{1}{2}$ ,  $g_e = 2,135$ ). Des mesures complémentaires de résonance électronique ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre VARIAN V4502 ( $H_0 \sim 3,3$  kgauss,  $\nu_e = 9,2$  GHz).

## 3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Paramètres de couplage hyperfin des carbones  $\alpha$  et  $\beta$  des groupes alkyles†

Rappelons tout d'abord les quelques relations permettant de calculer les constantes de couplage hyperfin et les densités de spin à partir des déplacements de contact. Dans les conditions d'échange rapide molécules libres-complexe et en absence d'effet pseudocontact, le déplacement paramagnétique des raies

† Selon la notation usuelle pour les radicaux libres, on désigne par  $\alpha$  et  $\beta$  les protons ou carbones d'un groupe alkyle séparés respectivement par une ou deux liaisons  $\sigma$ , du système conjugué.

de résonance nucléaire est donné par la relation [7] :

$$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu_0}\right)_i = -\frac{a_i g_e^2 \beta_e^2 S(S+1)}{g_i \beta_n 3kT} pq \quad (1)$$

où  $S=1$  est le spin électronique total du complexe,  $g_e=2,2$  le facteur  $g$  électronique de Ni II mesuré par RMN [5],  $a_i$  la constante de couplage hyperfin (exprimée en gauss) du noyau  $i$  de facteur spectroscopique  $g_i$ ,  $p$  le rapport molaire  $[\text{Ni}(\text{AA})_2]/[\text{aniline}]$  que nous avons fait varier entre  $5 \times 10^{-3}$  et 0,1,  $q=2$  le nombre de molécules d'aniline liées à l'acétylacétonate de nickel. Pour le proton, l'azote 14 et le carbone 13, un couplage hyperfin positif se traduit par un déplacement des raies vers les champs faibles.

Les densités de spin  $\rho_{C_i^\pi}$  sur les carbones sont déduites des relations de McConnell [8] et de Karplus et Fraenkel [9] :

$$a_i^H = \frac{1}{2} Q_{\text{CH}^H} \rho_{C_i^\pi}, \quad (2)$$

$$a_i^C = \frac{1}{2} [Q_{\text{C}^C} \rho_{C_i^\pi} + Q_{\text{C}^C} (\rho_{C_{i+1}^\pi} + \rho_{C_{i-1}^\pi})]. \quad (3)$$

Dans les relations [2], [3] et les suivantes, le facteur  $\frac{1}{2}$  correspond à  $S=1$  [10]. Les valeurs relatives des paramètres  $Q_{\text{CH}^H}$ ,  $Q_{\text{C}^C}$  et  $Q_{\text{C}^C}$  peuvent être déterminées à partir des déplacements de contact des protons et des carbones d'un fragment  $\text{CH}_{i+1} \cdots \text{CH}_i \cdots \text{CH}_{i-1}$ . La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite d'équation :

$$\frac{a_i^C}{a_{i+1}^H + a_{i-1}^H} = \frac{Q_{\text{C}^C}}{Q_{\text{CH}^H}} \times \frac{a_i^H}{a_{i+1}^H + a_{i-1}^H} + \frac{Q_{\text{C}^C}}{Q_{\text{CH}^H}} \quad (4)$$

déterminées par la méthode des moindres carrés (figure 1) à partir des constantes

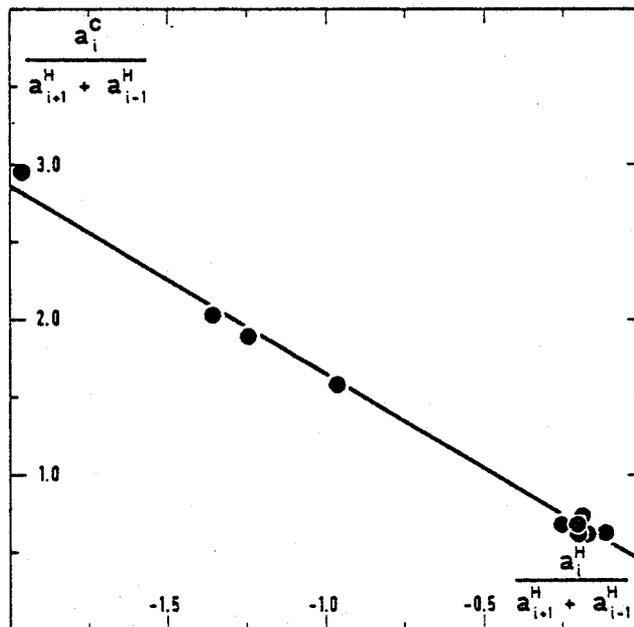


Figure 1. Détermination des valeurs relatives de  $Q_{\text{CH}^H}$ ,  $Q_{\text{C}^C}$  et  $Q_{\text{C}^C}$  à partir de la relation (4).



	Amino		1		2		3		4		5		6		$C_\alpha$	Alkyles $H_\beta$	$C_\beta$
	N	H	C	C	H	C	H	C	H	C	H	C	H				
Aniline	3,28	-0,84	-0,278	0,172	-0,083	-0,107	0,023	0,136	-0,090	-0,107	0,023	0,172	-0,083	—	—	—	
2 méthyl aniline	2,86	-0,52	-0,175	0,123	—	-0,075	0,024	0,090	-0,054	-0,077	0,024	0,107	-0,048	-0,032	0,040	—	
2 éthyl aniline	2,37	-0,52	-0,191	0,135	—	-0,084	0,031	0,101	-0,062	-0,079	0,033	0,121	-0,057	-0,034	0,035	0,022	
3 méthyl aniline	3,22	-0,72	-0,249	0,156	-0,075	-0,096	—	0,121	-0,084	-0,097	0,032	0,156	-0,075	0,019	-0,029	—	
3 éthyl aniline	3,46	-0,64	-0,246	0,157	-0,071	-0,098	—	0,121	-0,089	-0,097	0,031	0,154	-0,071	0,017	-0,025	-0,021	
4 méthyl aniline	3,71	-0,82	-0,278	0,173	-0,080	-0,109	0,034	0,135	—	-0,109	0,034	0,173	-0,080	-0,051	0,086	—	
4 éthyl aniline	3,33	-0,70	-0,287	0,164	-0,081	-0,115	0,032	0,150	—	-0,115	0,032	0,164	-0,081	-0,050	0,062	0,074	
4 isopropyl aniline	3,36	-0,75	-0,258	0,156	-0,075	-0,100	0,031	0,127	—	-0,100	0,031	0,156	-0,075	-0,042	0,034	0,051	
2-6 diméthyl aniline	2,63	-0,49	-0,127	0,093	—	-0,061	0,018	0,073	-0,049	-0,061	0,018	0,093	—	-0,029	0,035	—	
2 méthyl 6 éthyl aniline	1,87	-0,41	-0,104	0,075	—	-0,050	0,012	0,058	-0,041	-0,050	0,012	0,075	—	-0,026	0,027	0,012	
2-6 diéthyl aniline	1,81	-0,41	-0,103	0,074	—	-0,052	0,017	0,058	-0,049	-0,052	0,017	0,074	—	-0,024	0,028	0,014	
1 amino 5, 6, 7, 8 tétrahydro naphthalène	2,07	-0,52	-0,159	0,095	-0,047	-0,071	0,019	0,079	-0,051	-0,070	—	0,104	—	ortho -0,029 méta 0,011	0,043	0,0041 -0,0059	

Tableau 1. Constantes de couplage hyperfin (gauss).

de couplage du tableau 1 donnent avec bonne précision  $Q_C^C/Q_{CH}^H = -1,25$  et  $Q_{C'C}^C/Q_{CH}^H = 0,4$  soit  $Q_C^C = 35$  gauss et  $Q_{C'C}^C = -11,2$  gauss pour  $Q_{CH}^H = -28$  gauss. Il est possible également de déterminer la densité de spin sur les carbones, sans faire intervenir le couplage des protons, à partir du système linéaire représenté par l'équation :

$$\begin{bmatrix} a^N \\ a_1^C \\ \vdots \\ a_8^C \end{bmatrix} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} Q_N^N & Q_{NC}^C & \dots & Q_{C'C}^C \\ Q_{NC}^C & Q_C^C & & \\ \vdots & & \ddots & \\ Q_{C'C}^C & & & Q_C^C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \rho_N^\pi \\ \rho_{C_1}^\pi \\ \vdots \\ \rho_{C_8}^\pi \end{bmatrix} \quad (5)$$

le paramètre  $Q_N^N$  étant donné par la relation [11] :

$$Q_N^N = 35 + 2 \times 550 \operatorname{tg}^2 \phi \text{ (gauss)} \quad (6)$$

où  $\phi$  est l'angle entre l'axe de l'orbitale  $p$  du doublet libre de l'azote et le plan perpendiculaire à la liaison  $C_1-N$  déduit de l'équation :

$$a_{NH}^H/a^N \simeq -(0,58 + 0,54 \cos 9\phi) \quad (7)$$

établie empiriquement à partir de calculs INDO [12] sur le radical cation de l'aniline où l'on a fait varier l'angle  $\phi$  de  $0^\circ$  à  $20^\circ$ . Pour l'ensemble des anilines et alkylanilines que nous avons étudiées nous obtenons  $a_{NH}^H/a^N = -0,125 \pm 0,035$  et par conséquent  $\phi = 14,8 \pm 0,5^\circ$ . Cette valeur correspond bien aux données que l'on possède sur la géométrie du groupe amino des anilines [13, 14] et suggère donc une contribution peu importante de l'effet pseudocontact dû à la proximité de l'ion métallique et à la forte densité de spin  $\pi$  localisée sur l'azote [15] aux déplacements paramagnétiques observés pour ce groupe. Les densités de spin données dans le tableau 2 représentent la moyenne des valeurs calculées par la relation (2), la combinaison des relations (2) et (3) et la relation (5). Pour cette dernière le paramètre  $Q_{NC}^C = -2$  gauss donne le meilleur accord avec les deux autres relations.

Le couplage du carbone  $\alpha$  d'un groupe alkyle est lié à la densité de spin  $\rho_{C_i}^\pi$  du carbone adjacent du phényle par la relation [16]

$$a_\alpha^C = \frac{1}{2} Q_\alpha^C \rho_{C_i}^\pi. \quad (8)$$

Les données des tableaux 1 et 2 nous donnent  $Q_\alpha^C = -18,3 \pm 1,7$  gauss pour la position en ortho du groupe  $NH_2$  et  $Q_\alpha^C = -16,5 \pm 2$  gauss en méta et para, valeurs comparables à celles obtenues par RPE sur des radicaux libres [17, 18] et par RMN sur les complexes picoline-N oxydes - Ni(AA)<sub>2</sub> [19].

Le couplage hyperfin d'un proton  $\beta$  d'un groupe alkyle lié à un carbone ou un azote porteur d'une densité de spin  $\pi$  est de la forme [20]

$$a_\beta^H = (B_1^H \cos^2 \theta + B_0^H) \rho_i^\pi; \quad (9)$$

$\theta$  étant l'angle entre le plan  $C_i-C_\alpha$   et l'axe de l'orbitale  $2p_z$  centrée sur  $C_i$ .  $B_0^H$  ne représentant pas plus de 10 pour cent de  $B_1^H$  et de valeur assez incertaine, est souvent négligé. La valeur moyenne de  $\cos^2 \theta$  pour les protons

	NH <sub>2</sub> (b)	1 (c)	2-6 (c)	3-5 (c)	4 (c)	∑ ρ <sub>i</sub> <sup>π</sup>
Aniline	0,059	-7,4 × 10 <sup>-3</sup>	6,1 × 10 <sup>-3</sup>	-1,9 × 10 <sup>-3</sup>	6,6 × 10 <sup>-3</sup>	0,067
2 méthyl aniline	0,051	-3,9 × 10 <sup>-3</sup>	4,1 × 10 <sup>-3</sup>	-1,8 × 10 <sup>-3</sup>	4,1 × 10 <sup>-3</sup>	0,056
2 éthyl aniline	0,043	-5,1 × 10 <sup>-3</sup>	4,8 × 10 <sup>-3</sup>	-1,6 × 10 <sup>-3</sup>	4,7 × 10 <sup>-3</sup>	0,049
3 méthyl aniline	0,058	-6,8 × 10 <sup>-3</sup>	5,7 × 10 <sup>-3</sup>	-1,9 × 10 <sup>-3</sup>	5,7 × 10 <sup>-3</sup>	0,064
3 éthyl aniline	0,062	-6,4 × 10 <sup>-3</sup>	5,8 × 10 <sup>-3</sup>	-1,9 × 10 <sup>-3</sup>	6,0 × 10 <sup>-3</sup>	0,069
4 méthyl aniline	0,067	-7,3 × 10 <sup>-3</sup>	5,9 × 10 <sup>-3</sup>	-2,2 × 10 <sup>-3</sup>	6,2 × 10 <sup>-3</sup>	0,073
4 éthyl aniline	0,060	-9,2 × 10 <sup>-3</sup>	5,4 × 10 <sup>-3</sup>	-2,6 × 10 <sup>-3</sup>	6,8 × 10 <sup>-3</sup>	0,063
4 isopropyl aniline	0,060	-7,9 × 10 <sup>-3</sup>	5,7 × 10 <sup>-3</sup>	-2,1 × 10 <sup>-3</sup>	5,7 × 10 <sup>-3</sup>	0,065
2-6 diméthyl aniline	0,047	-4,8 × 10 <sup>-3</sup>	3,2 × 10 <sup>-3</sup>	-1,3 × 10 <sup>-3</sup>	3,2 × 10 <sup>-3</sup>	0,049
2 méthyl 6 éthyl aniline	0,034	-2,7 × 10 <sup>-3</sup>	2,6 × 10 <sup>-3</sup>	-1,0 × 10 <sup>-3</sup>	3,1 × 10 <sup>-3</sup>	0,038
2-6 diéthyl aniline	0,032	-2,5 × 10 <sup>-3</sup>	2,4 × 10 <sup>-3</sup>	-1,2 × 10 <sup>-3</sup>	3,0 × 10 <sup>-3</sup>	0,035
1-amino tétrahydro naphthalène	0,037	-4,7 × 10 <sup>-3</sup>	3,6 × 10 <sup>-3</sup>	-1,5 × 10 <sup>-3</sup>	3,5 × 10 <sup>-3</sup>	0,040

Tableau 2. Densités de spin (a).

(a) Normalisées à 2 (S=1).

(b) Calculées à partir de la relation  $\rho_N^\pi = 2a_N/Q_N^N$ .

(c) Valeurs moyennes calculées à partir des relations (2), (3) et (5). La dissymétrie éventuellement introduite par un substituant alkyle est comparable aux erreurs expérimentales, soit ± 3 pour cent, de sorte que l'on ne donne qu'une seule valeur pour les positions ortho et méta.

d'un groupe méthyle est de 0,5 ce qui nous permet de déterminer  $B_1^H$  à partir des différentes méthylanilines étudiées ici (tableaux 1 et 2). Nous obtenons ainsi  $B_1^H = 43,0 \pm 0,6$  gauss en position ortho,  $B_1^H = 59 \pm 3$  gauss en positions méta et para.

La variation angulaire du couplage hyperfin des carbones β a été étudiée par RPE [18-22] et RMN [23, 24] sur des radicaux libres. La validité de la loi en  $\cos^2 \theta$  présumée par différents auteurs [18-24] est remise en question dans un travail récent sur les complexes alkylanilines-acétylacétonate de nickel [25]. Nous nous sommes proposés de réexaminer ce point à l'aide d'une méthode simple ne faisant intervenir que les déplacements de contact relatifs (ou les constantes de couplage hyperfin) du carbone α et des protons et carbones β des groupements alkyles de ces mêmes complexes, sans introduire explicitement la densité de spin sur le carbone adjacent du cycle phényle. Connaissant  $a_\beta^H$  il est possible de déterminer à partir de la relation 9 l'angle θ relatif à un carbone β et de vérifier ainsi la validité de la loi en  $\cos^2 \theta$ . Considérons tout d'abord un groupe éthyle ou un fragment -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>- attaché au groupe phényle. En phase liquide et à température ordinaire le couplage hyperfin de deux protons ou carbones β inéquivalents sera moyenné par le mouvement rapide de torsion ou de rotation du groupe alkyle autour de la liaison C<sub>i</sub>-C<sub>x</sub>. En admettant que la loi en  $\cos^2 \theta$  soit également valable pour les carbones β, nous aurons pour S=1 :

$$a_\beta^C = \frac{1}{2} B_1^C \rho_{C_i}^\pi \cos^2 \theta, \quad (10 a)$$

$$a_\beta^H = \frac{1}{2} B_1^H \rho_{C_i}^\pi [\cos^2 (\theta + 120) + \cos^2 (\theta - 120)] \quad (10 b)$$

dans ces deux expressions  $\rho_{C_i}^\pi$  est donné par le couplage hyperfin du carbone  $\alpha$  (relation (8)). L'élimination de  $\cos^2 \theta$  entre les relations (10 a) et (10 b) nous donne :

$$\frac{B_1^H a_\beta^C}{2\lambda a_x^C} = B_1^C \left[ \frac{3}{2} - \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{a_\beta^H}{a_x^C} \right] \quad (11)$$

avec

$$\lambda = \frac{B_1^H}{2Q_\alpha^C} \quad (12)$$

Pour les carbones  $\beta$  d'un groupe alkyle secondaire tel que le groupe isopropyle on a de même :

$$\frac{B_1^H a_\beta^C}{2\lambda a_x^C} = B_1^C \left[ \frac{3}{4} - \frac{1}{4\lambda} \cdot \frac{a_\beta^H}{a_x^C} \right] \quad (13)$$

En comparant les relations (11) et (13) à la relation (10 a), on constate que le premier membre de ces relations représente le couplage hyperfin  $A_\beta^C$  d'un carbone  $\beta$  pour une densité de spin  $\rho_{C_i}^\pi = 1$  tandis que le terme entre parenthèses du second membre correspond à la valeur de  $\cos^2 \theta$  moyennée par la rotation du groupe alkyle (tableau 3).

	2 éthylaniline	3 éthylaniline	4 éthylaniline	4 isopropyl aniline
$A_\beta^C$ gauss†	14,7	18,0	21,1	17,2
$\langle \cos^2 \theta \rangle_C$	0,588	0,661	0,791	0,634
	2 méthyl 6 éthylaniline	2-6 diéthyl aniline	5-6-7-8 tétrahydro amino naphtalène méta :	ortho :
$A_\beta^C$ gauss	13,1	13,3	7,4	3,2
$\langle \cos^2 \theta \rangle_C$	0,625	0,440	0,286	0,175

† Normalisées pour  $\rho_{C_i}^\pi = 1$  et calculées avec  $B_1^H = 50$  gauss.

Tableau 3. Constantes de couplages hyperfin des carbones  $\beta$ .

Le paramètre  $\lambda$  de la relation 12 a été ajusté par la méthode des moindres carrés de façon à obtenir un écart minimum entre les rapports  $A_\beta^C/B_1^H \langle \cos^2 \theta \rangle$  calculés à partir des constantes de couplage  $a_x^C$ ,  $a_\beta^C$  et  $a_\beta^H$  du tableau 1. Les valeurs optimales de  $\lambda$  sont de  $-1,75$  pour les positions méta et para et de  $-1,1$  pour la position ortho, assez proches de celles déterminées directement à partir de la relation 12 soit  $-1,79$  (méta, para) et  $-1,17$  (ortho). La figure 2 indique que le couplage hyperfin des carbones  $\beta$  vérifie correctement la relation

$$A_\beta^C/B_1^H = 0,524 \cos^2 \theta - 0,014 \quad (14)$$

ce qui nous donne pour  $B_1^H \approx 50$  gauss,  $B_1^C = 27$  gauss et  $B_0^C = -0,7$  gauss, en bon accord avec les valeurs théoriques  $B_1^C = 26$  gauss et  $B_0^C = -0,55$  gauss calculées par Berthier *et al.* [26]. On peut remarquer que les paramètres  $Q_x^C$ ,  $B_1^H$  et  $\lambda$  relatifs à la position ortho diffèrent notablement de ceux des positions méta et para vraisemblablement en raison d'une interaction stérique avec le groupe amino ou de la proximité de l'ion métallique.

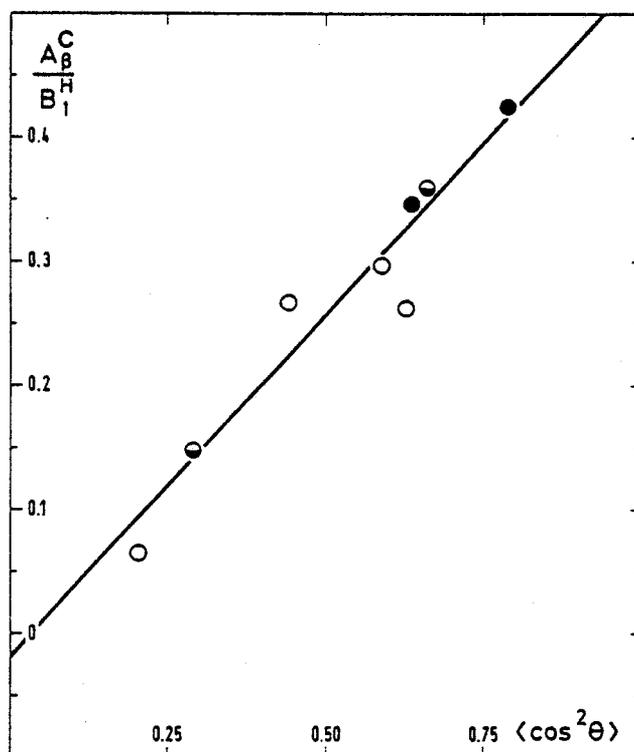


Figure 2. Variation angulaire de la constante de couplage d'un carbone  $\beta$  exprimée par rapport à  $B_1^H$  (relation (14)). ○ : position 2, ◐ : position 3 et ● : position 4.

Les valeurs de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  obtenues pour les protons ou carbones  $\beta$  dépendent du potentiel de rotation du groupe alkyle autour de la liaison phényle- $C_x$ . Nous considérerons seulement le cas le plus simple d'un potentiel d'ordre deux représenté par l'équation :

$$V(\theta) = \frac{V_0}{2} [1 - \cos 2(\alpha - \theta)] \quad (15)$$

où  $\alpha$  définit la position d'équilibre du noyau considéré et qui sans doute s'applique le mieux aux groupes éthyle et isopropyle en position 4. En assimilant ces groupes à des rotateurs classiques, la barrière du potentiel  $V_0$  peut être évaluée à l'aide de la relation [27]

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} \cos^2 \theta \exp\left(-\frac{V(\theta)}{RT}\right) d\theta}{\int_{-\pi}^{\pi} \exp\left(-\frac{V(\theta)}{RT}\right) d\theta} \quad (16)$$

Pour le groupe éthyle de la 4 éthylaniline à 300 K les valeurs de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  sont de 0,79 pour  $C_\beta$  et de 0,35 pour  $H_\beta$ , en introduisant l'une ou l'autre dans l'équation (16) avec  $\alpha_C = 0^\circ$  ou  $\alpha_H = \pm 120^\circ$  on obtient  $V_0 = 1,7$  kcal mole<sup>-1</sup>. Un calcul analogue effectué sur le groupe isopropyle avec  $\langle \cos^2 \theta \rangle_C = 0,63$ ,  $\alpha_C = 30^\circ$  et  $150^\circ$  ou  $\langle \cos^2 \theta \rangle_H = 0,23$  et  $\alpha_H = 90^\circ$  nous donne seulement  $V_0 = 1,5$

kcal mole<sup>-1</sup>. Ce résultat imprévu nous a conduit à déterminer directement par relaxation du <sup>13</sup>C la barrière de rotation des groupes alkyles dans la 4 éthylaniline et la 4 isopropylaniline non complexées.

En admettant une relaxation d'origine exclusivement dipolaire pour les carbonés porteurs d'un proton, le temps de corrélation  $\tau_G$  de réorientation du vecteur  $\overrightarrow{C_\alpha H_\beta}$  autour de la liaison  $C_4-C_\alpha$  est donnée dans les conditions de retrécissement extrême par la relation [28] :

$$T_{1R}/T_{1\alpha} = A + B \left[ \frac{6\tau_G}{6\tau_G + \tau_R} \right] + C \left[ \frac{3\tau_G}{3\tau_G + 2\tau_R} \right] \quad (17)$$

avec  $A=0,111$ ,  $B=0,297$  et  $C=0,592$  pour un angle  $\widehat{C_4-C_\alpha-H_\beta}$  de  $109^\circ,5$ .  $T_{1\alpha}$  est le temps de relaxation longitudinal du carbone  $\alpha$ ,  $T_{1R}$  le temps de relaxation d'un carbone non quaternaire du cycle phényle,  $\tau_R$  le temps de corrélation de réorientation isotrope de la molécule donnée par

$$T_{1R}^{-1} = \hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2 r_{CH}^{-6} \tau_R \quad (18)$$

avec  $r_{CH} = 1,08 \text{ \AA}$ ,  $\gamma_H$  et  $\gamma_C$  étant les rapports gyromagnétiques des noyaux. Ces mesures de relaxation (tableau 4) nous donnent, entre 300 et 360 K,  $V_0 = 1,4 \pm 0,2 \text{ kcal mole}^{-1}$  pour la 4 éthylaniline en accord satisfaisant avec la valeur déduite de  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  et  $V_0 = 2,8 \pm 0,1 \text{ kcal mole}^{-1}$  pour la 4 isopropylaniline soit à peu près le double de la détermination précédente. Nous avons donc calculé

	$T(K)$	$T_{1R}(s)$	$\tau_R(s)$	$T_{1\alpha}(s)$	$\tau_G(s) (b)$
2 éthylaniline	303	7,25	$7 \times 10^{-12}$	8,0	$1,6 \times 10^{-12}$
2-6 diéthylaniline	303	4	$1,2 \times 10^{-11}$	4,0	$4,0 \times 10^{-12}$
4 éthylaniline	310	6	$7,8 \times 10^{-12}$	6,7	$2,0 \times 10^{-12}$
	330	7,3	$6,4 \times 10^{-12}$	7,6	$1,4 \times 10^{-12}$
4 isopropylaniline	304	6	$7,8 \times 10^{-12}$	9,3	$5,2 \times 10^{-12}$
	353	13	$3,6 \times 10^{-12}$	19,5	$2,7 \times 10^{-12}$

Tableau 4. Temps de relaxation du <sup>13</sup>C dans les anilines non complexées (a).

- (a) En solution à 30 pour cent v/v dans CDCl<sub>3</sub>.  
 (b) Calculé à partir de la relation (17).

par la méthode INDO la courbe de potentiel de rotation du groupe alkyle autour de la liaison  $C_4-C_\alpha$  en pondérant la contribution des rotamères des groupes méthyles par une distribution de Boltzmann. Le minimum de potentiel correspond bien comme nous l'avons supposé à  $\alpha_C = 0^\circ$ ,  $\alpha_H = \pm 120^\circ$  pour la 4 éthylaniline et à  $\alpha_H = 90^\circ$ ,  $\alpha_C = 30^\circ$  et  $150^\circ$  pour la 4 isopropylaniline. L'écart entre la forme du potentiel donnée par la relation 15 et celle calculée par INDO est cependant beaucoup moins importante pour la 4 éthylaniline que pour la 4 isopropylaniline ce qui va dans le sens de nos résultats expérimentaux (figures 3 a et 3 b). La barrière de potentiel calculée pour le radical cation de la 4 éthylaniline est de  $4,7 \text{ kcal mole}^{-1}$  au lieu de  $2,6 \text{ kcal mole}^{-1}$  pour la molécule neutre, plus proche de la valeur expérimentale de  $1,7 \text{ kcal mole}^{-1}$  comme on peut s'y attendre pour une aussi faible fraction de la densité de spin délocalisée sur le ligand (tableau 2). La figure 3 indique également que le potentiel varie d'une

manière beaucoup plus complexe avec l'angle  $\theta$  pour un groupe éthyle en position 2 qu'en position 4 et qu'il existe un effet stérique important avec le groupe amino.

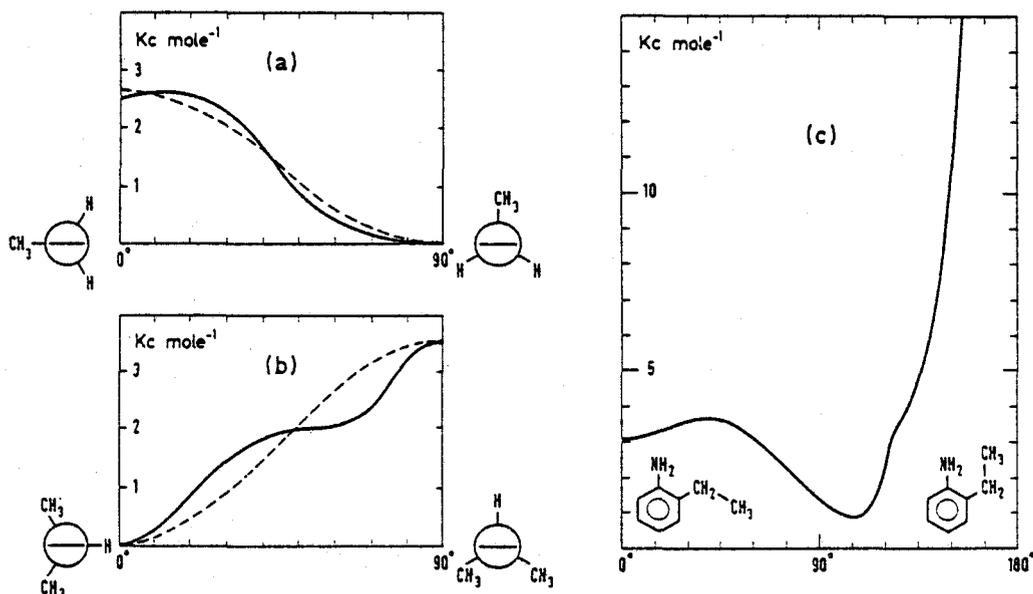


Figure 3. Formes du potentiel  $V(\theta)$  de rotation des groupes alkyles calculées par INDO : 4 éthylaniline (a), 4 isopropylaniline (b), 2 éthylaniline (c). Dans (a) et (b) la position des groupes alkyles est repérée par rapport au plan du cycle et les courbes en pointillés correspondent au potentiel donné par la relation (15).

### 3.2. Echange molécules libres-complexe

Le temps de séjour  $\tau_h$  du ligand dans la sphère de coordination du métal intervient dans la relaxation nucléaire induite par l'ion paramagnétique et sa mesure permet de délimiter pour les différents noyaux le domaine d'échange rapide où la relation (1) est valable.  $\tau_h$  a été déterminé en fonction de la température par des mesures du déplacement de contact des protons, en utilisant la relation [29] :

$$\Delta\omega_{\text{obs}} = \frac{pq\Delta\omega_M}{\tau_h^2[(T_{2M}^{-1} + \tau_h^{-1})^2 + \Delta\omega_M^2]} \quad (19)$$

où  $\Delta\omega_M$  (en radians  $s^{-1}$ ) est le déplacement de contact nucléaire dans le complexe et  $T_{2M}$  le temps de relaxation transversal correspondant.  $\Delta\omega_M$  est mesuré dans le domaine d'échange rapide où l'équation (19) se réduit à :

$$\Delta\omega_{\text{obs}} = pq\Delta\omega_M \quad (20)$$

et extrapolé aux plus basses températures en tenant compte de la loi de Curie.  $\tau_h$  a également été calculé à partir du temps de relaxation  $T_{2M}$  donné par la largeur de raie, conformément à l'équation [29] :

$$T_{2\text{obs}}^{-1} = T_{2L}^{-1}(1 - pq) + pq\tau_h^{-1} \left[ \frac{T_{2M}^{-1}(T_{2M}^{-1} + \tau_h^{-1}) + \Delta\omega_M^2}{(T_{2M}^{-1} + \tau_h^{-1})^2 + \Delta\omega_M^2} \right] \quad (21)$$

où  $T_{2L}$  est le temps de relaxation correspondant à la molécule libre.

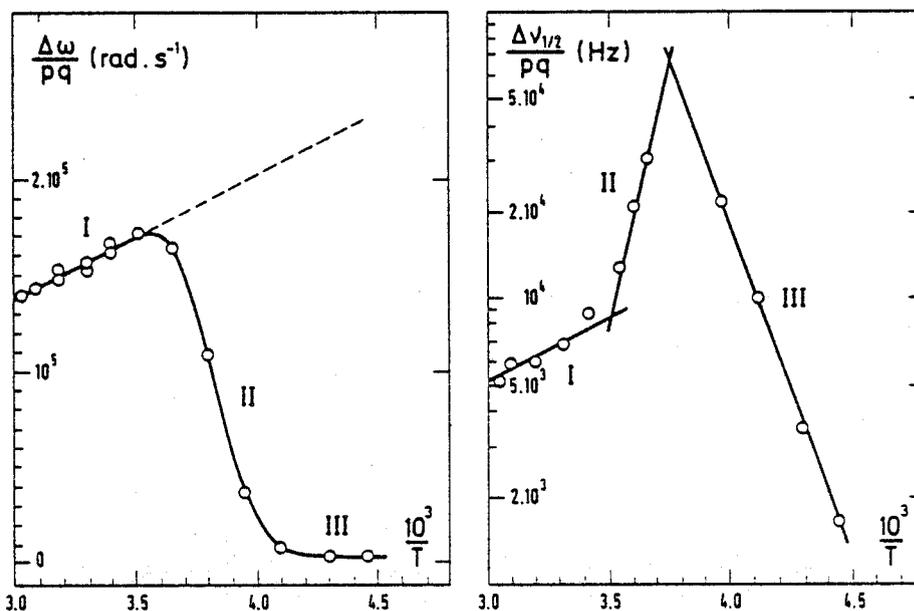


Figure 4. Détermination de la vitesse d'échange dans le complexe 2-6 diéthylaniline-Ni(AA)<sub>2</sub> par la mesure de la largeur de raie et du déplacement de contact des protons du groupe NH<sub>2</sub>.

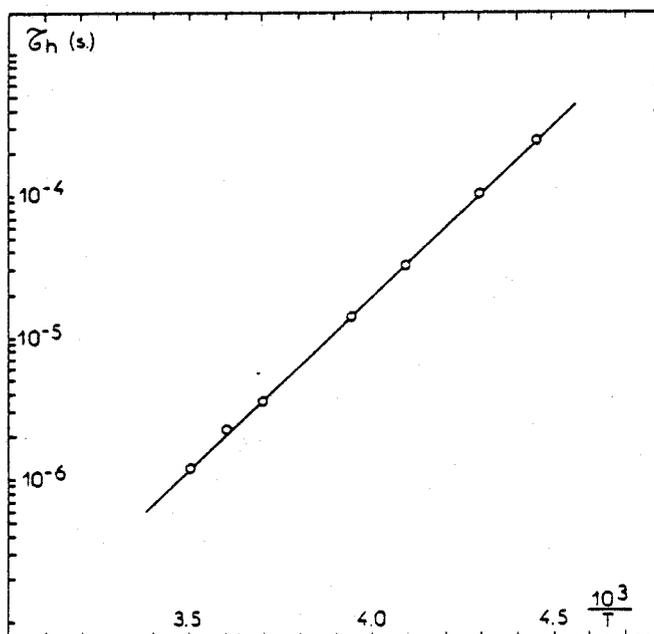


Figure 5. Diagramme d'Arrhenius du temps de séjour de la 2-6 diéthylaniline au contact du nickel.



La plupart de nos mesures ont été effectuées sur les protons du groupe NH<sub>2</sub> pour lesquels le premier terme de la relation (21), donné par l'aniline non complexée, n'est pas négligeable. Ces protons étant susceptibles de s'échanger indépendamment du ligand, nous avons vérifié sur l'exemple de la 2 méthylaniline que l'on obtient la même vitesse d'échange avec les protons du groupe méthyle. Les diagrammes de  $\Delta\omega$  et de  $T_2^{-1}$  en fonction de  $1/T$  mettent clairement en évidence les domaines d'échange rapide (I), intermédiaire (II) et lent (III) (figure 4). La variation de  $\tau_h$  avec la température (figure 5) nous donne les énergies libres et les enthalpies d'activation d'échange (tableau 5).  $\Delta G^\ddagger$  et  $\Delta H^\ddagger$  sont de l'ordre de 8-10 kcal mole<sup>-1</sup> et de 11-13 kcal mole<sup>-1</sup> sans différences significatives entre les différents complexes étudiés, de sorte que  $\tau_h$  est de 10<sup>-6</sup> à 10<sup>-7</sup> s. au voisinage de 300 K et que nos mesures de déplacements de contact se situent dans le domaine d'échange rapide.

	$\Delta H^\ddagger$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\ddagger_{300\text{ K}}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\tau_{h(300\text{ K})}$ /s	Méthode
2 méthylaniline	13,0	9,6	$1,7 \times 10^{-6}$	$T_2$
2-6 diéthylaniline	11,7	8,3	$3 \times 10^{-7}$	$\Delta\omega$
	11,2	8,9		$T_2$
aniline	12,0	9,0	$6 \times 10^{-7}$	$\Delta\omega$

Tableau 5. Paramètres d'activation de l'échange ligand libre-complexe.

### 3.3. Relaxation du carbone 13

Dans le cas où, comme nous le verrons, les temps de relaxation électroniques  $T_{1e}$  et  $T_{2e}$  sont différents, la relaxation nucléaire dans un système paramagnétique est donnée par une forme modifiée des équations de Bloembergen et Morgan [30-32] :

$$T_{1M}^{-1} = \frac{2}{15} D^2 S(S+1) \left[ \frac{3\tau_{c1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{c1}^2} + \frac{7\tau_{c2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{c2}^2} \right] + \frac{2}{3} A^2 S(S+1) \frac{\tau_{e2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{e2}^2} \quad (22 a)$$

$$T_{2M}^{-1} = \frac{1}{15} D^2 S(S+1) \left[ 4\tau_{c1} + \frac{3\tau_{c1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{c1}^2} + \frac{13\tau_{c2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{c2}^2} \right] + \frac{1}{3} A^2 S(S+1) \left[ \tau_{e1} + \frac{\tau_{e2}}{1 + \omega_S^2 \tau_{e2}^2} \right] \quad (22 b)$$

La contribution de la vitesse d'échange  $\tau_h^{-1}$  étant certainement négligeable, les temps de corrélation  $\tau_c$  et  $\tau_e$  sont donnés par les expressions :

$$\left. \begin{aligned} \tau_{c1}^{-1} &\approx T_{1e}^{-1} + \tau_r^{-1}, & \tau_{e1} &\approx T_{1e}, \\ \tau_{c2}^{-1} &\approx T_{2e}^{-1} + \tau_r^{-1}, & \tau_{e2} &\approx T_{2e}. \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

$\tau_r$  étant le temps de corrélation de réorientation du complexe.  $\omega_S$  et  $\omega_I$  sont les fréquences de Larmor du spin électronique et du spin nucléaire (<sup>13</sup>C) respectivement égales à  $4,55 \times 10^{11}$  radians s<sup>-1</sup> et à  $1,58 \times 10^8$  radians s<sup>-1</sup> pour un

champ externe de 23,5 kgauss.  $D$  et  $A$  désignent les couplages hyperfins dipolaires et scalaires exprimés en  $\text{rad. s}^{-1}$ . Le terme  $D^2$  des relations (22) dépend à la fois de la distance  $r_i$  du carbone  $i$  à l'ion métallique et de la densité de spin  $\pi$  qu'il porte† :

$$D_i^2 = \gamma_C^2 g_e^2 \beta_e^2 r_i^{-6} + \frac{b^2}{4} (\rho_{C_i} \pi)^2. \quad (24)$$

$b$  étant la constante de couplage hyperfin dipolaire du  $^{13}\text{C}$  pour  $\rho_{C_i} \pi = 1$  soit  $4,2 \times 10^8 \text{ rad. s}^{-1}$  [33], le facteur  $\frac{1}{4}$  correspond à  $S = 1$ .

En partant des équations (22) nous avons déterminé les domaines de valeurs de  $T_{1e}$  et de  $\tau_r$  compatibles avec nos valeurs expérimentales moyennes  $2 \times 10^{-3} < T_{1M} < 5 \times 10^{-3} \text{ s}$  et  $3 \times 10^{-4} < T_{2M} < 6 \times 10^{-4} \text{ s}$  relatives au carbone 1 des anilines (tableau 6). Les spectres de résonance électronique des complexes alkylanilines—Ni(AA)<sub>2</sub> étant inobservables à température ambiante on peut admettre que leur largeur de raie dépasse 2000 gauss et donc que  $T_{2e}$  est inférieur à  $3 \times 10^{-11} \text{ s}$ . En absence d'encombrement stérique autour de  $\text{NH}_2$ , la distance azote-nickel dans les complexes d'anilines paraît voisine de 2 Å [5, 6]. Selon que l'ion Ni II se situe en moyenne dans le plan du phényle (forme I) ou sur l'axe de l'orbitale du

doublet libre de l'azote avec un angle  $\widehat{\text{C}_1\text{-N-Ni}} = 105^\circ$  correspondant à l'angle  $\phi = 15^\circ$  évalué précédemment (forme II) le terme  $D^2$  relatif au carbone 1 sera égal à  $1,2 \times 10^{13} \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$  ou à  $5,0 \times 10^{13} \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$ . En prenant par ailleurs  $A^2 = 3,0 \times 10^{13} \text{ rad}^2 \text{ s}^{-2}$  ( $a_1^C = -0,28 \text{ gauss}$ ) et  $T_{2e} = 3 \times 10^{-11} \text{ s}$  ou  $T_{2e} = 2 \times 10^{-12} \text{ s}$ , valeur à laquelle la contribution de ce temps est maximale, nous obtenons un réseau de courbes (figure 6) qui nous permettent de délimiter les domaines :  $6 \times 10^{-11} \text{ s} < T_{1e} < 2 \times 10^{-10} \text{ s}$ ,  $2 \times 10^{-11} \text{ s} < \tau_r < 2 \times 10^{-9} \text{ s}$ ,  $1,5 \times 10^{-11} \text{ s} < \tau_{c_1} < 1,8 \times 10^{-10} \text{ s}$  pour la forme I et  $6 \times 10^{-11} \text{ s} < T_{1e} < 2 \times 10^{-10} \text{ s}$ ,  $2 \times 10^{-12} \text{ s} < \tau_r < 1,5 \times 10^{-11} \text{ s}$ ,  $2 \times 10^{-12} \text{ s} < \tau_{c_1} < 1,5 \times 10^{-11} \text{ s}$  pour la forme II. On note que pour la forme II, les valeurs de  $\tau_r$  se situent dans le même domaine que pour une aniline libre (tableau 4) ce qui est assez peu vraisemblable.

La contribution de  $\tau_{c_2}$  et  $\tau_{e_2}$  dans les relations 22 étant très faible, ces équations se réduisent pour  $\tau_{c_1} > 2 \times 10^{-11} \text{ s}$  aux expressions simplifiées [5, 6] :

$$T_{1M}^{-1} = \frac{4}{3} D^2 \tau_{c_1}, \quad (25 a)$$

$$T_{2M}^{-1} = \frac{14}{15} D^2 \tau_{c_1} + \frac{2}{3} A^2 T_{1e}. \quad (25 b)$$

L'élargissement de la résonance du carbone 1 des anilines lors de la complexation nous donne la mesure la plus précise de  $T_{2M}$ , donc de  $T_{1e}$ , que nous avons trouvé égal à  $(2,2 \pm 0,3) \times 10^{-10} \text{ s}$  pour les cinq complexes dont nous avons étudié la relaxation (tableau 6) et probablement très supérieur à  $T_{2e}$ , ce qui justifie l'emploi des équations (22) au lieu des équations de Bloembergen et Morgan [30].

† *Note ajoutée à l'épreuve* : En faisant intervenir l'orientation relative des deux tenseurs dipolaires correspondant à la densité de spin localisée sur le métal et à celle localisée sur un carbone  $i$  on obtient la relation :

$$D_i^2 = (D_{i_1} + D_{i_2})^2 - 3D_{i_1}D_{i_2} \sin^2 \chi$$

avec

$$D_{i_1} = \gamma_C g_e \beta_e r_i^{-3}, \quad D_{i_2} = \frac{b}{2} \rho_{C_i} \pi,$$

$\chi$  étant l'angle entre leurs axes de symétrie. L'emploi de cette relation à la place de la relation 24 ne modifie pas essentiellement nos résultats.



		C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>α</sub>	C <sub>β</sub>	d <sub>N-Ni</sub> (Å) forme II	d <sub>N-Ni</sub> (Å) forme I	d <sub>N-Ni</sub> (Å) forme I	$\bar{\tau}_{C_1}(s)$	T <sub>1c</sub> (s)	
								(a)	(b)	(c)	(d)		
Aniline	T <sub>1M</sub> <sup>-1</sup> /s <sup>-1</sup>	420	98	64	70			2,7	2,3	2,2	4,1 × 10 <sup>-11</sup>	1,7 × 10 <sup>-10</sup>	
	T <sub>2M</sub> <sup>-1</sup> /s <sup>-1</sup>	2680	1740										
2 méthyl aniline	T <sub>1M</sub> <sup>-1</sup> /s <sup>-1</sup>	260	62	42	38	44		3,0	2,6	2,4	3,4 × 10 <sup>-11</sup>	2,4 × 10 <sup>-10</sup>	
	T <sub>2M</sub> <sup>-1</sup> /s <sup>-1</sup>	2340	1530										
2 éthyl aniline	T <sub>1M</sub> <sup>-1</sup> /s <sup>-1</sup>	200	54	42	41	45	17	3,5	2,8	2,8	4,1 × 10 <sup>-11</sup>	2,6 × 10 <sup>-10</sup>	
	T <sub>2M</sub> <sup>-1</sup> /s <sup>-1</sup>	2825	1185										
2-6 diéthyl aniline	T <sub>1M</sub> <sup>-1</sup> /s <sup>-1</sup>	138	25	18	16	24	10	3,3	3,0	3,0	4,0 × 10 <sup>-11</sup>	2,2 × 10 <sup>-10</sup>	
	T <sub>2M</sub> <sup>-1</sup> /s <sup>-1</sup>	1090	660										
4 éthyl aniline	T <sub>1M</sub> <sup>-1</sup> /s <sup>-1</sup>	625	149	91	83	16	20	2,6	2,0	2,0	6,7 × 10 <sup>-11</sup>	2,1 × 10 <sup>-10</sup>	
	T <sub>2M</sub> <sup>-1</sup> /s <sup>-1</sup>	3700	2000										

(a) et (b) : calcul effectué à partir du T<sub>1M</sub><sup>-1</sup> de C<sub>1</sub>, (c) distance donnée par (Δτ<sub>C<sub>1</sub></sub>/τ̄<sub>C<sub>1</sub></sub>)<sub>min.</sub>, (d) τ<sub>C<sub>1</sub></sub> relatif à la forme I.

Tableau 6. Temps de relaxation de <sup>13</sup>C dans les complexes anilines-Ni II.

C. Chachaty *et al.*

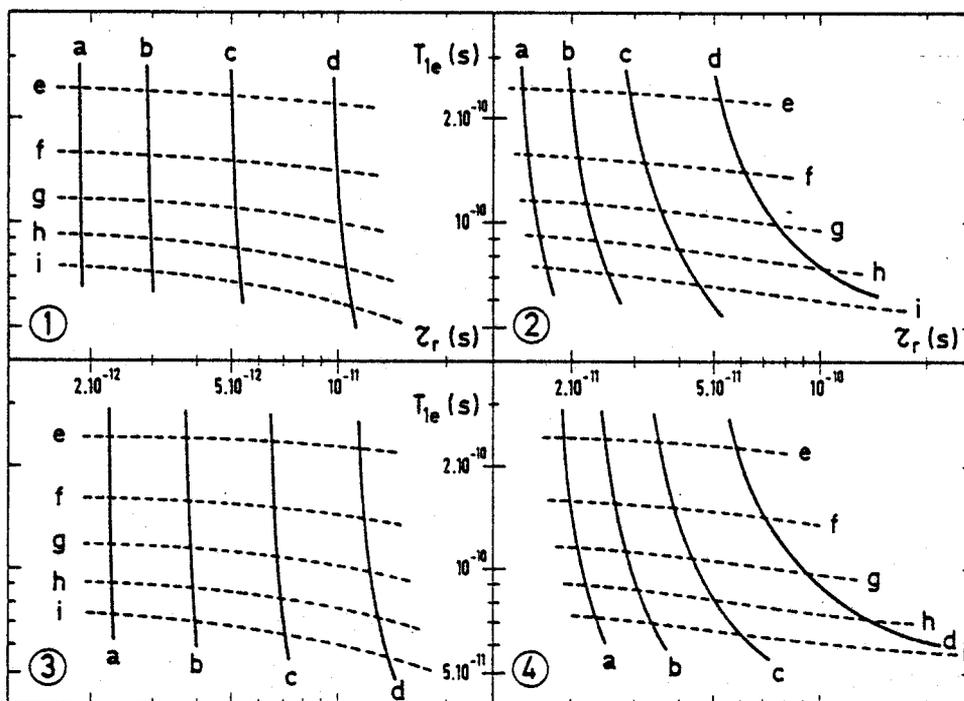


Figure 6. Domaines de compatibilité de  $\tau_r$  et  $T_{1e}$  avec les valeurs expérimentales de  $T_{1M}$  et  $T_{2M}$  relatives au carbone 1 des anilines. Les diagrammes 1 et 3 sont relatifs à la forme II, 2 et 4 à la forme I. 1 et 2 ont été calculés avec  $T_{2e} = 5 \times 10^{-12}$  s, 3 et 4 avec  $T_{2e} = 3 \times 10^{-11}$  s. Dans chaque diagramme  $T_{1M} = 5 \times 10^{-3}$  s (a),  $4 \times 10^{-3}$  s (b),  $3 \times 10^{-3}$  s (c),  $2 \times 10^{-3}$  s (d),  $T_{2M} = 2 \times 10^{-4}$  s (e),  $3 \times 10^{-4}$  s (f),  $4 \times 10^{-4}$  s (g),  $5 \times 10^{-4}$  s (h).

Le temps de corrélation  $\tau_r$  a été calculé en assimilant le complexe supposé rigide à un ellipsoïde de grand axe 6 Å ( $d(\text{Ni}-\text{C}_4)$ ) et de petit axe 4 Å ( $d(\text{Ni}-\text{CH}_3$  de l'acétylacétone)). Pour un ellipsoïde de révolution  $\tau_r$  (34) est proche de celui d'une sphère de même volume  $V$  donné par la relation de Stokes :

$$\tau_r = \frac{V\eta}{kT} \quad (26)$$

et l'on obtient pour une viscosité  $\eta$  de 1 cP à 300 K  $\tau_r = 9,7 \times 10^{-11}$  s. Cette valeur a été confirmée par des mesures de largeur de raies de résonance électronique effectuées sur le complexe  $\text{Cu}(\text{AA})_2(\text{aniline})_2$  supposé de mêmes dimensions que le complexe analogue de nickel, dont on n'a pu observer le spectre de RPE.  $\tau_r$  est lié au temps de relaxation électronique  $T_{2m}$  mesuré à partir de la largeur de raie correspondant au nombre quantique nucléaire  $m$ , par la relation [35]

$$T_{2m}^{-1} = \tau_r \left[ \frac{1}{30} (3I(I+1) + 5m^2) (A_{\parallel} - A_{\perp})^2 + \frac{4}{15} (\Delta\gamma H_0)^2 - \frac{1}{15} (A_{\parallel} - A_{\perp}) \Delta\gamma H_0 m \right] \quad (27)$$

pour  $I = \frac{3}{2}$  la largeur de raie moyenne du spectre RPE du complexe nous donne :

$$\langle T_{2m}^{-1} \rangle = \tau_r [0,437 (A_{\parallel} - A_{\perp})^2 + 0,089 \Delta\gamma^2 H_0^2]. \quad (28)$$

$A_{\parallel}$  et  $A_{\perp}$  sont les valeurs principales du tenseur de couplage hyperfin du cuivre,  $\Delta\gamma = \beta\hbar^{-1}(g_{\parallel} - g_{\perp})$  représente l'anisotropie de  $g$  du complexe et  $H_0$  le champ magnétique correspondant à la résonance de l'électron libre. Le spectre RPE du complexe aniline-Ni(AA)<sub>2</sub> dans le chloroforme vitreux à 77 K nous donne :

$$A_{\parallel} - A_{\perp} = -2,44 \times 10^9 \text{ rad. s}^{-1} \quad \text{et} \quad \Delta\gamma H_0 = 6,6 \times 10^9 \text{ rad. s}^{-1}$$

d'où l'on déduit  $\tau_i = 1,06 \times 10^{-10}$  s dans ce même solvant à 300 K et pour  $\eta = 1$  cP en bon accord avec l'évaluation donnée par la formule de Stokes.

En supposant le complexe aniline-Ni II rigide, le temps de corrélation  $\tau_{c1}$  serait donc de  $7 \times 10^{-11}$  s et l'on peut faire une première évaluation de la distance ligand métal à partir du temps de relaxation  $T_{1M}$  du carbone 1 qui en dépend d'une manière prépondérante (tableau 6). Pour la forme I ce simple calcul nous donne pour les cinq anilines étudiées des distances azote-nickel échelonnées entre 2 et 3 Å selon l'encombrement stérique au voisinage du groupe amino, et pour la forme II des distances beaucoup moins vraisemblables, la plupart supérieures à 3 Å. Dans le cas d'un mouvement de réorientation isotrope du complexe, les carbones du groupe phényle et le carbone  $\alpha$  d'un groupe alkyle ont le même  $\tau_{c1}$  et l'on peut déterminer avec plus de précision la distance  $x = d(\text{N-Ni})$  en cherchant l'écart minimum  $\Delta\tau_{c1}/\bar{\tau}_{c1}$  exprimé en fonction de  $x$  pour différentes valeurs de l'angle  $\psi$  entre l'axe azote-ion métallique et le plan perpendiculaire à C<sub>1</sub>-N (tableau 6).  $\bar{\tau}_{c1}$  est la moyenne des valeurs expérimentales obtenues pour ces différentes carbones. La figure 7 indique sur

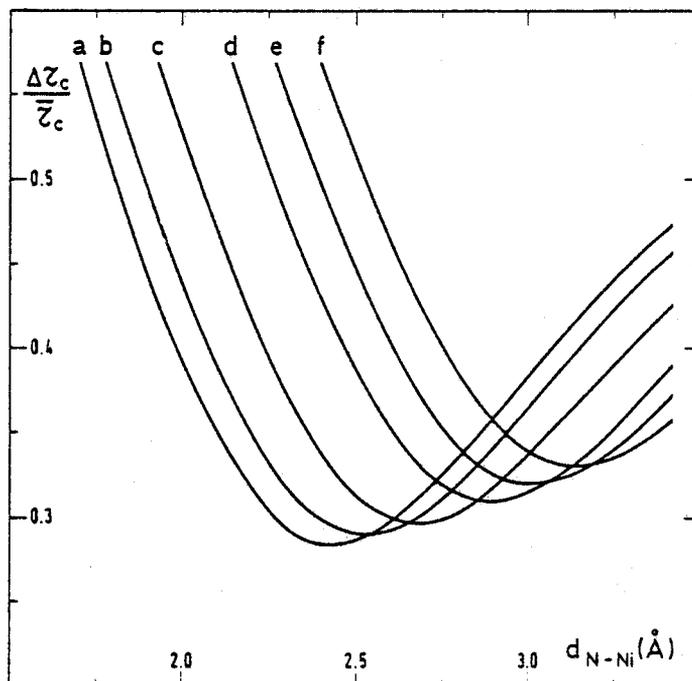


Figure 7. Détermination pour la 2 méthylaniline de la distance N-Ni la plus probable pour différentes valeurs de l'angle  $\psi$  : 90° (a), 60° (b), 45° (c), 30° (d), 15° (e), 10° (f).

l'exemple du complexe de la 2 méthylaniline que le  $\Delta\tau_{e_i}/\bar{\tau}_{e_i}$  minimum est obtenu pour  $\psi=90^\circ$ . Ce résultat paraît général pour toutes les anilines et alkyilanilines que nous avons étudiées et confirme que la forme I est la plus probable si l'on s'en tient aux résultats de la relaxation.

Molin *et al.* [36] ont examiné l'influence de la distance azote nickel sur le carré des intégrales de recouvrement entre les orbitales du nickel et l'orbitale  $sp^3$  de l'azote auxquelles est proportionnelle la densité de spin  $\rho_N$ . Dans l'intervalle de 1,8 à 2,6 Å  $S^2(\text{Ni } 4p\text{-N } sp^3)$  et  $S^2(\text{Ni } 4s\text{-N } sp^3)$  diminuent d'un facteur deux alors que  $S^2(\text{Ni } 3d\text{-N } sp^3)$  décroît d'un facteur dix. La variation de la densité de spin portée par le ligand avec la distance N-Ni (figure 8, tableaux 2 et 6) suggère une contribution importante des orbitales 4s et 4p du nickel à la liaison avec les anilines en position axiale dans le complexe. On remarque également que le rapport de la constante de couplage de l'azote à celle des autres noyaux est pratiquement indépendante de la distance ligand-métal. Cela confirme l'absence d'une contribution appréciable de l'effet de pseudocontact dû à la proximité du nickel, au déplacement paramagnétique de l'azote.

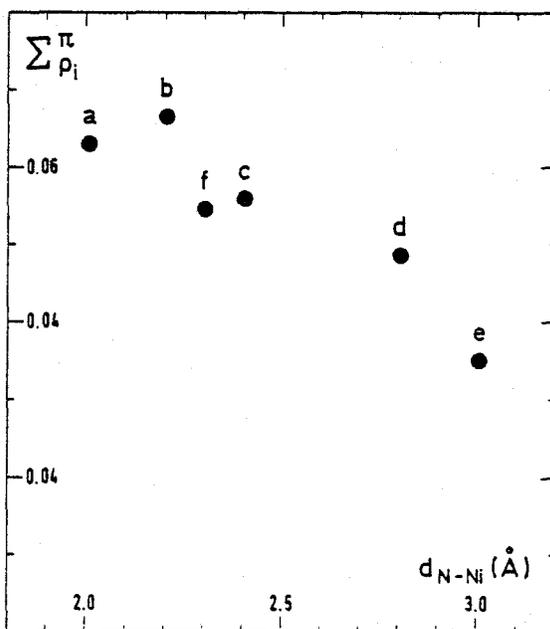


Figure 8. Effet de la distance N-Ni sur la densité de spin  $\pi$  portée par les ligands : (a) 4 éthyilaniline, (b) aniline, (c) 2 méthylaniline, (d) 2 éthyilaniline, (e) 2-6 diéthyilaniline, (f) 2 fluoraniline (référence [5]).

Connaissant la distance des carbones à l'ion métallique pour la forme I (nickel dans la plan du phényle) nous avons évalué, pour chaque aniline,  $\tau_{e_i}$  à partir de la relation (25 a). La valeur moyenne de  $\tau_{e_i}$  est de  $(4 \pm 1) \times 10^{-11}$  s à 300 K ce qui pour  $T_{1e} \simeq 2 \times 10^{-10}$  s nous donne un temps de corrélation effectif de réorientation  $(\tau_r)_{eff} = 5 \times 10^{-11}$  s au lieu de  $\tau_r \simeq 10^{-10}$  s calculé pour un complexe rigide. Ce désaccord résulte soit d'une erreur d'évaluation de  $T_{1e}$ , soit d'une contribution de la mobilité du ligand dans la sphère de coordination du nickel.



Pour préciser ce point nous avons mesuré le temps de relaxation  $T_{1M}$  des carbones en fonction de la viscosité du milieu.  $\tau_r$  est proportionnel à cette viscosité, il en est de même pour  $T_{1e}$  donné par l'expression [37] :

$$T_{1e}^{-1} = \frac{\Delta^2 \tau_r}{10} \left[ \frac{2}{1 + \omega_s^2 \tau_r^2} + \frac{8}{1 + 4\omega_s^2 \tau_r^2} \right] \quad (29)$$

dans laquelle  $\Delta$  est le paramètre d'écart en champ nul évalué à  $0,65 \text{ cm}^{-1}$  pour une valeur de  $\tau_r$  vraisemblablement de l'ordre de  $5 \times 10^{-12} \text{ s}$  (voir par exemple référence [38]),  $\tau_r$  étant le temps de corrélation caractéristique des collisions entre le complexe et les molécules environnantes, proportionnel à la viscosité du milieu. L'effet de viscosité sur  $T_{1M}$  a été mesuré sur une solution du complexe  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  (aniline)<sub>2</sub> dans le chloroforme additionné de quantités croissantes de polystyrène. L'extrapolation à viscosité infinie du  $T_{1M}$  des carbones correspond à une diminution de 30 pour cent de  $\tau_{c1}^{-1}$  par rapport à sa valeur initiale mesurée à 300 K pour  $\eta = 1 \text{ cP}$ . On en déduit un temps de corrélation effectif  $\tau_{\text{int}} = 6 \times 10^{-11} \text{ s}$  pour les mouvements intramoléculaires de l'aniline dans le complexe.  $\tau_{c1}$  recalculé à partir de  $\tau_r$ ,  $\tau_{\text{int}}$  et  $T_{1e}$  est égal à  $3 \times 10^{-11} \text{ s}$  en assez bon accord avec la valeur donnée par l'équation (25 a). Le temps de corrélation  $\tau_{c1}$  d'un carbone  $\beta$  peut être différent de celui du carbone  $\alpha$  ou des carbones du phényle, du fait de la rotation du groupe alkyle, de sorte que le temps de relaxation  $(T_{1M})_\beta$  ne permet pas à lui seul d'évaluer la distance  $\text{Ni}-\text{C}_\beta$ . Pour les groupes alkyles en positions 3 ou 4,  $\text{C}_\beta$  est de toute façon trop éloigné du nickel pour qu'une telle mesure soit valable. Par contre la relaxation du carbone  $\beta$  d'un groupe alkyle en 2 permet de faire la discrimination entre les deux positions moyennes déduites du couplage hyperfin (relation (14)). Pour le complexe de la 2 éthylaniline par exemple,  $d(\text{N}-\text{Ni}) = 2,8 \text{ \AA}$ ,  $\langle \cos^2 \theta \rangle = 0,588$  et  $\theta = \pm 40^\circ$  avec  $d^+(\text{C}_\beta-\text{Ni}) = 4,1 \text{ \AA}$  et  $d^-(\text{C}_\beta-\text{Ni}) = 5,9 \text{ \AA}$ . A ces deux distances correspondraient les temps de corrélation  $\tau_{c1}^+ = 5,5 \times 10^{-12} \text{ s}$  et  $\tau_{c1}^- = 4,9 \times 10^{-11} \text{ s}$ . La valeur de  $\tau_{c1}^+$  implique une rotation du groupe alkyle aussi rapide que dans le molécule libre ( $\tau_c \approx 2 \times 10^{-12} \text{ s}$ ) alors que  $\tau_{c1}^-$  est équivalent au temps de corrélation des carbones du phényle et indique une rotation empêchée du groupe éthyle ce qui est beaucoup plus vraisemblable étant donné la proximité du groupe amino et de l'ion métallique. Le complexe de la 2-6 diéthylaniline donne un résultat analogue avec  $d(\text{N}-\text{Ni}) = 3 \text{ \AA}$ ,  $\theta = \pm 48^\circ,5$ ,  $d^+(\text{C}_\beta-\text{Ni}) = 4,08 \text{ \AA}$ ,  $d^-(\text{C}_\beta-\text{Ni}) = 6,2 \text{ \AA}$ ,  $\tau_{c1}^+ = 3 \times 10^{-12} \text{ s}$  et  $\tau_{c1}^- = 4 \times 10^{-11} \text{ s}$ . Il apparaît donc que le rotamère le plus probable d'un groupe éthyle en position 2 est celui où le carbone  $\beta$  est le plus éloigné du nickel.

L'analyse de la relaxation du carbone 13 dans les complexes des anilines avec  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  donne deux informations qui méritent d'être examinées plus particulièrement : la position moyenne des anilines dans le complexe serait telle que le nickel se situe dans le plan du phényle ce qui paraît à première vue incompatible avec un recouvrement  $\sigma$  entre l'orbitale du doublet libre de l'azote et les orbitales du nickel, d'autre part le temps de corrélation effectif de réorientation donné par la relaxation de  $^{13}\text{C}$  est notablement plus court que le  $\tau_r$  déterminé pour un complexe rigide. Il nous a donc paru utile de comparer ces données expérimentales à celles d'un complexe analogue ne présentant pas lui non plus d'effet pseudocontact. A cet effet nous avons étudié dans les mêmes conditions la relaxation de  $^{13}\text{C}$  dans le complexe de  $\text{Gd}(\text{DPM})_3$  avec l'aniline, la 2 éthylaniline et la 2-6 diméthylaniline. Les temps de relaxation électroniques  $T_{1e}$  et  $T_{2e}$  des

	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_a$	$\tau_{e_1}$
Aniline	$a^C(\text{gauss})$	$7,9 \times 10^{-3}$	$-3,6 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$	$-1,2 \times 10^{-3}$	$(3,6 \pm 0,5) \times 10^{-10} \text{ s}$
	$\rho C^\dagger$	$5,5 \times 10^{-4}$	$-4,1 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	
	$T_{1M}^{-1}/s^{-1}$	1860	540	190	140	
	$T_{2M}^{-1}/s^{-1}$	4310	1810			
2 éthyl aniline	$a^C(\text{gauss})$	$4,7 \times 10^{-3}$	$-2,0 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	$-1,2 \times 10^{-3}$	$(3,5 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ s}$
	$\rho C^\dagger$	$3,6 \times 10^{-4}$	$-2,9 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$	$-2,8 \times 10^{-4}$	
	$T_{1M}^{-1}/s^{-1}$	1290	380	94	80	
	$T_{2M}^{-1}/s^{-1}$	2410	980			
2-6 diméthyl aniline	$a^C(\text{gauss})$	$2,9 \times 10^{-3}$	$-1,7 \times 10^{-3}$	$1,2 \times 10^{-3}$	$-1,1 \times 10^{-3}$	$(3,5 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ s}$
	$\rho C^\dagger$	$3,4 \times 10^{-4}$	$-2,2 \times 10^{-4}$	$9,1 \times 10^{-5}$	$-2,2 \times 10^{-5}$	
	$T_{1M}^{-1}/s^{-1}$	1730	490	97	83	
					470	

† Les densités de spin ont un signe opposé à celles des complexes homologues du nickel.  
 Tableau 7. Constantes de couplage hyperfin et relaxation de  $^{13}\text{C}$  dans les complexes anilines—Gd III.



complexes de Gd III étant généralement plus longs que ceux de Ni II (voir par exemple référence [2], chapitre 9), les temps de corrélation  $\tau_{c_1}$  et  $\tau_{c_2}$  seront dominés par  $\tau_r$  ou  $\tau_{int}$  et les termes en  $\omega_s^2 \tau^2$  des équations (22), très supérieurs à 1 de sorte qu'elles se réduiront pour  $S=7/2$  à :

$$T_{1M}^{-1} = 6,3 D^2 \tau_{c_1} \quad (30 a)$$

$$T_{2M}^{-1} = 7,35 D^2 \tau_{c_1} + 5,25 A^2 T_{1e}. \quad (30 b)$$

On a tenu compte dans la mesure de  $T_{1M}^{-1}$  et  $T_{2M}^{-1}$  d'un terme correctif de  $100 \text{ s}^{-1}$  correspondant à la relaxation de  $^{13}\text{C}$  hors de la sphère de coordination de Gd III. Ce terme a été évalué à partir de la relaxation du chloroforme et du tétraméthylsilane dont les masses sont du même ordre de grandeur que celles des anilines étudiées. La mesure la plus précise de  $T_{1e}$  à partir de  $T_{2M}$  (relation (30)) est donnée comme pour les complexes de Ni II par le carbone 1 et l'on trouve  $T_{1e} \sim 2 \times 10^{-8} \text{ s}$ .

Le déplacement de contact des protons est difficilement mesurable en raison du très fort élargissement des raies. La répartition de la densité de spin  $\pi$  dans le groupe phényle a donc été déterminée d'après le rapport entre les constantes de couplage du  $^{13}\text{C}$  dans le complexe de Gd III et celles du complexe homologue de Ni II. Cette densité de spin est en moyenne dix fois inférieure à celle observée pour les complexes de nickel de sorte que sa contribution au terme dipolaire  $D^2$  est négligeable devant le terme en  $r^{-6}$  (relation 24). La distance ligand-Gd III peut donc être déduite simplement du rapport :

$$\frac{r_i^2}{r_j^2} = \left( \frac{T_{1M_i}}{T_{1M_j}} \right)^{1/3} \quad (31)$$

où  $r_i$  et  $r_j$  désignent les distances des carbones  $i$  et  $j$  du phényle ou d'un carbone  $\alpha$  à l'ion Gd III, exprimées en fonction de la distance  $x = d(\text{Gd III-N})$  et de l'angle  $\psi$  défini plus haut.  $x$  est donné par le minimum de l'écart  $\Delta x/\bar{x}$  obtenu par la relaxation des différents carbones en faisant varier l'angle  $\psi$  entre  $0^\circ$  et  $90^\circ$  (figure 9). Les trois anilines dont nous avons étudié la relaxation induite

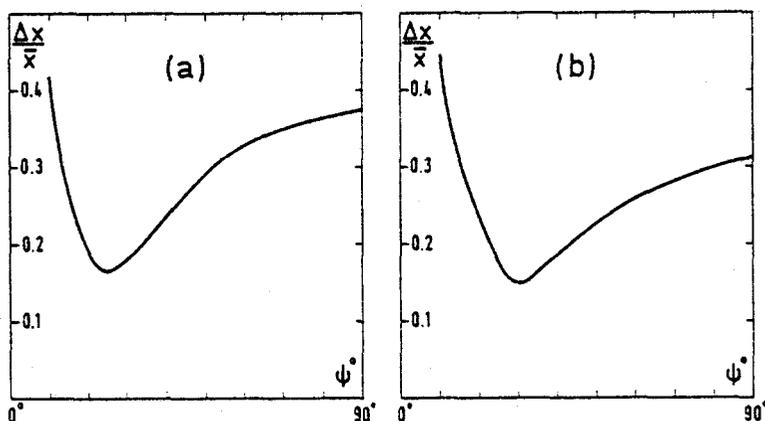
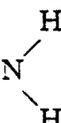


Figure 9. Détermination de la distance N-Gd III et de l'angle  $\psi$  les plus probables pour le complexe  $\text{Gd}(\text{DPM})_3-2$  éthylaniline (a) et  $\text{Gd}(\text{DPM})_3-2-6$  diméthylaniline (b).  $\psi$  est l'angle de l'axe N-Gd avec le plan perpendiculaire à l'axe  $\text{C}_1\text{-N}$ .

par Gd III donnent des résultats voisins dont nous ne considérerons que la moyenne :  $x = 2,75 \pm 0,15 \text{ \AA}$ ,  $\psi = 20^\circ \pm 10^\circ$  et  $\tau_{c1} = (3,5 \pm 0,5) \times 10^{-11} \text{ s}$ . L'ion Gd III paraît donc situé approximativement selon l'axe de l'orbitale du doublet libre de l'azote, on note d'autre part que pour  $\tau_r = 2 \times 10^{-10} \text{ s}$  évalué d'après les dimensions vraisemblables du complexe,  $T_{1e} = 2 \times 10^{-8} \text{ s}$ , on obtient un temps de corrélation intramoléculaire  $\tau_{int} = 4 \times 10^{-11} \text{ s}$ , pratiquement le même que celui mesuré pour les complexes avec l'acétylacétonate de nickel et qui semblerait donc caractéristique du mouvement des anilines dans la sphère de coordination de Gd III ou Ni II.

#### 4. CONCLUSION

Nous avons envisagé dans des articles précédents [5, 6] l'inversion du

fragment pyramidal  $C_1-N$   pour expliquer la position apparente de Ni II

par rapport aux anilines qui lui sont liées. Cette hypothèse semble peu vraisemblable si l'on considère les résultats obtenus avec  $Gd(DPM)_3$  qui suggèreraient plutôt un effet de la répartition spatiale de la densité de spin électronique au voisinage de l'ion métallique. Il ne semble pas non plus que le mouvement intramoléculaire caractérisé par  $\tau_{int}$  se limite à une rotation des anilines autour de l'axe  $\Delta$  azote-métal qui aurait pour effet de réduire d'un facteur  $[(3 \cos^2 \alpha - 1)/2]^2$  le terme dipolaire  $D^2$  [39],  $\alpha$  étant l'angle entre l'axe du tenseur dipolaire de chaque carbone et l'axe  $\Delta$ . Il en résulterait une répartition des  $T_{1M}$  et  $T_{2M}$  très différente de celle que l'on observe. Il est possible qu'il s'agisse en fait de la composition de plusieurs mouvements tels que par exemple la libration du ligand autour de l'axe  $\Delta$  et la rotation du phényle autour de la liaison CN, ce dernier ayant pour effet de réduire considérablement la délocalisation de la densité de spin située sur le groupe phényle [5, 6].

#### REFERENCES

- [1] LA MAR, G. N., HORROCKS, W. D. W., et HOLM, R. H., 1973, *NMR of Paramagnetic Molecules* (Academic Press).
- [2] DWEK, R. A., 1973, *Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry* (Clarendon Press).
- [3] YONEZAWA, T., MORISHIMA, I., AKANA, Y., et FUKUTA, Z., 1970, *Bull. chem. Soc. Japan*, **43**, 379.
- [4] MORISHIMA, I., YONEZAWA, T., et GOTO, K., 1970, *J. Am. chem. Soc.*, **92**, 6651.
- [5] CHACHATY, C., FORCHIONI, A., et VIRLET, J., 1975, *Can. J. Chem.*, **53**, 648.
- [6] CHACHATY, C., FORCHIONI, A., VIRLET, J., et RONFARD HARET, J. C., 1974, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 436.
- [7] BLOEMBERGEN, N., 1957, *J. chem. Phys.*, **27**, 595.
- [8] MCCONNELL, H. M., 1956, *J. chem. Phys.*, **24**, 764.
- [9] KARPLUS, M., et FRAENKEL, G. K., 1961, *J. chem. Phys.*, **35**, 1312.
- [10] LA MAR, G. N., 1971, *Inorg. Chem.*, **10**, 2633.
- [11] POUPKO, R., LOEWENSTEIN A., et SILVER, B. L., 1971, *J. Am. chem. Soc.*, **93**, 580.
- [12] POPLÉ, J. A., BEVERIDGE, D. L., et DOBOSH, P. A., 1968, *J. Am. chem. Soc.*, **90**, 4201.
- [13] LISTER, D. G., et TYLER, J. K., 1966, *Chem. Commun.*, p. 152.
- [14] AMBROSETTI, R., COLLIGIANI, A., GRIGOLINI, P., et SALVETTI, F., 1974, *J. chem. Phys.*, **60**, 459.
- [15] KURLAND, R. J., et MCGARVEY, B. R., 1970, *J. magn. Reson.*, **2**, 286.

- [16] SAGDEEV, R. Z., MOLIN, YU. N., DVORNIKOV, E. V., GRIGORIEV, V. A., et LUZINA, T. A., 1971, *Zh. Strukt. Khim.*, 12, 245.
- [17] FESSENDEN, R. W., 1967, *J. phys. Chem.*, 71, 74.
- [18] RUSSELL, G. A., LAWSON, D. F., MALKUS, A. L., et WHITTLE, P. R., 1971, *J. chem. Phys.*, 54, 2164.
- [19] SAGDEEV, R. Z., et MOLIN, YU. N., 1970, *Chem. Phys. Lett.*, 5, 471.
- [20] HELLER, C., et MCCONNELL, H. M., 1960, *J. chem. Phys.*, 32, 1575.
- [21] RASSAT, A., et LEMAIRE, H., 1964, *J. Chim. phys.*, 61, 1573.
- [22] LAROFF, G. P., et FESSENDEN, R. W., 1971, *J. chem. Phys.*, 55, 5000.
- [23] HATCH, G. F., et KREILICK, R., 1971, *Chem. Phys. Lett.*, 10, 490 ; 1972, *J. chem. Phys.*, 57, 3696.
- [24] NEELEY, J. W., HATCH, F., et KREILICK, R. W., 1974, *J. Am. chem. Soc.*, 96, 652.
- [25] STOCK, L. M., et WASILIEWSKI, M. R., 1974, *J. Am. chem. Soc.*, 96, 583.
- [26] ELLINGER, Y., SUBRA, R., LEVY, B., MILLIE, P., et BERTHIER, G., 1975, *J. chem. Phys.*, 62, 10.
- [27] KRUSIC, P. J., MEAKIN, P., et JESSON, J. P., 1971, *J. phys. Chem.*, 75, 3438.
- [28] DODDRELL, D., GLUSHKO, V., et ALLERHAND, A., 1972, *J. chem. Phys.*, 56, 3683.
- [29] SWIFT, T. J., et CONNICK, R. E., 1962, *J. chem. Phys.*, 37, 307.
- [30] BLOEMBERGEN, N., et MORGAN, L. O., 1961, *J. chem. Phys.*, 34, 842.
- [31] CONNICK, R. E., et FIAT, D., 1966, *J. chem. Phys.*, 44, 4103.
- [32] REUBEN, J., REED, G. H., et COHN, M., 1970, *J. chem. Phys.*, 52, 161.
- [33] BARFIELD, M., 1970, *J. chem. Phys.*, 53, 3836.
- [34] PERRIN, F., 1934, *J. Phys. Rad.*, 7, 497.
- [35] KIVELSON, D., 1960, *J. chem. Phys.*, 33, 1094.
- [36] BERUS, E. I., SCHASTNEV, P. V., BARKASH, V. A. et MOLIN, YU. N., 1973, *Zh. Strukt. Khim.*, 14, 34.
- [37] MCLACHLAN, A. D., 1964, *Proc. R. Soc. A*, 280, 271.
- [38] BOUBEL, J. C., et DELPUECH, J. J., 1974, *Molec. Phys.*, 27, 113.
- [39] DWEK, R. A., 1972, *Adv. Molec. Rel. Proc.*, 4, 1.

### REACTUALISATION DES RESULTATS.

Dans cette publication, le traitement des résultats concernant la relaxation longitudinale des carbones dans le cas des complexes avec  $\text{Ni}(\text{AA})_2$  avait conduit à des structures en contradiction avec la réalité. Le désaccord avait alors été attribué à un effet dû à la répartition spatiale de la densité de spin portée par l'ion métallique. Cette conclusion doit au vu des résultats du chapitre III être reconsidérée.

Les différences entre les chapitres III et IV portent essentiellement sur deux points :

1°) L'utilisation d'une densité de spin "effective" portée par l'ion métallique égale à 80% de la densité de spin totale.

2°) La prise en considération des résultats du calcul I.N.D.O. effectué sur un "modèle" (radical cation de la pyridine-N-oxyde).

Dans le cas de l'aniline, le modèle le plus évident semble être de même le radical cation, et là, on constate tout de suite une première ambiguïté : dans le complexe, l'azote de l'aniline est hybridé  $\text{sp}^3$  [1] tandis que dans le radical-cation l'azote est hybridé  $\text{sp}^2$  [2]. Les calculs I.N.D.O. effectués pour ces deux géométries (Tableaux IV.8 et IV.9) ne concordent pas notamment au niveau de la densité de spin portée par  $\text{C}_1$ . De plus, les constantes de proportionnalité  $Q_{\text{CH}}^{\text{H}}$  entre les densités de spin  $\rho_{\text{C}}^{\pi}$  et les constantes de couplage des protons passent pour les positions ortho méta et para de -25 gauss, -19 gauss et -23 gauss à -22 gauss, -21 gauss et -22 gauss respectivement lorsque l'hybridation de l'azote passe de  $\text{sp}^2$  à  $\text{sp}^3$  (figure IV.10). Enfin on constate sur le tableau IV.9 que la concordance entre le calcul I.N.D.O. et les valeurs expérimentales n'est pas aussi bonne qu'on aurait pu l'espérer. Un autre modèle est le radical benzyle qui présente l'avantage de ne pas faire intervenir la délocalisation d'une charge

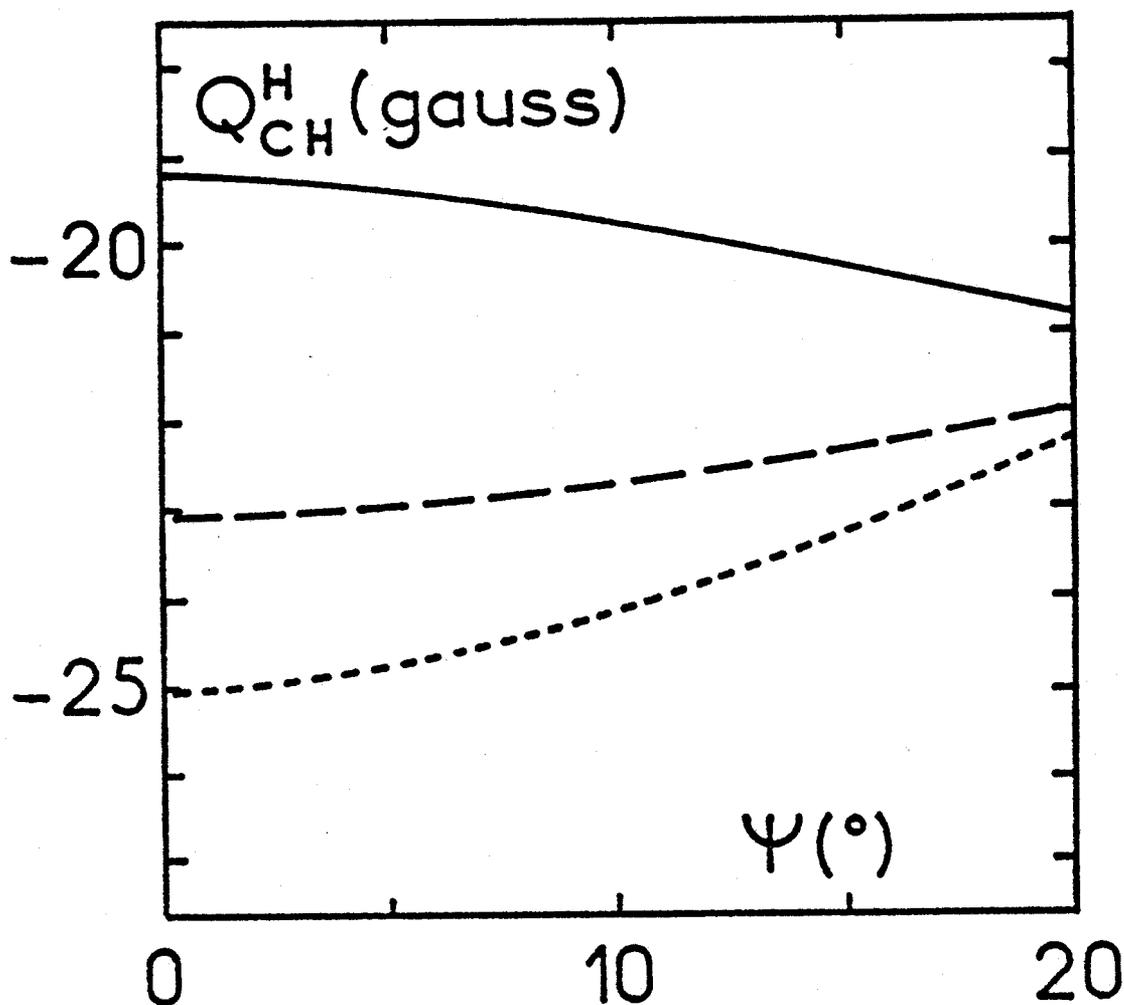


Figure IV.10 - Variations des paramètres d'interaction  $\sigma-\pi$   $Q_{CH}^H$  en fonction du degré d'hybridation de l'azote pour le radical cation de l'aniline calculé suivant la méthode I.N.D.O.

L'angle  $\psi$  est l'angle fait par l'axe de l'orbitale  $2p_z$  centrée sur l'azote avec la perpendiculaire au plan du cycle aromatique.



Tableau IV.8

Radical cation de l'aniline, azote hybridé  $sp^3$

- Densités de spin

	N	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
N	0,569	-0,257			
C <sub>1</sub>	-0,257	0,029	0,125		
C <sub>2</sub>		0,125	0,167	-0,054	
C <sub>3</sub>			-0,054	-0,086	0,053
C <sub>4</sub>				0,053	0,240

- Intégrales de recouvrement S

$$S_{NC_1} = 0,18$$

$$\overline{S_{CC}} = 0,25$$

- Constantes de couplage (en gauss).

	N	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	
N	24,5	-3,32	6,40	-5,21	9,58	C
H	-0,52		-3,73	1,78	-5,21	H



Tableau IV.9

Radical cation de l'aniline, azote hybridé  $sp^2$

- Densités de spin

	N	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
N	0,616	-0,271			
C <sub>1</sub>	-0,271	-0,017	0,115		
C <sub>2</sub>		0,115	0,180	-0,049	
C <sub>3</sub>			-0,049	-0,096	0,045
C <sub>4</sub>				0,045	0,232

- Intégrales de recouvrement S

$$S_{NC_1} = 0,20$$

$$\overline{S_{CC}} = 0,25$$

- Constantes de couplage (en gauss)

	N	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	
N	13,07	-4,70	7,32	-5,72	7,32	C
H	-14,95		-4,48	1,86	-5,34	H
N	7,68*					
H	-9,58*		-5,82*	1,52*	-9,58*	H



\* Valeurs expérimentales provenant de la référence 2. Les signes ont été rajoutés en accord avec le calcul I.N.D.O.

Tableau IV.10

Radical benzyle plan

- Densités de spin

	$c_{\alpha}$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$
$c_{\alpha}$	0,738	-0,027			
$c_1$	-0,027	-0,163	0,008		
$c_2$		0,008	0,235	-0,003	
$c_3$			-0,003	-0,133	0,002
$c_4$				0,002	0,221

- Constantes de couplage (en gauss).

	$c_{\alpha}$	$c_1$	$c_2$	$c_3$	$c_4$	
C	31,70	-11,4	10,5	-7,32	9,19	C
H	-16,1	X	-5,54	2,71	-4,45	H



électrique. Il donne des constantes voisines des précédentes : -23,5, -20,4 et -20,0 gauss pour les positions ortho, méta et para respectivement.

Il semble donc si l'on s'en tient à ces trois modèles que l'on doit réviser en hausse toutes les densités de spin reportées dans le tableau IV.2, et, ce, davantage en méta et para qu'en ortho. De nouveaux calculs peuvent être effectués en pondérant la densité de spin portée par l'ion métallique d'un facteur 0,8 et les densités de spin locales de facteurs allant de 1,2 à 1,5 suivant les positions. Comme dans le chapitre III on constate alors que la pondération appliquée à l'ion métallique agit surtout sur la distance nickel-azote, tandis que celle appliquée aux densités de spin locales a des conséquences principalement sur l'angle  $\psi_{\widehat{\text{NiNC}_1}}$ .

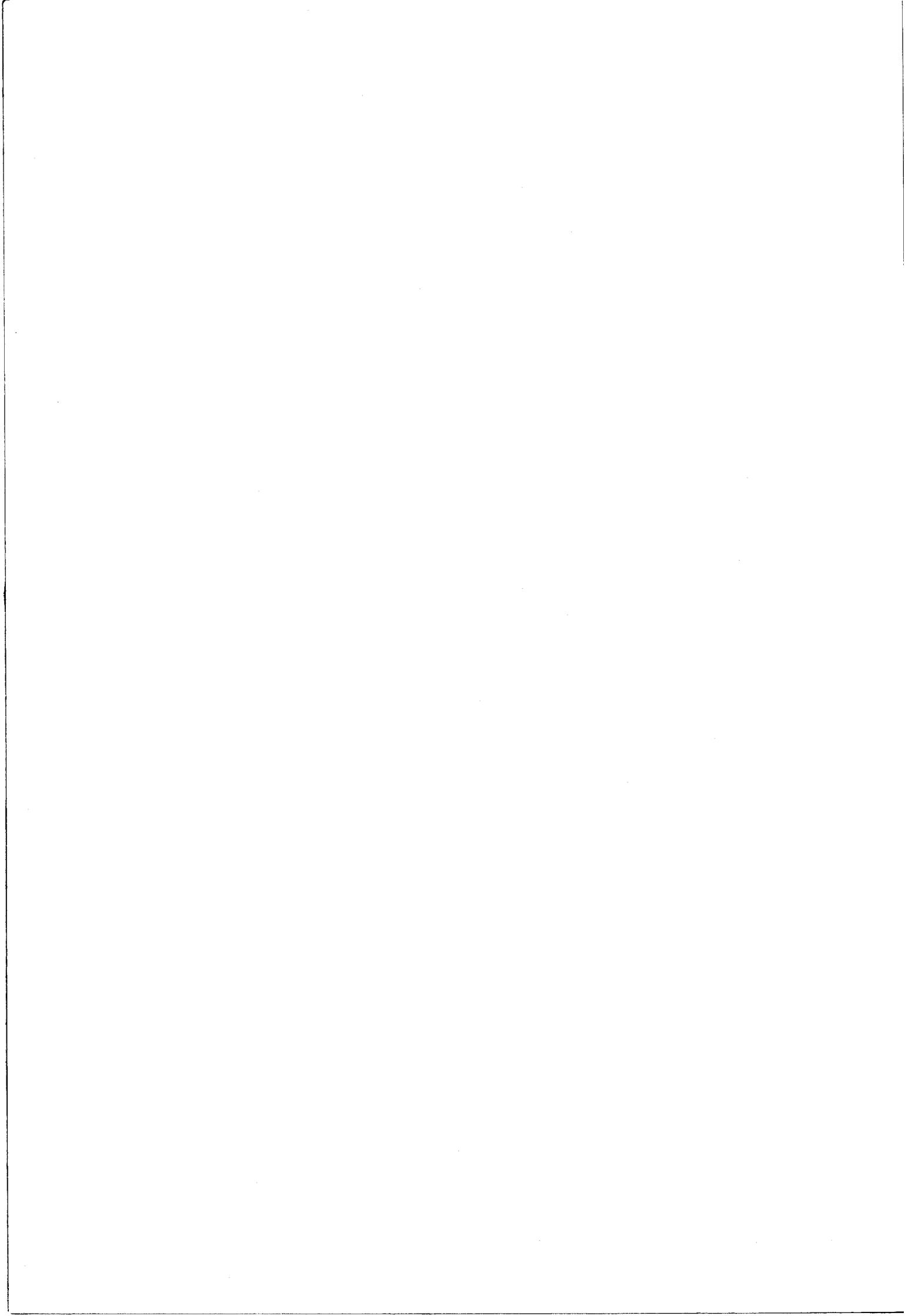
D'une manière quantitative, toutes les distances nickel-azote déterminées au chapitre IV doivent être diminuées d'un terme allant de 0,1 Å (aniline) à 0,3 Å (2,6 diéthylaniline) tandis que les angles  $\psi_{\widehat{\text{NiNC}_1}}$  sont tous trouvés voisins de 150°. Les temps de corrélation  $\tau_{c_1}$  sont assez peu modifiés pour que les conclusions de la publication à leur sujet (existence d'un mouvement propre à la molécule de ligand dans la sphère de coordination) doivent être revues.

#### BIBLIOGRAPHIE ANNEXE.

- [1] R.E. WASYLISHEN et T. SCHAFFER,  
Can. J. Chem., 51 (1973) 3087.
- [2] F.A. NEUGENBAUER, S. BAMBERGER et W.R. GROH,  
Tetrahedron Letters, 25 (1973) 2247.

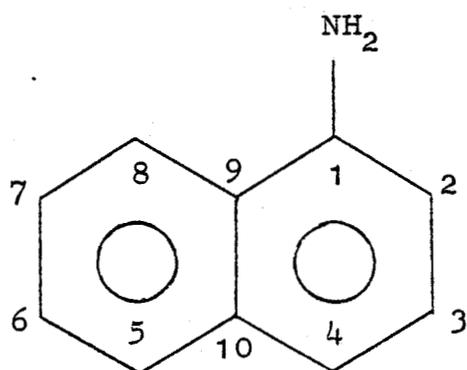
V

COMPLEXATION  
DES 1 et 2-AMINONAPHTALENE  
PAR LES IONS DE TRANSITION

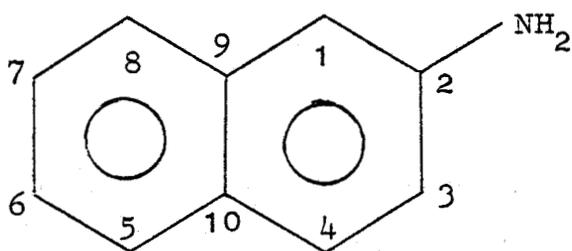


POSITION DU SUJET.

Tout comme leurs homologues de la série benzenique, les naphtylamines ou aminonaphtalènes forment avec les métaux de transition des complexes de coordination. La complexité des spectres a, jusqu'à une date récente, été un obstacle à l'étude de ces composés par R.M.N.



1-aminonaphtalène



2-aminonaphtalène

Cependant, le fait même que ces composés puissent être complexés par les ions de transition est susceptible d'aider l'interprétation et l'attribution des spectres de résonance magnétique nucléaire des deux produits précités.

Tout au long de ce chapitre, la complexité des spectres de résonance protonique a rendu nécessaire l'utilisation de conditions particulières (travail à haut champ et par conséquent à température élevée ; utilisation de réactifs à effet de pseudocontact qui ne se retrouvent pas ailleurs. C'est pourquoi l'analyse physicochimique n'a pas été poussée aussi loin que dans les chapitres III ou IV. De plus,

les mesures de temps de relaxation en carbone 13 n'ont du fait du recouvrement de la plupart des raies lors de la complexation par l'ion Ni II pu être effectuée.

Ce chapitre se présente donc d'une manière différente des deux précédents. Il constitue plus une illustration ou une application des théories qu'une étude statique et dynamique d'un complexe.

### INTERPRETATION DES SPECTRES ET ATTRIBUTION DES RESONANCES.

A 250 MHz, l'interprétation du spectre proton du 2-aminonaphtalène (figure V.1) est aisée. Le découplage de  $H_G$  puis de  $H_E$  lors d'expériences de double résonance provoquant la coalescence des raies des doublets  $H_B$  et  $H_A$  respectivement conduit à proposer deux attributions possibles

cas 1	{	résonances : $H_A$ ; $H_E$ ; $H_D$ ; $H_C$
		protons : 5 6 7 8
cas 2	{	résonances : $H_A$ ; $H_E$ ; $H_D$ ; $H_C$
		protons : 8 7 6 5

Les résonances  $H_F$ ,  $H_G$  et  $H_B$  sont dans les deux cas dues aux protons 1 ; 3 et 4 respectivement.

L'ambiguïté peut être levée par l'utilisation simultanée de deux réactifs. L'un,  $(Pr(FOD)_3)$ , déplace les raies sans altérer la relaxation (figures V.1 et 2) et rend possible l'utilisation d'un second réactif,  $(Gd(DPM)_3)$  qui agit sur les temps de relaxation sans modifier les déplacements chimiques. Suivant Bloembergen et Morgan [1] la relaxation longitudinale des noyaux est alors dominée par l'interaction dipolaire avec le spin électronique porté par l'ion métallique. En l'absence simultanée de couplage hyperfin et de délocalisation de la densité de spin sur les ligands, le temps de relaxation est proportionnel à la puissance sixième de la distance  $r$  séparant le noyau considéré de l'ion métallique :

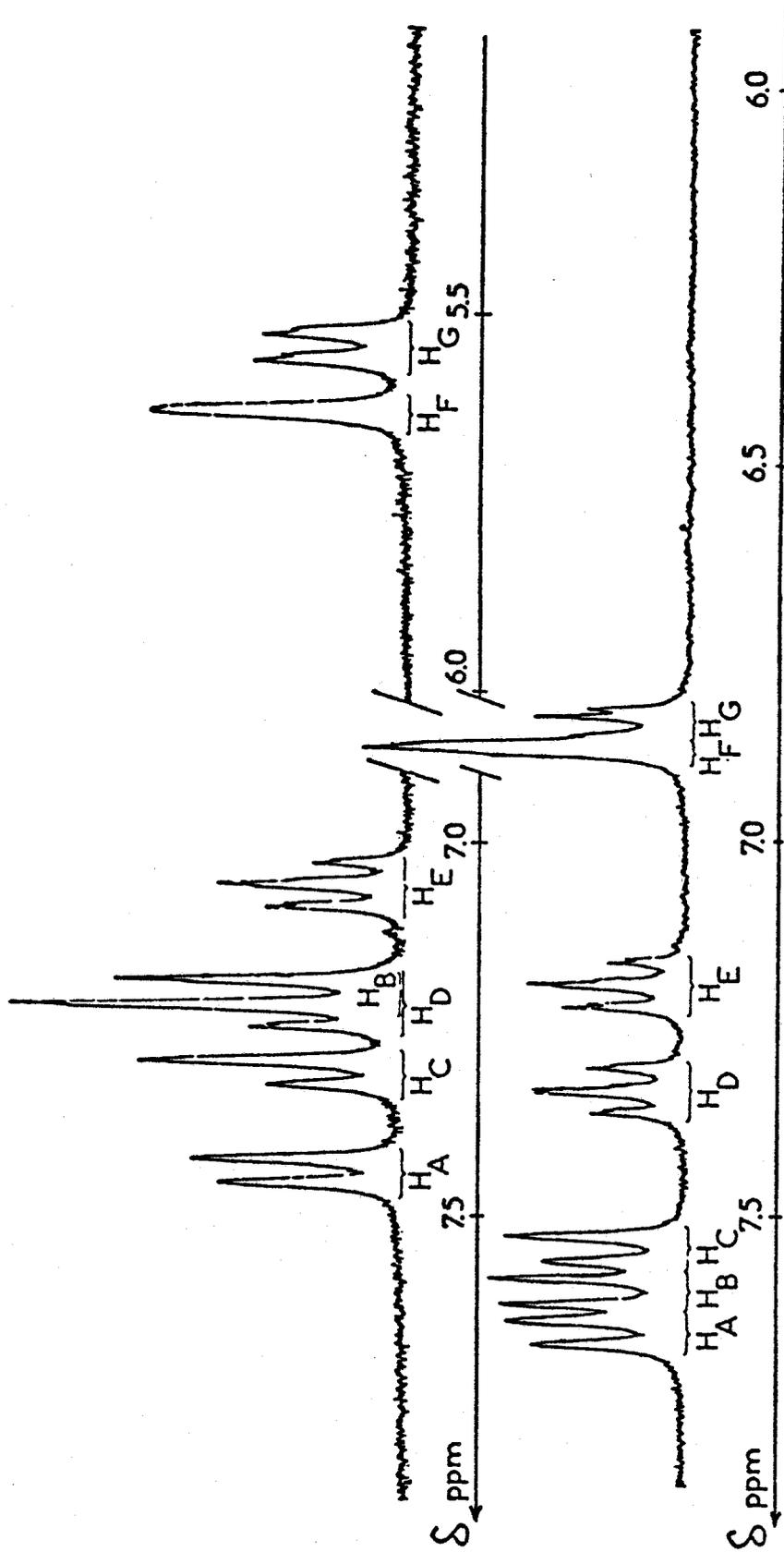
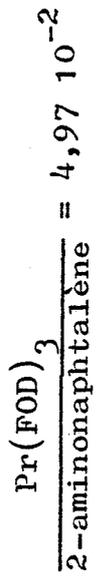


Figure V.1 - Spectres protoniques du 2-aminonaphthalène 0,7 M dans CDCl<sub>3</sub>

(H<sub>0</sub> = 58,7 Kgauss ; T.M.S. référence interne)

Spectre du bas sans additifs ; spectre du haut avec Pr(FOD)<sub>3</sub>



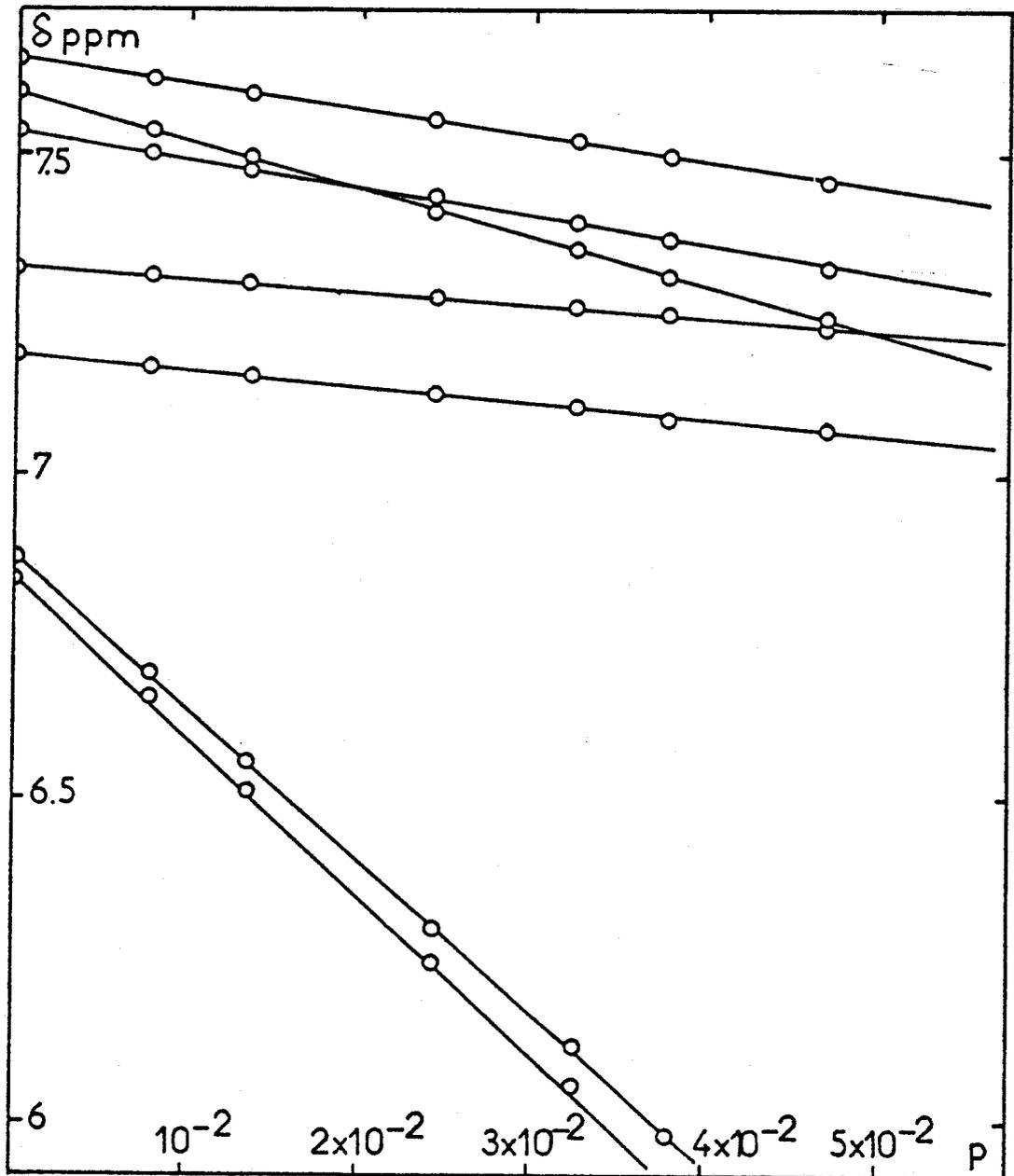


Figure V.2 - Déplacement des raies du spectre proton du 2-amino-naphtalène 0,7 M dans  $\text{CDCl}_3$  en fonction du rapport molaire

$$p = \frac{\text{Pr}(\text{FOD})_3}{2 \text{ aminonaphtalène}}$$



Le TMS est pris comme référence interne.

$$T_{1M}^{-1} = \frac{2}{15} S(S+1) \frac{g_e^2 \beta_e^2 \gamma_H^2}{r^6} \cdot \mathcal{F}(\tau, \omega_e) \quad (V.1)$$

équation dans laquelle  $\gamma_H$  représente le rapport gyromagnétique du proton,  $g_e$  et  $\beta_e$  le facteur de décomposition spectroscopique et le magnéton électronique respectivement et,  $\mathcal{F}(\tau_i, \omega_e)$  une fonction des temps de corrélation  $\tau_i$  et de la fréquence angulaire électronique  $\omega_e$ . Cette fonction  $\mathcal{F}$  est dans le cas présent identique pour tous les atomes de la molécule puisque cette dernière est rigide.

Pour une distance azote-gadolinium égale à 2,7 Å et avec la géométrie déterminée sur les complexes  $[(\text{Aniline})_2\text{Gd}(\text{DPM})_3]$  [2] on calcule aisément d'après l'équation (V.1) que l'influence de l'ion paramagnétique doit être deux fois plus forte sur le proton 8 que sur le proton 5. Le tableau V.1 donne les temps de relaxation spin-réseau ( $T_1$ ) mesurés pour  $H_A$  et  $H_C$  avec et sans  $\text{Gd}(\text{DPM})_3$ . On constate alors en accord avec les résultats reportés dans la littérature [17] que  $H_A$  doit être attribué au proton 5 et  $H_C$  au proton 8, et, que par conséquent le cas 2 doit être rejeté. Les différents résultats (déplacements chimiques et constantes de couplage  $J_{HH}$ ) sont rassemblées dans les tableaux V.2 et V.3. A noter sur le tableau V.2 la permutation dans l'ordre des résonances de  $H_1$  et  $H_3$  entre ce travail et la référence 17.

Le 1-aminonaphtalène a lui aussi fait l'objet d'études antérieures par R.M.N. du proton [3, 4] et toutes les constantes de couplage  $J_{HH}$  en sont connues. La reconstitution du spectre par calcul électronique [5] (figure V.3) fait cependant apparaître une inversion entre les déplacements chimiques des protons 5 et 8 par rapport aux résultats précédents [3] (Tableau V.2). Cette inversion analogue à celle constatée sur les protons 1 et 3 dans le cas du 1-aminonaphtalène peut s'expliquer par des conditions expérimentales différentes. En effet, comme cela a déjà été observé par ailleurs sur de tels composés [17], les déplacements chimiques des différents protons dépendent fortement de la concentration du soluté (par exemple on a relevé pour une solution 2M :  $\delta_{H_5} = 7,71$  ppm et  $\delta_{H_8} = 7,59$  ppm au lieu de  $\delta_{H_5} = 7,76$  ppm et  $\delta_{H_8} = 7,73$  ppm pour une solution 0,7 M dans le cas du 1-aminonaphtalène). Les résultats sont reportés dans les tableaux V.2 et V.3.

Tableau V.1

Effet du gadolinium sur les temps de relaxation spin réseau des résonances H<sub>A</sub> et H<sub>C</sub>

Solution*	T <sub>1</sub> H <sub>A</sub>	T <sub>1</sub> H <sub>C</sub>
$\left[ \frac{\text{Pr(FOD)}_3}{\text{2-aminonaphtalène}} \right] = 4,97 \cdot 10^{-2}$	3 sec	3,1 sec
$\left[ \frac{\text{Pr(FOD)}_3}{\text{2-aminonaphtalène}} \right] = 4,97 \cdot 10^{-2}$ ; $\left[ \frac{\text{Gd(DPM)}_3}{\text{2-aminonaphtalène}} \right] = 4,15 \cdot 10^{-3}$	0,18 sec	0,093 sec

\*[2-aminonaphtalène] = 0,7 M

Tableau V.2

Déplacements chimiques des protons des 1- et 2-aminonaphtalènes

Position	1	2	3	4	5	6	7	8
1-aminonaphtalène a)	3,99*	6,69	7,25	7,28	7,76	7,41	7,38	7,73
1-aminonaphtalène b)		6,55	7,15	7,16	7,61	7,30	7,31	7,66
2-aminonaphtalène a)	6,88	3,71*	6,85	7,60	7,66	7,20	7,34	7,55
2-aminonaphtalène b)	6,79		6,99	7,51	7,54	7,09	7,23	7,44

- a) Solutions 0,7 M dans CDCl<sub>3</sub>; \*protons des groupes amino ;  
 b) Résultats provenant de la référence 3 ; c) Résultats provenant de la référence 17

Toutes les valeurs sont comptées en ppm à partir du T.M.S. utilisé comme référence interne.

Tableau V.3

Constantes de couplage  $J_{HH}$  (en Hz) entre les différents protons

1-aminonaphtalène	$J_{2,3} = 7,3$ $J_{2,4} = 1,8$	$J_{3,4} = 7,6$	$J_{4,8} = 0,5$	$J_{5,6} = 7,6$ $J_{5,7} = 1,3$ $J_{5,8} = 0,8$	$J_{6,7} = 7,0$ $J_{6,8} = 1,3$	$J_{7,8} = 8,0$
2-aminonaphtalène	$J_{1,3} = 2,2$	$J_{3,4} = 8,5$		$J_{5,6} = 8,3$ $J_{5,7} = 1,3$ $J_{5,8} = 0,8$	$J_{6,7} = 7,0$ $J_{6,8} = 1,3$	$J_{7,8} = 8,2$



BUS  
LILLE

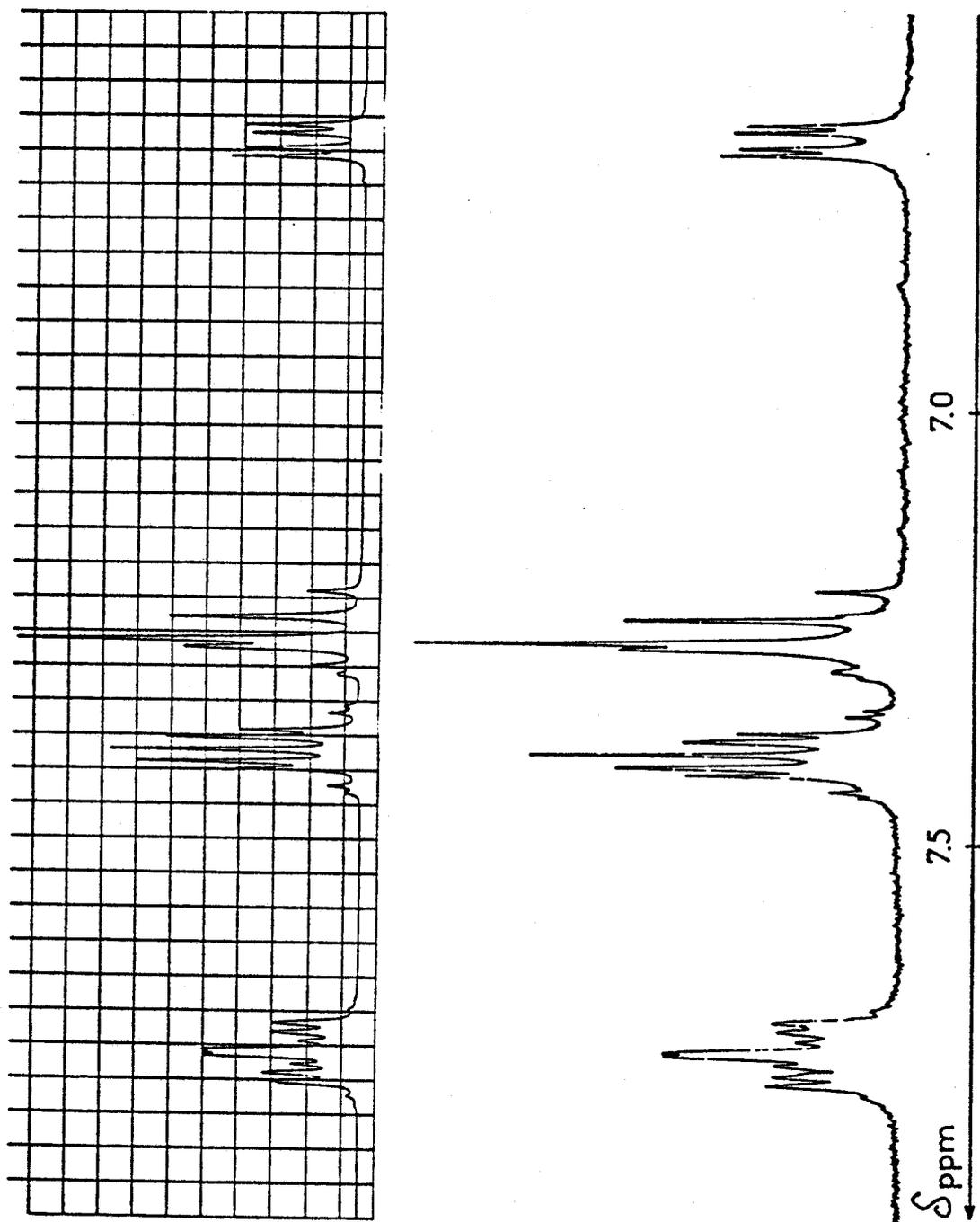


Figure V.3 - Spectre proton du 1-aminonaphthalène 0,7 M dans  $\text{CDCl}_3$ .  
( $H_0 = 58,7$  Kgauss ; T.M.S. référence interne) et sa simulation  
par calcul électronique.

Spectre du haut simulé ; spectre du bas expérimental.

L'attribution des résonances des spectres  $^{13}\text{C}$  (figures V.4 et V.5) a été effectuée en découplant sélectivement les protons. Dans le cas du 1-aminonaphtalène, une ambiguïté subsistait du fait de la proximité de certaines résonances ( $\text{H}_5$  et  $\text{H}_8$  d'une part et  $\text{H}_6$  et  $\text{H}_7$  d'autre part). Le problème a là encore pu être résolu par l'utilisation du réactif paramagnétique  $\text{Gd}(\text{DPM})_3$  et la mesure des temps de relaxation (tableau V.4). On y remarque en effet comme cela est logique que  $\text{C}_8$  relaxe plus vite que  $\text{C}_5$  et  $\text{C}_7$  plus vite que  $\text{C}_6$  sous l'effet de l'ion métallique. Les déplacements chimiques relevés pour les résonances des différents carbones sont reportés dans le tableau V.5 en regard de ceux provenant de la littérature [6]. Là encore on remarque des différences notables entre les deux déterminations, différences dues sans doute aux conditions expérimentales. Toutefois, dans le cas présent, l'ordre des résonances n'est pas perturbé.

#### CONSTANTES DE COUPLAGE HYPERFIN.

De même que l'aniline et ses dérivés substitués [2,7], les 1- et 2-aminonaphtalènes forment avec l'acétylacétonate de nickel des complexes paramagnétiques. Les constantes de couplage hyperfin obtenues d'après l'équation (I.29) pour les différents protons et  $^{13}\text{C}$  sont rassemblées dans le tableau V.6. Là encore, on remarque les alternances régulières des signes de ces constantes de couplage comme dans des radicaux [8] ou des complexes de coordination [9, 16] homologues. Ceci conduit à envisager que la délocalisation du spin électronique à travers les molécules de ligand se fait dans un système  $\pi$ . Le traitement maintenant classique d'un tel système à partir d'une combinaison linéaire des équations de Karplus-Fraenkel [10] et McConnell [11] (équation (III.6)) est reporté sur la figure V.6. Sur cette figure sont également portés les points provenant de calculs I.N.D.O. [12] sur les radicaux 1- et 2-naphtylméthyl correspondants. Ces radicaux neutres ont été choisis comme modèles de préférence aux radicaux cations des 1- et 2-aminonaphtalènes parce qu'ils ne font pas intervenir la délocalisation d'une charge électrique sur ces cycles. On remarque immédiatement que si l'accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs provenant des calculs I.N.D.O. n'est pas aussi bon que dans le cas des pyridines-N-oxydes (Chapitre III), les résultats donnés par cette figure n'en sont pas pour autant gravement altérés. Les rapports  $Q_{\text{C}'\text{C}}^{\text{C}}/Q_{\text{CH}}^{\text{H}}$  et

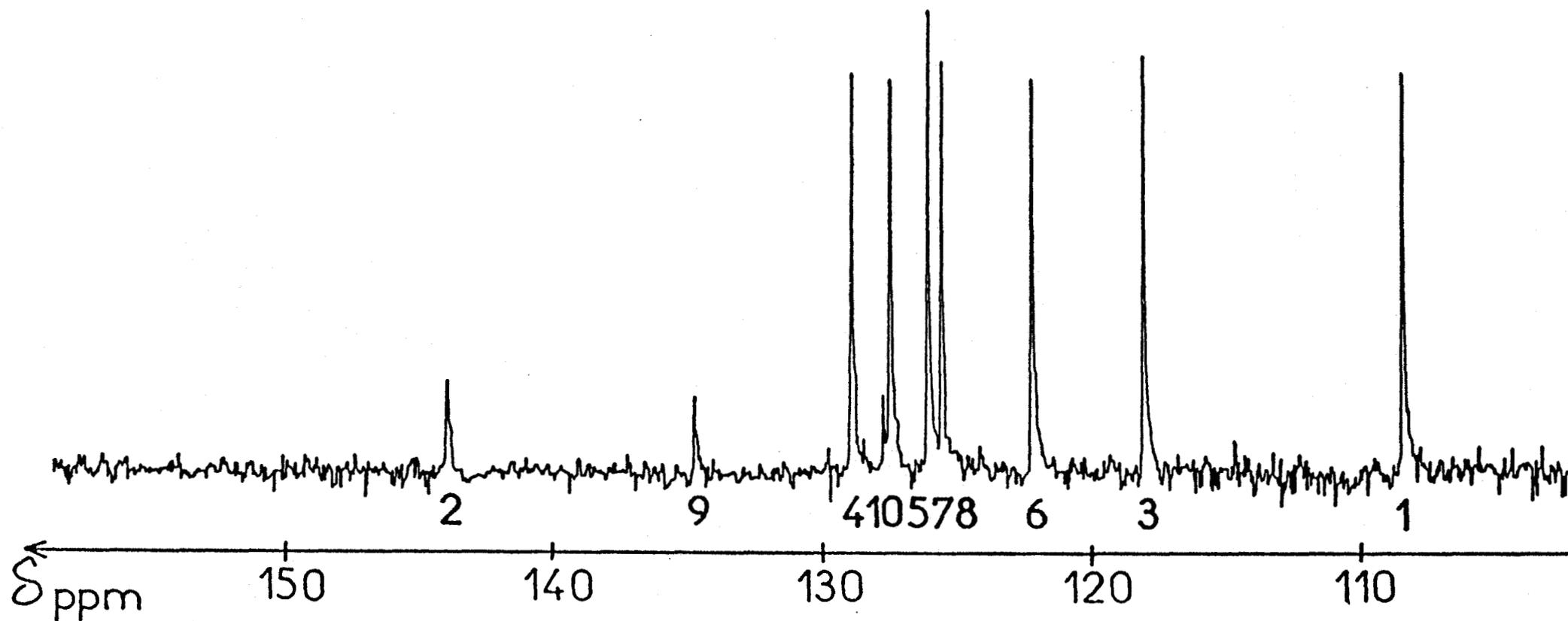


Figure V.4 - Spectre  $^{13}\text{C}$  du 2-aminonaphtalène 0,7 M dans  $\text{CDCl}_3$ .

( $H_0 = 18,7$  Kgauss ; T.M.S. référence interne)

Spectre obtenu par transformation de Fourier (300 accumulations).

Les nombres sous le spectre correspondent aux carbones auxquels les pics ont été attribués.

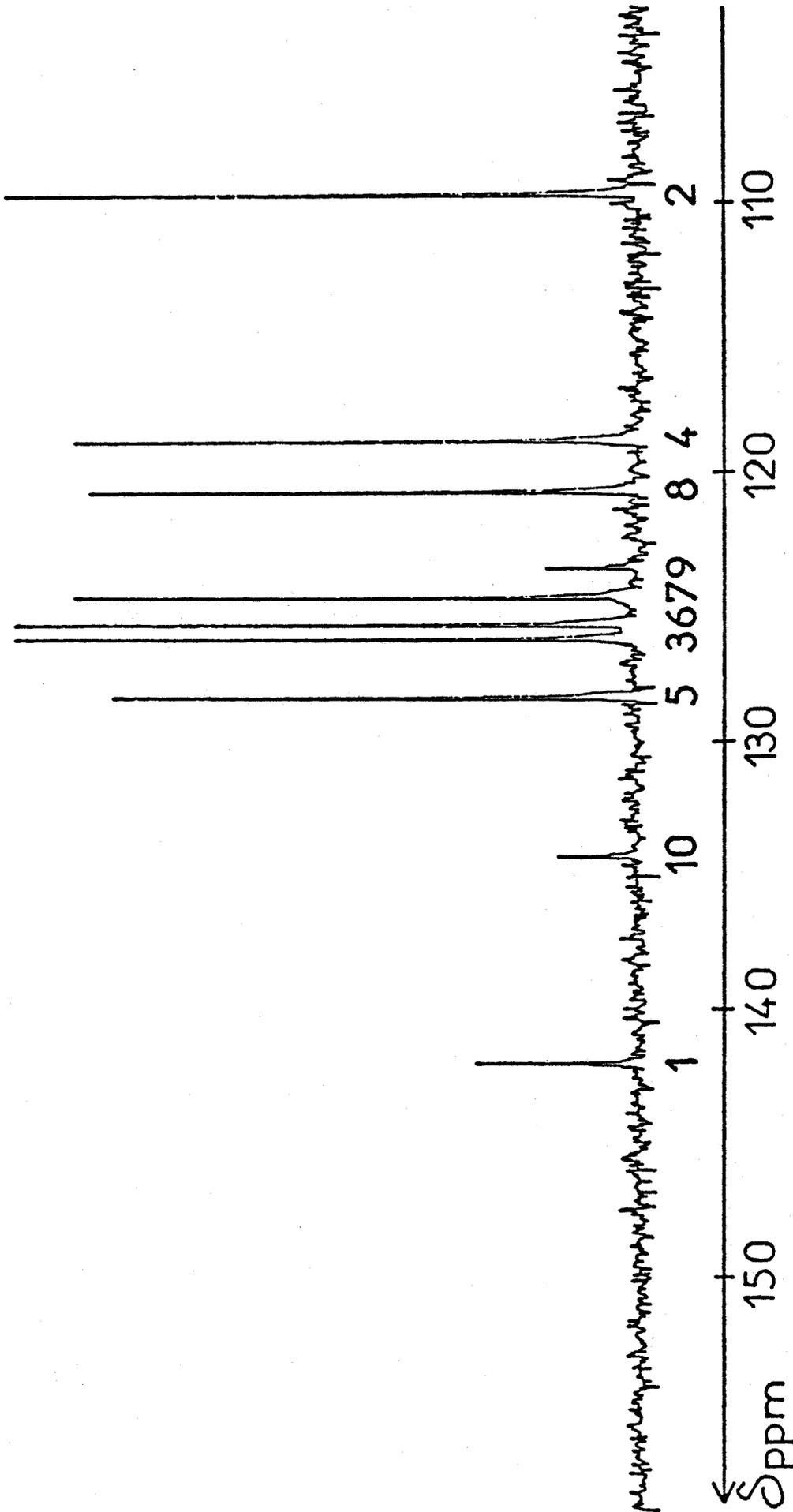


Figure V.5 - Spectre  $^{13}\text{C}$  du 1-aminonaphtalène 0,7 M dans  $\text{CDCl}_3$ .  
( $H_0 = 18,7$  Kgauss ; T.M.S. référence interne)

Spectre obtenu par transformation de Fourier (300 accumulations).

Les nombres sous le spectre correspondent aux carbones auxquels les pics ont été attribués.





Tableau V.4

Influence du gadolinium sur la relaxation ( $T_1$  en sec) des différents carbones du 1-aminonaphtalène

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\frac{[\text{Gd}(\text{DPM})_3]}{[\text{amine}]} = 1,21 \cdot 10^{-3}$	0,20	0,60	1,1	1,2	2,0	1,6	1,0	0,69	0,48	1,5
$\frac{[\text{Gd}(\text{DPM})_3]}{[\text{amine}]} = 2,51 \cdot 10^{-3}$	0,098	0,25	0,62	0,66	0,88	0,96	0,66	0,23	0,25	0,70

$[\text{1-aminonaphtalène}] = 0,7 \text{ M.}$

Tableau V.5

Déplacements chimiques  $^{13}\text{C}$ .

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1-NH <sub>2</sub>	142,17	109,68	126,38	118,94	128,57	125,85	124,84	120,86	123,71	134,46	a
	144,73	109,23	127,31	117,73	128,87	126,23	124,80	122,37	124,28	135,43	b
2-NH <sub>2</sub>	108,51	144,16	118,21	129,12	127,69	122,39	126,29	125,78	134,95	127,95	a
	107,87	146,88	119,14	129,45	128,33	122,18	126,66	126,18	136,19	128,19	b

a) Solutions 0,7 M dans  $\text{CDCl}_3$

b) Résultats provenant de la référence 6

Toutes valeurs en ppm comptées à partir du T.M.S. (référence interne).





Tableau V.6  
Constantes de couplage hyperfin (en gauss) dans les complexes  $[(\text{aminonaphtalène})_2\text{Ni}(\text{AA})_2]$

Pos.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1-NH <sub>2</sub>	H	-0,378*	+0,019	-0,049	-0,010	+0,010	-0,009	+0,014		
	C	-0,147	-0,074	+0,086	+0,024	-0,024	+0,027	-0,036	+0,082	-0,056
2-NH <sub>2</sub>	H	-0,071	-0,028	+0,022	+0,011	-0,024	+0,009	-0,018		
	C	+0,132	-0,170	+0,079	-0,061	+0,050	-0,032	+0,039	-0,080	+0,059

\* Protons des groupes amino.

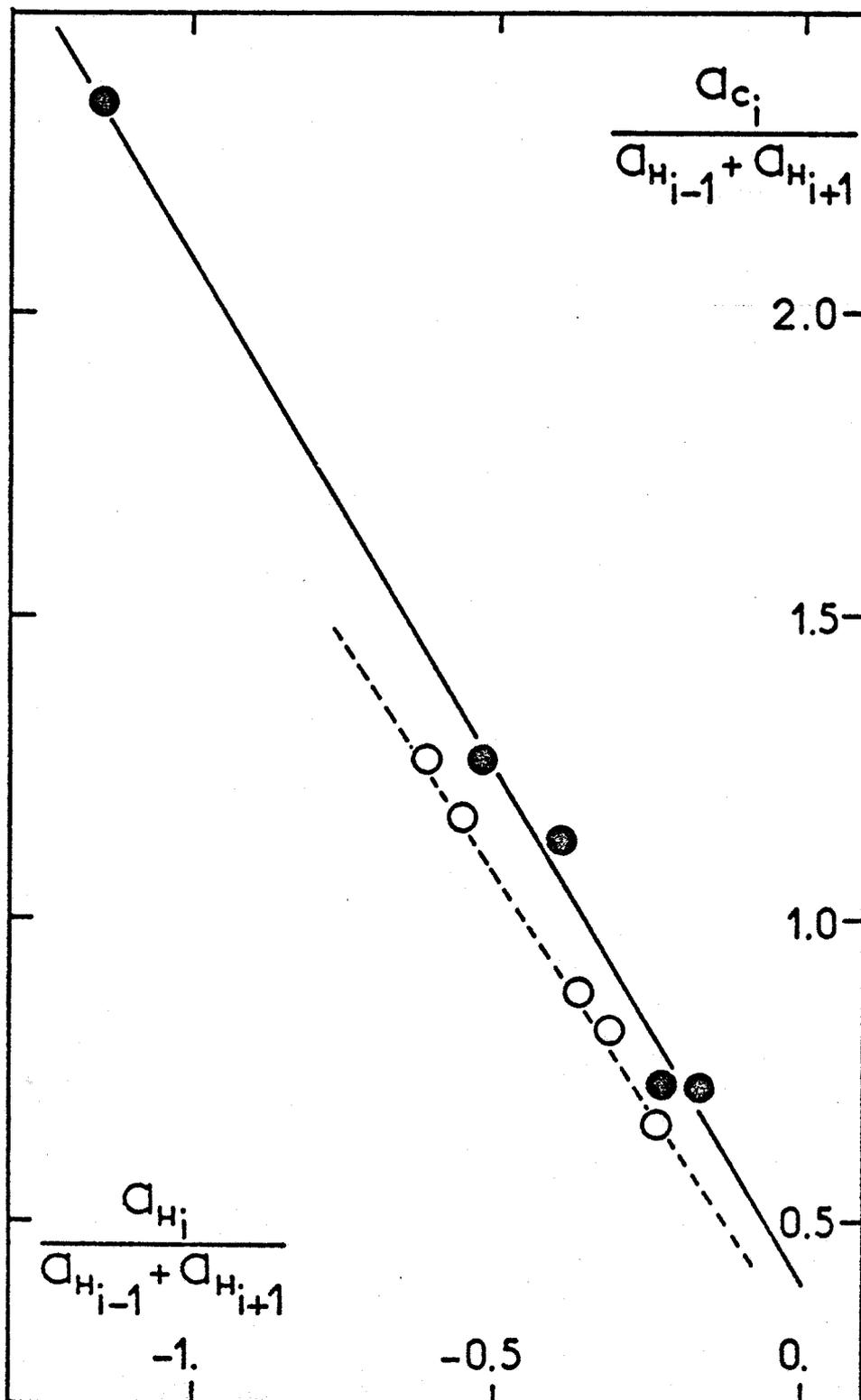


Figure V.6 - Détermination des rapports  $Q_C^C/Q_{CH}^H$  et  $Q_{C^C}^C/Q_{CH}^H$  pour les complexes  $[(\text{aminonaphtalène})_2\text{Ni}(\text{AA})_2]$  par la méthode des moindres carrés appliquée à l'équation (III.6).

- points provenant de valeurs expérimentales
- points provenant des calculs I.N.D.O. sur les radicaux naphthyl-méthyl modèles.



$Q_C^C/Q_{CH}^H$  sont en effet égaux à 0,39 et -1,70 respectivement quand ils sont calculés à partir des valeurs expérimentales et 0,31 et -1,55 respectivement quand ils sont calculés à partir des valeurs données par I.N.D.O.

Les désaccords observés qui sont probablement dus à la différence entre la réalité et le modèle retenu ne sont pas très importants. Si on considère en parallèle les couplages hyperfins des protons de plusieurs composés homologues (tableau V.7), on s'aperçoit que mises à part les positions 2 et 3 du radical 1-Naphtyl-t-Butyl Nitroxyde, tous ces composés présentent de grandes similitudes et sont susceptibles de se servir mutuellement de modèles.

#### DELOCALISATION DE LA DENSITE DE SPIN.

Les densités de spin délocalisées sur les cycles peuvent être calculées soit, à partir des constantes de couplage des protons par la relation de McConnell, soit, pour les carbones non porteurs de protons par la formule de Karplus et Fraenkel à condition que les constantes  $Q_{CH}^H$ ,  $Q_C^C$  et  $Q_{C'C}^C$  soient connues. La valeur élevée du rapport  $Q_C^C/Q_{CH}^H$  (-1,70) conduit à prendre un moyen terme entre les valeurs extrêmes (-22 et -28 gauss) de  $Q_{CH}^H$  afin de ne pas tomber dans l'invraisemblance pour  $Q_C^C$  et  $Q_{C'C}^C$ .

$$Q_{CH}^H = -24 \text{ gauss} ; Q_{C'C}^C = -9,4 \text{ gauss} \text{ et } Q_C^C = 40,8 \text{ gauss}$$

semblent être les valeurs s'accordant le mieux avec les différents résultats connus [2, 7, 10, 11, 13-16] et seront donc utilisés pour les calculs .

La meilleure procédure pour calculer les densités de spin  $\rho_{C_k}^\pi$  consiste à comparer deux déterminations indépendantes. La première est simplement faite par la relation de McConnell [11] à partir des constantes de couplage des protons pour les carbones porteurs de ces protons. La seconde n'utilise que la formule de Karplus et Fraenkel et consiste à résoudre un système de 10 équations à 10 inconnues reliant les constantes de couplage  $a_{C_k}$  aux densités de spin  $\rho_{C_k}^\pi$ . On considère qu'un vecteur "constantes de couplage" à 10 composantes est obtenu par action d'une matrice "coefficients Q" de dimensions 10 x 10 sur un autre vecteur à 10 composantes (vecteur "densités de spin") :

Tableau V.7

Valeurs relatives\* des constantes de couplage hyperfin des protons pour des composés homologues.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Complexe (1-NH <sub>2</sub> naphthalène) <sub>2</sub> Ni(AA) <sub>2</sub>		+1,1	-0,39	+1	+0,20	-0,20	+0,18	-0,29
Radical 1-Naphtyl- -t-Butyl Nitroxyde (a)		+2,8	-1,3	+1	+0,23	-0,09 ou -0,17	+0,15	-0,17 ou -0,09
Complexe (quinoléine-N-oxyde) <sub>2</sub> Ni(AA) <sub>2</sub> (b)		+1,2	-0,36	+1	+0,13	-0,13	+0,23	-0,07
Radical 1-Naphtyl méthyl (I.N.D.O.)		+1,1	-0,53	+1	+0,35	-0,24	+0,31	-0,30
Complexe (2-NH <sub>2</sub> naphthalène) <sub>2</sub> Ni(AA) <sub>2</sub>	-3,2		-1,3	+1	+0,50	-1,1	+0,43	-0,82
Radical 2-Naphtyl- -t-Butyl Nitroxyde (a)	-3,3		-1,1	+1	+0,22	-0,82	+0,25	-0,82
Complexe (isoquinoléine-N-oxyde) <sub>2</sub> Ni(AA) <sub>2</sub> (b)	-3,1		-0,94	+1	+0,50	-1,1	+0,43	-0,81
Radical 2-Naphtyl méthyl (I.N.D.O.)	-2,6		-1,3	+1	+0,71	-0,83	+0,60	-0,93

\* Normalisation par rapport à a<sub>4</sub><sup>H</sup>

(a) référence 8 ; (b) référence 9.



$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ \vdots \\ a_{10} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_1^1 & Q_2^1 & Q_3^1 & \dots & Q_{10}^1 \\ \vdots & Q_1^2 & Q_2^2 & \dots & Q_{10}^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & Q_{10}^{10} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \rho_{C_1}^\pi \\ \rho_{C_2}^\pi \\ \vdots \\ \rho_{C_{10}}^\pi \end{pmatrix} \quad (V.2)$$

Les coefficients  $Q_m^n$  sont pour les termes diagonaux égaux à  $Q_C^C$  et pour les termes non diagonaux soit nuls soit égaux à  $Q_{C,C}^C$ . Il ne reste alors plus qu'à calculer la matrice inverse  $[Q]^{-1}$  et à la faire agir sur le vecteur "constantes de couplage" pour obtenir les  $\rho_{C_k}^\pi$ . En fait il subsiste une légère difficulté au niveau du carbone lié au groupe  $NH_2$  car on sait que la densité de spin portée par l'azote peut contribuer d'une manière non négligeable au couplage du carbone voisin. Ce problème sera résolu par l'utilisation de constantes fictives ( $a_{C_1}'$  ou  $a_{C_2}'$ ) dont l'écart avec les constantes réelles ( $a_{C_1}$  ou  $a_{C_2}$ ) sera égal à l'influence de la densité de spin portée par l'azote. Ces pseudo-constantes atteindront leurs bonnes valeurs quand les deux déterminations indépendantes des densités de spin (McConnell et Karplus-Fraenkel) coïncideront. C'est ainsi que l'on obtient  $a_{C_1}' = a_{C_1}$  pour le 1-aminonaphtalène, et  $a_{C_2}' = a_{C_2} - 0,055$  gauss pour le 2-aminonaphtalène. Les densités de spin délocalisées sur les cycles obtenues comme moyenne entre les deux déterminations sont rassemblées dans le tableau V.8 et comparées avec celles calculées par la méthode I.N.D.O. pour les radicaux naphtyl-méthyl correspondants. En plus, dans le cas du 2-aminonaphtalène, la comparaison est faite avec des valeurs provenant d'un complexe paramagnétique possédant le groupe 2-naphtylamino comme substituant [16]. On remarque sur ce tableau que le radical 2-naphtyl méthyle constitue un bien meilleur modèle que le groupe 2-naphtylamino lui-même.

Les densités de spin portées par les atomes d'azote peuvent être déduites des couplages hyperfins des protons des groupes  $NH_2$  à condition que la géométrie de ces groupes soit connue. Par analogie avec l'aniline et certains de ses dérivés [2, 7], en prenant  $Q_{NH}^H = -20$  gauss on trouve :

Tableau V.8

Densités de spin dans les complexes  $[(1\text{- et } 2\text{-aminonaphtalène})_2\text{Ni}(\text{AA})_2]$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1-NH <sub>2</sub>	a	-5,64	+4,56	-1,66	+3,80	-0,82	+0,82	-1,10	+2,18	-1,27	
	b	-1,48	+1,20	-0,44	+1,00	-0,22	+0,22	-0,29	+0,57	-0,30	
	c	+0,66*	+1,08	-0,56*	+1,00	+0,35	-0,28*	+0,34	-0,32*	+0,43	-0,31*
2-NH <sub>2</sub>	a	+5,50	-3,89	+2,42	-1,93	+1,98	-0,79	+1,37	-2,08	+1,65	
	b	-2,85	+2,02	-1,25	+1,00	+0,56	-1,03	+0,41	-0,71	+1,08	
	c	-2,34	+1,19*	-1,12	+1,00*	+0,70*	-0,80	+0,61*	-0,85	+0,66*	-0,84
	d	-1,54		-0,44	+1,00*	+0,44*	-0,67	+0,35*	-0,38		

a) Valeurs expérimentales x 10<sup>+3</sup>

b) Valeurs expérimentales normalisées par rapport à la position 4

c) Valeurs I.N.D.O. des radicaux 1- et 2-naphtyl-méthyles normalisées par rapport à la position 4

d) Valeurs provenant du complexe  $[(1\text{-}(2\text{-naphtylamino})\text{-}7\text{-}(2\text{-naphtylamino})\text{-}1, 3, 5\text{-cycloheptatriène})_2\text{Ni II}]$  normalisées par rapport à la position 4 (référence 16).

Dans les séries c et d, les valeurs marquées d'un \* correspondent à des densités de spin négatives.



$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_N^\pi (1\text{-aminonaphtalène}) = 0,038 \\ \rho_N^\pi (2\text{-aminonaphtalène}) = 0,050 \end{array} \right.$$

Le terme  $Q_{NC}^C$  traduisant l'influence de la densité de spin portée par l'azote sur la constante de couplage du carbone voisin vaut donc -2 gauss dans le cas du 2-aminonaphtalène et 0 gauss dans le cas du 1-aminonaphtalène. La valeur trouvée pour le 2-aminonaphtalène est identique à celle déterminée pour les anilines [2] tandis que pour le 1-aminonaphtalène, la différence peut s'expliquer par une torsion autour de la liaison  $C_1-N$  provoquée par la proximité du second cycle aromatique ; torsion du même type que celle observée dans le radical nitroxyde homologue.

A ce stade, on peut s'interroger sur la précision des différents calculs et la validité des résultats numériques. On remarque immédiatement en comparant les tableaux V.6 et V.8 que la constante  $Q_{CH}^H$  qui avait été postulée partout égale à -24 gauss varie en fait entre -20,2 et -26,3 gauss. Sa valeur moyenne est effectivement égale à -24 gauss et l'écart quadratique moyen calculé sur tous les fragments C-H est égal à 1,8 gauss. Le même calcul sur les modèles I.N.D.O. donne  $\langle Q_{CH}^H \rangle = -22,6$  gauss avec un écart type de 1,4 gauss. La dispersion des résultats est ici remarquablement faible si l'on compare avec ceux du chapitre III ( $Q_{CH}^H = -27,3 \pm 4,3$  gauss) ou ceux concernant l'aniline (chapitres IV et VII). Un tel type de calcul n'est malheureusement pas faisable pour les  $Q_C^C$  et  $Q_{C'C}^C$  en utilisant la relation de Karplus et Fraenkel puisque l'on compterait alors plus d'inconnues que d'équations. La connaissance de l'erreur commise sur  $Q_{CH}^H$  peut cependant être utilisée pour apprécier la précision avec laquelle doivent être considérées les densités de spin du tableau V.8.

### CONCLUSION.

L'un des traits principaux de ce chapitre réside dans la comparaison qui peut être faite entre les deux techniques de résonance magnétique (R.M.N. et R.P.E.) utilisées habituellement pour l'étude des systèmes paramagnétiques.

Si on ne considère que les résultats concernant le proton, la R.M.N. présente déjà sur la R.P.E. deux avantages incontestables. Le premier a rapport aux attributions : en R.M.N. cela est quasi immédiat du fait des possibilités de découplage offertes par la plupart des spectromètres tandis qu'en R.P.E. l'interprétation d'un spectre souvent délicate en raison de sa complexité ne donne qu'un jeu de constantes de couplage qu'il n'est pas toujours possible d'associer aux noyaux correspondants (voir par exemple la référence 8 où une ambiguïté subsiste entre les positions 6 et 8 pour le radical 1-naphtyl, t-Butyl nitroxyde). Le plus souvent, toute une famille de composés homologues doit être étudiée ce qui a pour effet de nécessiter l'interprétation d'un grand nombre de spectres.

L'autre avantage de la R.M.N. sur la R.P.E. concerne le signe des constantes de couplage qui en R.M.N. est directement accessible alors qu'en R.P.E. seules des variations de largeur de raies donnent indirectement ce signe. De telles études ne sont pas toujours possibles à cause de la complexité des spectres, et, le plus souvent, on a recours à une comparaison avec une étude théorique ce qui comporte toujours un certain nombre d'aléas.

Mais là où la R.M.N. prend un avantage certain sur la R.P.E. c'est lorsqu'on considère la facilité avec laquelle les constantes de couplage hyperfin des  $^{13}\text{C}$  ont été obtenues. Des résultats analogues en R.P.E. auraient nécessité la synthèse coûteuse et pas toujours possible d'un certain nombre de produits sélectivement enrichis.

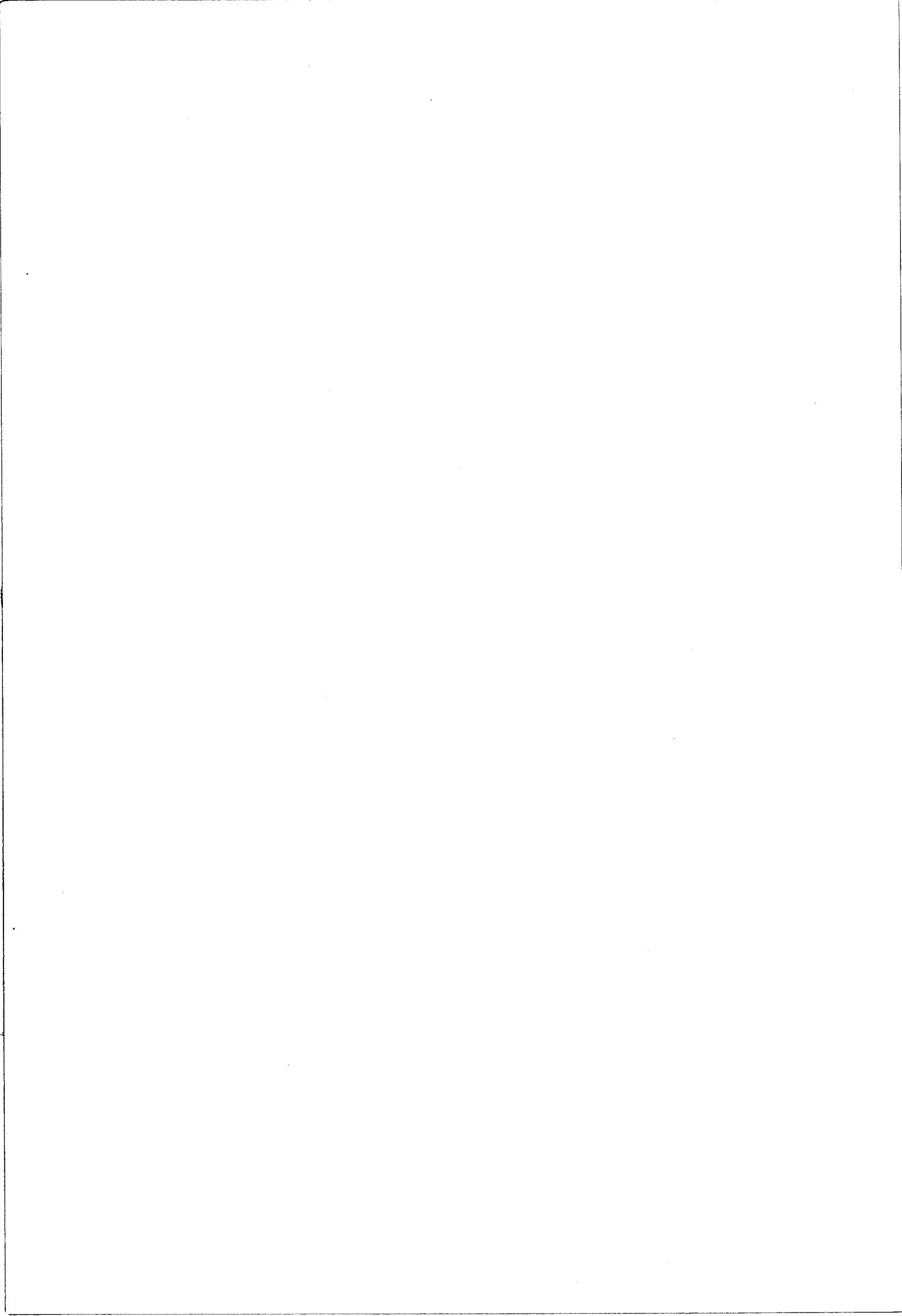
En regard de tout cela, la sensibilité (seule avantage de la R.P.E. sur la R.M.N. est une bien maigre compensation.

Les complexes  $\left[ (\text{Aminonaphtalène})_2\text{Ni}(\text{AA})_2 \right]$  quant à eux, ont des caractéristiques très voisines de leurs homologues  $\left[ (\text{Aniline})_2\text{Ni}(\text{AA})_2 \right]$  ce qui doit se traduire par une structure très proche. La partie la plus intéressante concerne la délocalisation du spin électronique à travers le système  $\pi$ . Toutes les comparaisons faites dans ce chapitre font apparaître la très grande stabilité de ce système  $\pi$  vis-à-vis des perturbations que représentent soit la présence d'un hétéro-atome (quinoléine-N-oxyde et isoquinoléine-N-oxyde) soit la substitution par un groupe très polaire (radicaux nitroxyde et complexes  $\left[ (\text{Aminonaphtalène})_2\text{Ni}(\text{AA})_2 \right]$ )).

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

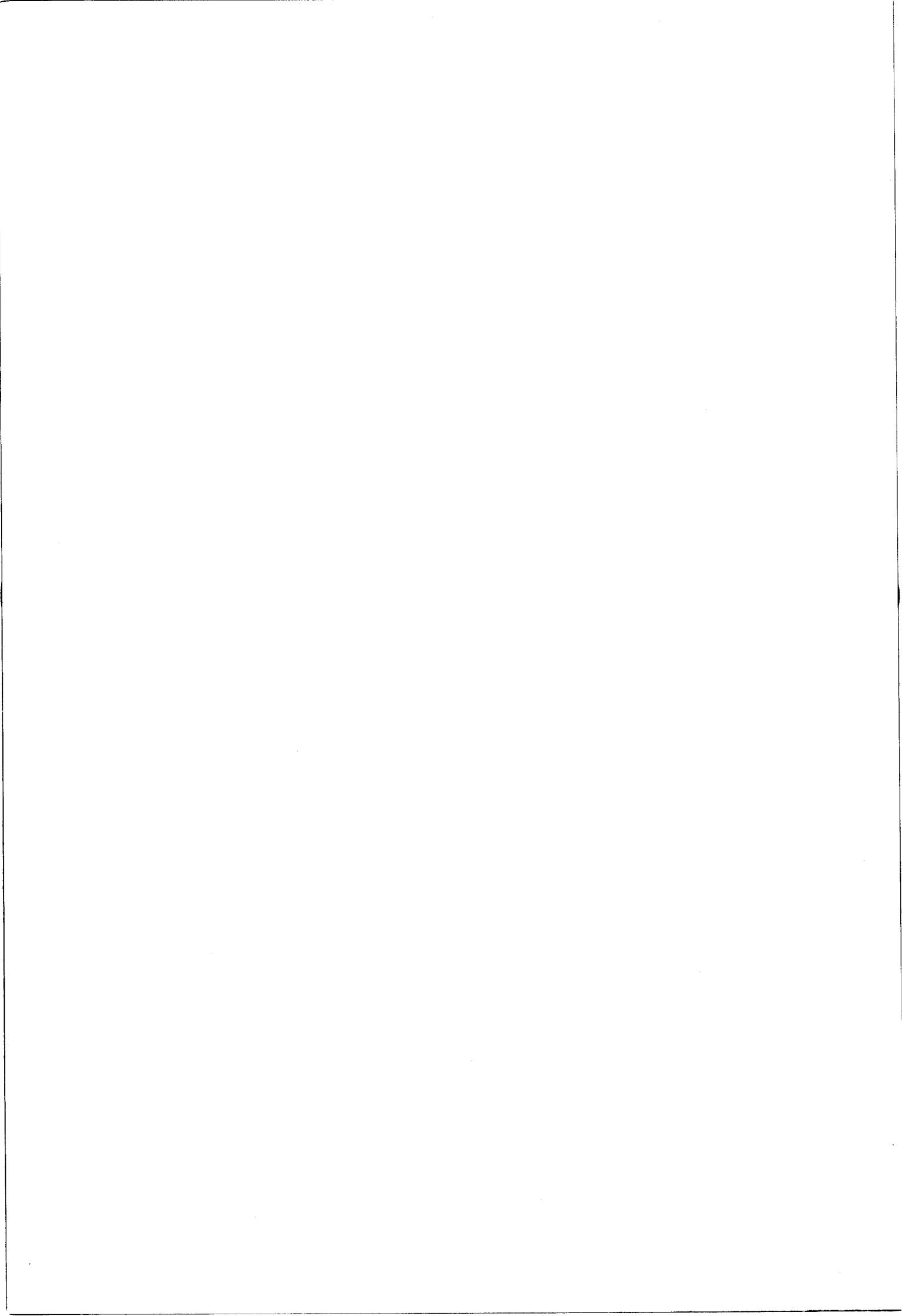
- [1] N. BLOEMBERGEN et L.O. MORGAN,  
J. Chem. Phys., 34 (1961) 842.
- [2] C. CHACHATY, A. FORCHIONI et J.C. RONFARD-HARET,  
Molec. Phys., 31 (1976) 325.
- [3] J.W. EMSLEY, S.R. SALMAN et R.A. STOREY,  
J. Chem. Soc., (B) (1970) 1513.
- [4] J.W. EMSLEY, J.C. LINDON, S.R. SALMAN et D.T. CLARK,  
J. Chem. Soc. Perkin II, (1973) 611.
- [5] S. CASTELLANO et A.A. BOTHNER-BY,  
J. Chem. Phys., 41 (1964) 3863.
- [6] L. ERNST,  
Z. Naturforsch., 30b (1975) 794.
- [7] C. CHACHATY, A. FORCHIONI et J. VIRLET,  
Can. J. Chem., 53 (1975) 648.
- [8] J.L. DUNCAN, A.R. FORRESTER, G. McCONNACHIE et P. MALLISON,  
J. Chem. Soc. Perkin II, (1973) 718.
- [9] R.W. KLUIBER et W. DeW. HORROCKS Jr.  
J. Amer. Chem. Soc., 88 (1966) 1399.
- [10] M. KARPLUS et G.K. FRAENKEL,  
J. Chem. Phys., 35 (1961) 1312.

- [11] H.M. McCONNELL,  
J. Chem. Phys., 24 (1956) 764.
- [12] J.A. POPLE et D.L. BEVERIDGE,  
Approximate molecular orbital theory,  
Mc Graw Hill, New-York (1970).
- [13] M.F. CHIU et B.T. SUTCLIFFE,  
Theor. Chim. Acta., 16 (1970) 331.
- [14] T. YONEZAWA, T. KAWAMURA et H. KATO,  
J. Chem. Phys., 50 (1969) 3482.
- [15] M.T. MELCHIOR  
J. Chem. Phys., 50 (1969) 511.
- [16] R.E. BENSON, D.R. EATON, A.D. JOSEY et W.D. PHILLIPS,  
J. Amer. Chem. Soc., 83 (1961) 3714.
- [17] V. LUCCHINI et P.R. WELLS,  
Organic Magnetic Res., 8 (1976) 137.



# VI

COMPLEXATION  
DE LA PYRIDINE-N-OXYDE  
PAR L'ION  $\text{Ni}^{++}$   
EN PRESENCE D'EAU



## INTRODUCTION.

Si l'étude structurale et dynamique des complexes de coordination, telle qu'elle a été développée au chapitre III constitue un excellent champ pour confronter les théories physicochimiques à l'expérience, les développements et les applications qui peuvent en être dégagés ne sont pas très évidentes et semblent réservées à quelques domaines très restreints et très spécialisés.

Cependant la résonance magnétique nucléaire dans le cas précis de ces composés peut constituer l'un des plus puissants outils d'analyse qui soient. Comme exemple, la solvatation de l'ion  $\text{Ni}^{++}$  par l'eau et la pyridine-N-oxyde a été choisie, et ceci pour plusieurs raisons : tout d'abord, le couple pyridine-N-oxyde ; Ni II a déjà été étudiée au chapitre III et de nombreux résultats sont disponibles, ensuite les complexes hexacoordonnés du nickel tant avec l'eau que la pyridine-N-oxyde ont été caractérisés par R.M.N., de plus, l'eau et la pyridine-N-oxyde sont quasiment miscibles, enfin l'eau constitue en chimie un solvant privilégié.

La solvatation de cations diamagnétiques est habituellement étudiée par R.M.N. dans des conditions où les échanges chimiques étant lents, les résonances correspondant au ligand libre et au ligand lié peuvent être observées séparément [11]. Dans ce cas, afin d'utiliser une seule échelle de sensibilité des spectromètres, on compare la résonance du ligand lié avec un satellite  $^{13}\text{C}$  de la résonance du ligand libre.

Le problème des cations paramagnétiques est quelque peu différent puisque les largeurs des diverses résonances rencontrées sont telles que la méthode précédente est inapplicable. Par contre, dans les conditions d'échange rapide, les déplacements de contact peuvent être utilisés avec profit.

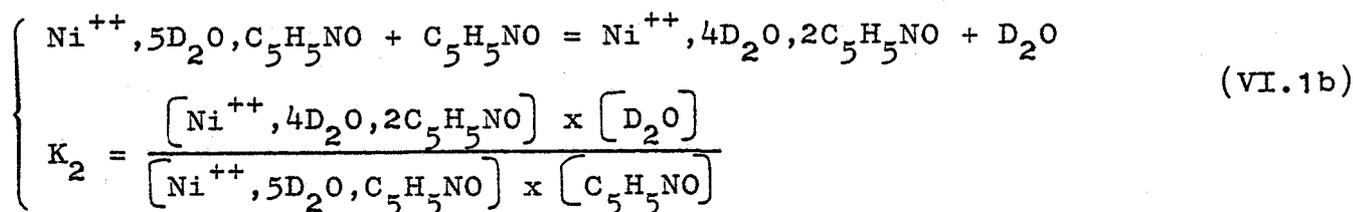
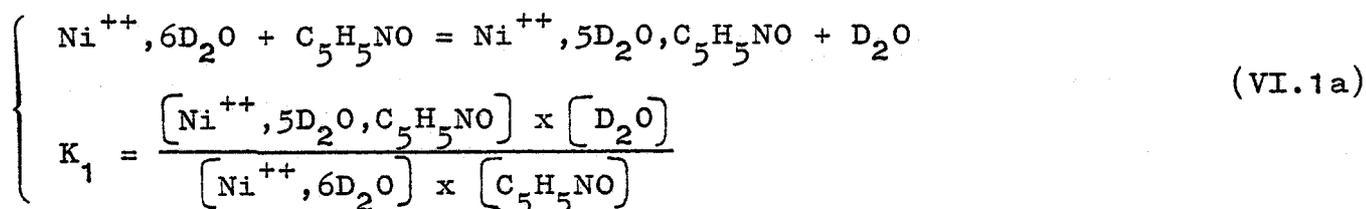
ANALYSE THEORIQUE.

On considère six équilibres chimiques mettant en jeu en plus de l'eau et de la pyridine-N-oxyde, sept espèces chimiques différentes provenant de la complexation de l'ion  $Ni^{++}$  par l'eau ou la pyridine-N-oxyde. Seuls les complexes hexacoordonnés sont envisagés puisque :

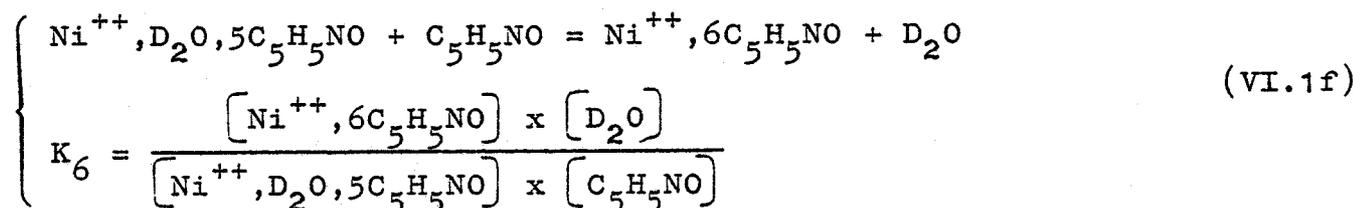
- En solution aqueuse, l'ion  $Ni^{++}$  est entouré de 6 molécules d'eau [1-3].

- En solution dans un mélange pyridine-N-oxyde, nitrométhane ou nitroéthane\*, l'ion  $Ni^{++}$  est entouré de six molécules de pyridine-N-oxyde [4-5].

Les six équilibres entre les différentes formes solvatées de l'ion  $Ni^{++}$  sont décrits par six constantes d'équilibre ce qui donne :



⋮  
etc



Comme première hypothèse simplificatrice, les différents isomères ayant une même stoechiométrie sont pris comme une seule et même espèce chimi-

---

\*Le nitrométhane et le nitroéthane ne se complexent pas.

que. Ceci apparaîtra plus loin comme le corollaire d'une autre simplification visant les déplacements de contact.

La concentration totale en ions  $Ni^{++}$  est égale à la somme des concentrations des différents complexes :

$$[Ni^{++}] = [Ni^{++}, 6D_2O] + [Ni^{++}, 5D_2O, C_5H_5NO] + \dots + [Ni^{++}, 6C_5H_5NO] \quad (VI.2)$$

En posant :  $\lambda = \frac{[C_5H_5NO]}{[D_2O]}$  et  $A = 1 + \sum_{i=1}^6 \lambda^i \prod_{j=1}^i K_j$ , il vient :

$$[Ni^{++}, 5D_2O, C_5H_5NO] = [Ni^{++}] \times \frac{\lambda K_1}{A} \quad (VI.3a)$$

$$[Ni^{++}, 4D_2O, 2C_5H_5NO] = [Ni^{++}] \times \frac{\lambda^2 K_1 K_2}{A} \quad (VI.3b)$$

⋮

$$[Ni^{++}, 6C_5H_5NO] = [Ni^{++}] \times \frac{\lambda^6 K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6}{A} \quad (VI.3f)$$

Chaque complexe va alors participer en fonction de sa concentration et du nombre de molécules de pyridine-N-oxyde qu'il contient au déplacement de contact  $\Delta\nu_k$  qui sera observé pour un noyau donné.

$$\begin{aligned} \Delta\nu_k &= \Delta\nu_{kmax}(Ni, 5D_2O, C_5H_5NO) \times \frac{[Ni^{++}, 5D_2O, C_5H_5NO]}{[C_5H_5NO]} \\ &+ 2\Delta\nu_{kmax}(Ni, 4D_2O, 2C_5H_5NO) \times \frac{[Ni^{++}, 4D_2O, 2C_5H_5NO]}{[C_5H_5NO]} \\ &\vdots \\ &+ 6\Delta\nu_{kmax}(Ni, 6C_5H_5NO) \times \frac{[Ni^{++}, 6C_5H_5NO]}{[C_5H_5NO]} \end{aligned} \quad (VI.4)$$

Les  $\Delta\nu_{kmax}$  sont les déplacements de contact qui seraient mesurés si les différents complexes pouvaient être isolés et observés individuellement. Ils sont les homologues des  $\Delta\omega_M$  définis au début du chapitre III.

A ce stade, il est nécessaire de procéder à de nouvelles simplifications. La première qui est implicitement contenue dans l'équation (VI.4) a déjà été utilisée sous une autre forme pour l'établissement des équations (VI.1). Elle consiste à considérer que pour un complexe d'une stoechiométrie donnée, il n'y a pas de différence entre les différentes géométries possibles et que tous les ligands de même espèce chimique sont équivalents. La seconde simplification peut paraître par certains points liée à la première puisqu'elle correspond à évaluer tous les  $\Delta\nu_{k\max}$  de l'équation (VI.4). Cette dernière simplification est nécessitée par le fait qu'il est quasiment impossible d'isoler les différents complexes les uns des autres et que les mesures ne donnent que des valeurs moyennées par les différents échanges possibles entre tous les sites de tous les complexes possibles.

Dans ces conditions, l'équation (VI.4) se ramène à :

$$\Delta\nu_k = \Delta\nu_{k\max} \cdot \frac{p}{A} \cdot \sum_{i=1}^6 i \lambda^i \prod_{j=1}^i K_j \quad (\text{VI.5})$$

équation dans laquelle p désigne le rapport  $\frac{[\text{Ni}^{++}]}{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}]}$ .

Dans le cas de temps de relaxation, on arrive à une équation analogue :

$$T_{1,2_k}^{-1} = T_{1,2_{k\max}}^{-1} \cdot \frac{p}{A} \cdot \sum_{i=1}^6 i \lambda^i \prod_{j=1}^i K_j \quad (\text{VI.6})$$

Si maintenant au lieu de faire intervenir le rapport  $\lambda = \frac{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}]}{[\text{D}_2\text{O}]}$  on préfère utiliser la concentration en pyridine-N-oxyde exprimée en fraction molaire  $X = \frac{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}]}{[\text{D}_2\text{O}] + [\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}]}$ , l'équation (VI.5) devient :

$$\Delta\nu_k = \Delta\nu_{k\max} \cdot \frac{p}{A} \sum_{i=1}^6 i \left(\frac{X}{1-X}\right)^i \prod_{j=1}^i K_j \quad (\text{VI.7})$$

## RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Des mesures de déplacement de contact et de temps de relaxation longitudinale ont été effectuées pour différentes solutions de pyridine-N-oxyde dans l'eau lourde en fonction de  $p$ . Toutes ces mesures ont été réalisées à 95°C de manière à être placées dans les conditions d'échange rapide, les valeurs de  $p$  étant toujours maintenues inférieures à  $5 \cdot 10^{-2}$ .

On remarque tout d'abord que pour une solution donnée de pyridine-N-oxyde de concentration  $X$ , les déplacements de contact (figure VI.1 par exemple) varient linéairement avec  $p$ . Il en va de même pour les vitesses de relaxation. Ces déplacements de contact, une fois normalisés par rapport à  $p$  sont trouvés directement proportionnels à  $X$  (figure VI.2). Dans le cas des  $^{13}\text{C}$  où les mesures ont pu être effectuées dans deux champs magnétiques différents, on remarque la bonne concordance des résultats ce qui confirme la validité de l'hypothèse "échange rapide".

L'équation établie en fonction des figures VI.1 et 2 pour rendre compte des variations des déplacements de contact avec  $p$  et  $X$  est donc :

$$\Delta\nu_k = \Delta\nu_{k \text{ limite}} \cdot p \cdot X \quad (\text{VI.8})$$

D'une manière analogue on a pour les  $T_1$  (figure VI.3)

$$T_{1k}^{-1} - T_{1k_0}^{-1} = p \cdot X \cdot T_{1k \text{ limite}}^{-1} \quad (\text{VI.9})$$

Ici,  $T_{1k_0}$  décrit la relaxation du noyau en absence d'ions paramagnétiques.

Il est à noter que ces deux équations sont valables uniquement dans le domaine  $0 \leq X \leq 0,3$  qui a jusqu'à présent été étudié. Les valeurs  $\Delta\nu_{k \text{ limite}}$  et  $T_{1k \text{ limite}}$  sont reportées dans le tableau VI.1.

L'identification entre la théorie et les résultats expérimentaux va se traduire sur les équations (VI.7) et (VI.8) par :

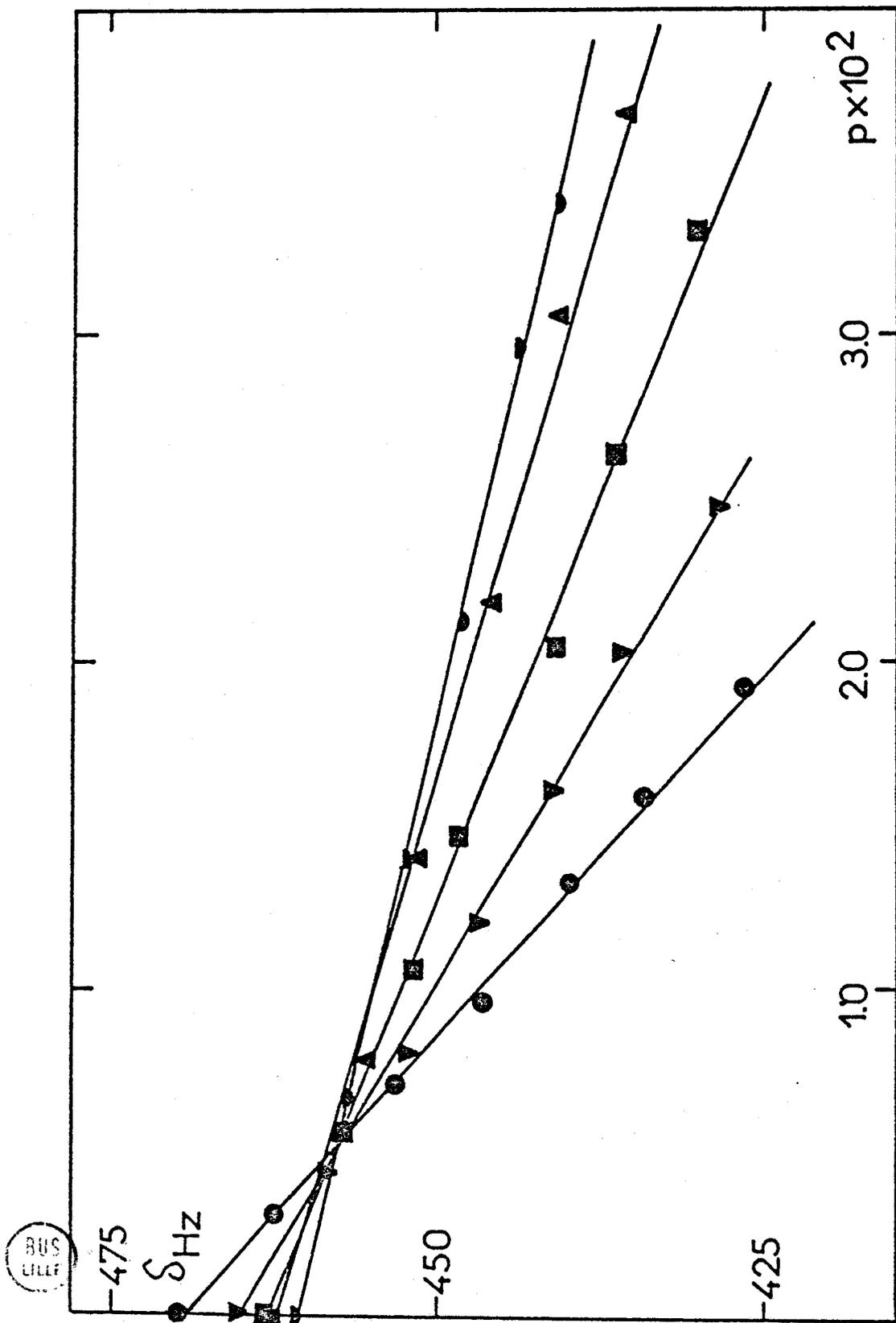


Figure VI.1 - Déplacements chimiques du proton ortho en fonction du rapport p

$$\left( p = \frac{[\text{Ni}^{++}]}{[\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}]} \right)$$
 pour différentes valeurs de X : ▼ X = 0,044 ; ▲ X = 0,069 ;  
 ■ X = 0,098 ; ▼ X = 0,170 ; ● X = 0,278.

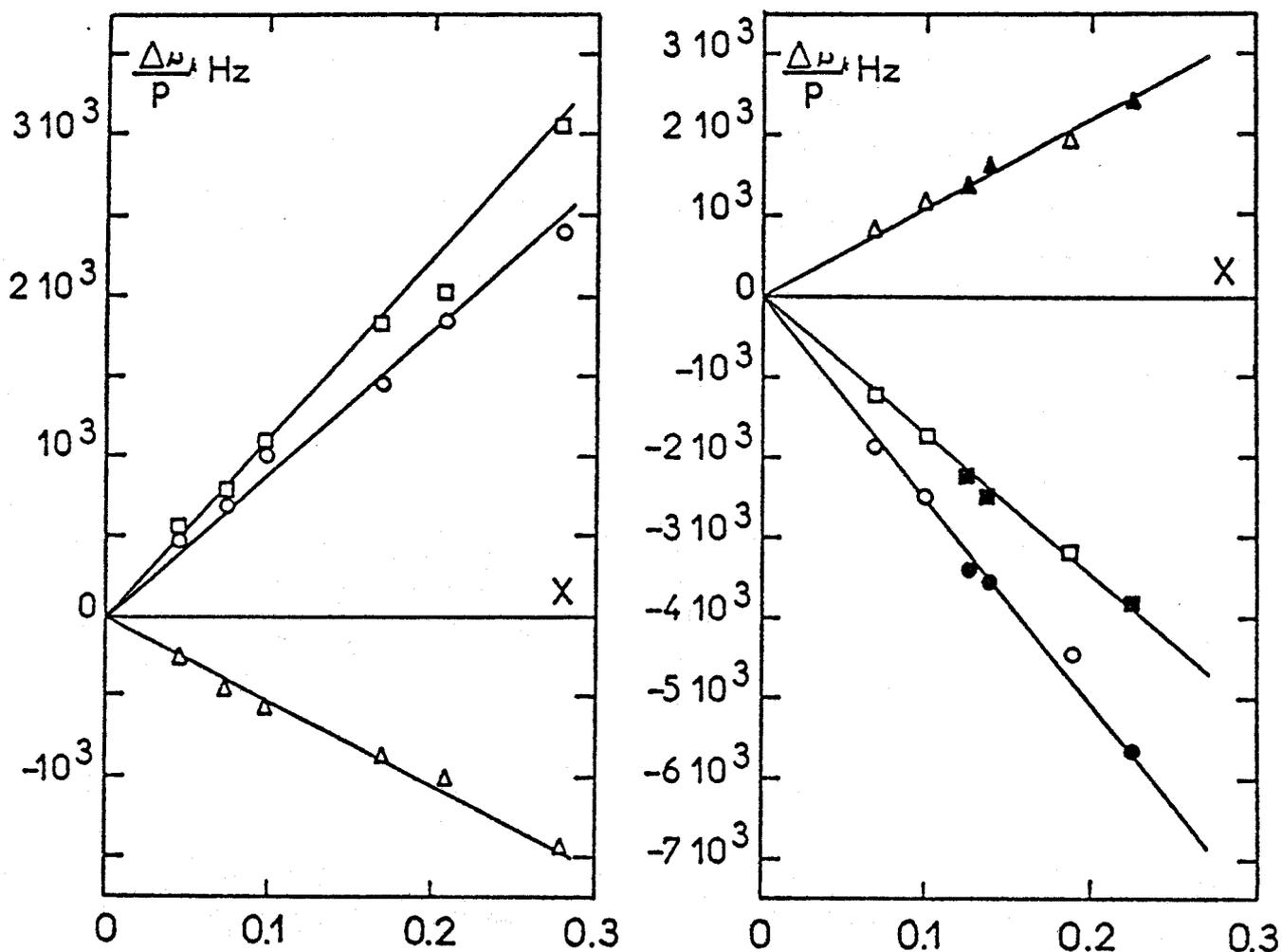


Figure VI.2 - Déplacements de contact normalisés par rapport à p en fonction de X pour les protons (I) et les  $^{13}\text{C}$ (II) de la pyridine-N-oxyde en solution dans  $\text{D}_2\text{O}$ .

o et • positions ortho

Δ et ▲ positions meta

□ et ■ position para

o ; Δ et □ mesures effectuées dans un champ de 23,5 Kgauss

• ; ▲ et ■ mesures effectuées dans un champ de 18,7 Kgauss (valeurs multipliées par 1,25).



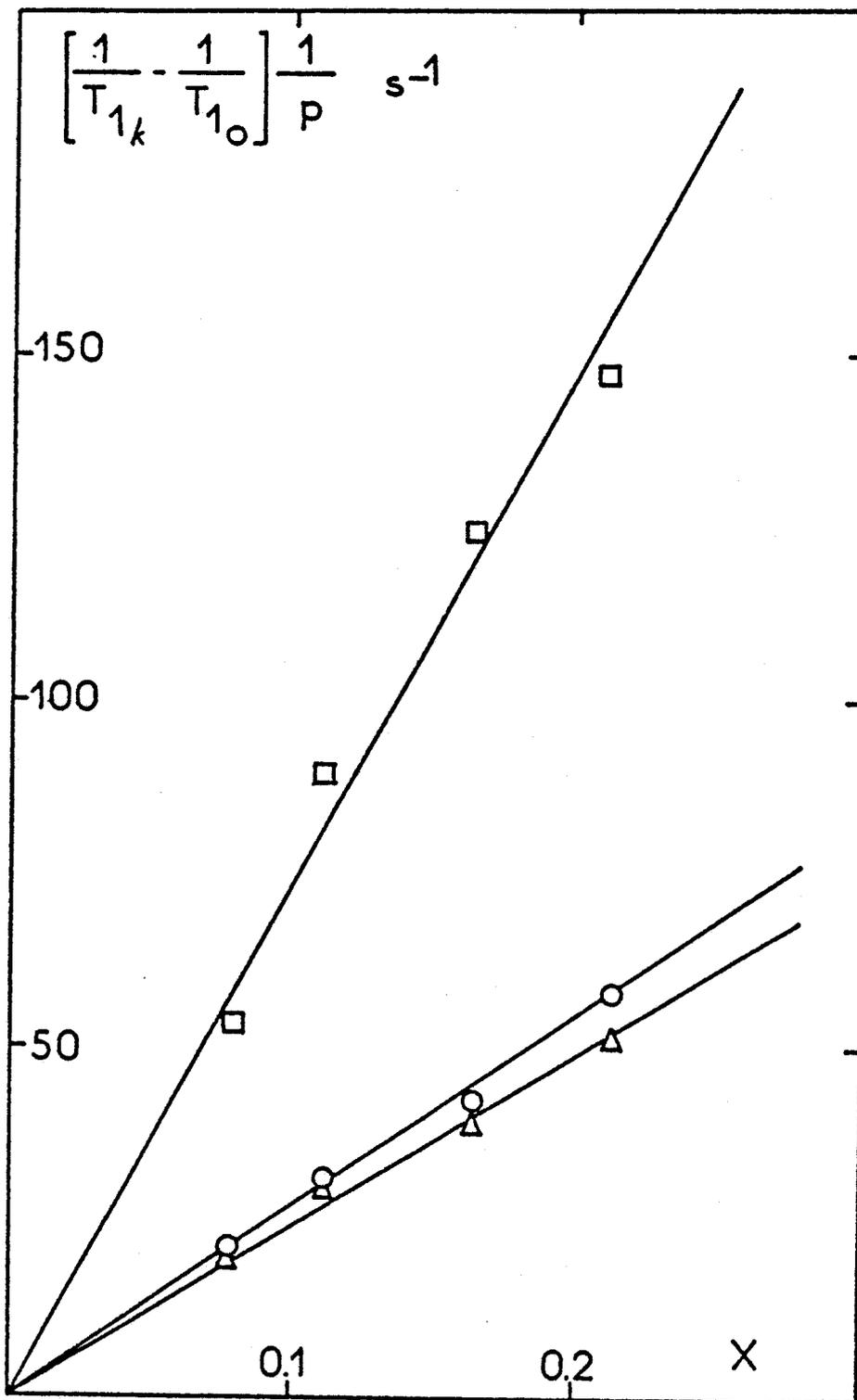


Figure VI.3 - Vitesses de relaxation longitudinale des  $^{13}\text{C}$  normalisées par rapport à  $p$  en fonction de  $X$ .  
 $\square$   $^{13}\text{C}$  ortho ;  $\Delta$   $^{13}\text{C}$  meta ;  $\circ$   $^{13}\text{C}$  para.

Tableau VI.1

Déplacements de contact et temps de relaxation longitudinale limites

noyau \ pos.	ortho	méta	para
H $\Delta\nu_k$ limite	$9,00 \cdot 10^3$ Hz	$-5,30 \cdot 10^3$ Hz	$1,08 \cdot 10^4$ Hz
C $\Delta\nu_k$ limite	$-2,54 \cdot 10^4$ Hz	$1,10 \cdot 10^4$ Hz	$-1,74 \cdot 10^4$ Hz
$T_1$ limite	$1,37 \cdot 10^{-3}$ s	$4,00 \cdot 10^{-3}$ s	$3,61 \cdot 10^{-3}$ s

(Champ  $H_0 = 23,5$  Kgauss et  $T = 368^\circ\text{K}$ ).



$$\Delta\nu_{k \text{ limite}} \cdot X = \frac{\sum_{i=1}^6 i \left(\frac{X}{1-X}\right)^i \prod_{j=1}^i K_j}{1 + \sum_{i=1}^6 \left(\frac{X}{1-X}\right)^i \prod_{j=1}^i K_j} \cdot \Delta\nu_{k \text{ max}} \quad (\text{VI.10})$$

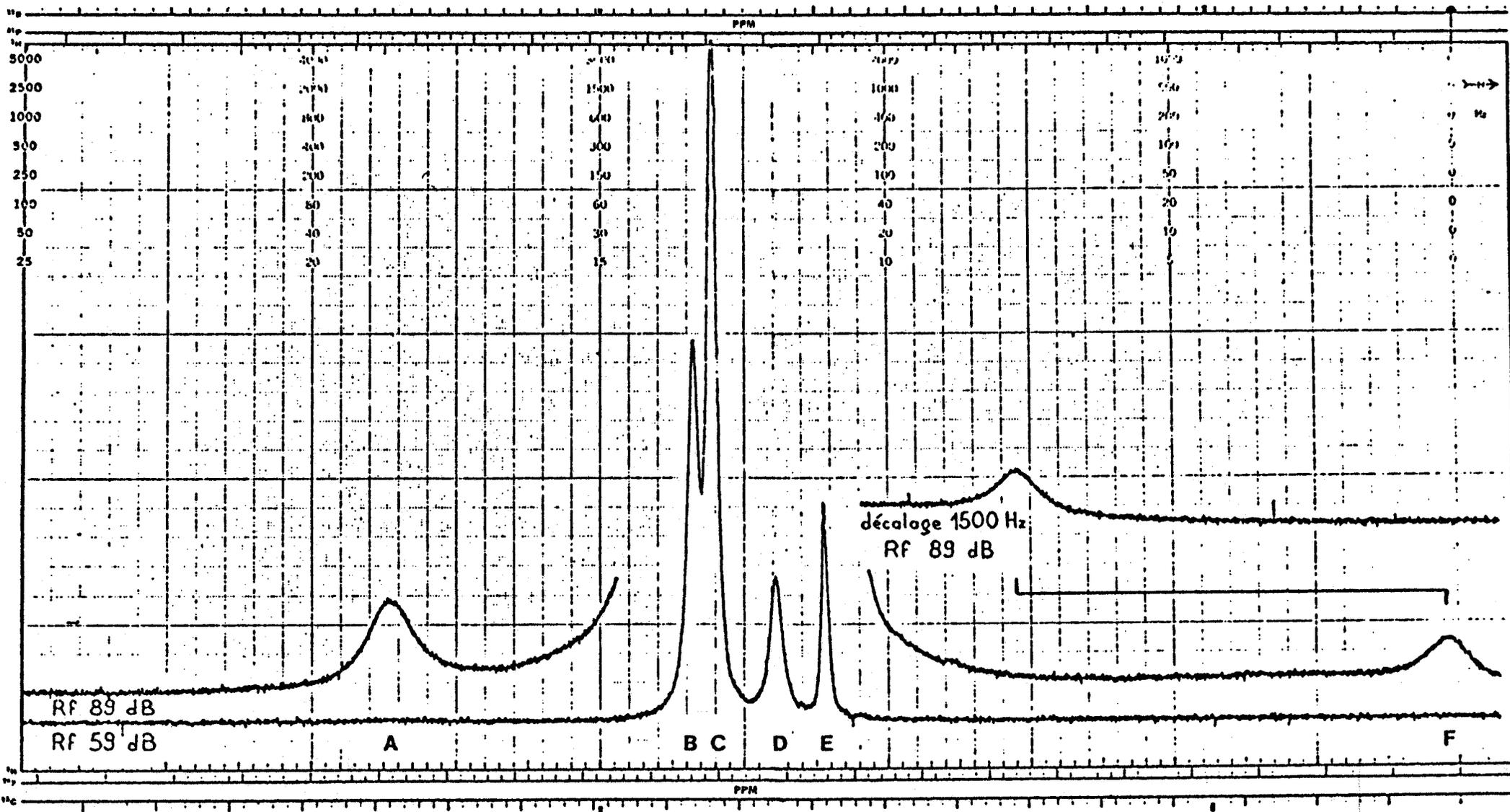
La connaissance de  $\Delta\nu_{k \text{ max}}$  est donc nécessaire au calcul des  $K_j$ .

Pour déterminer  $\Delta\nu_{k \text{ max}}$ , plusieurs méthodes peuvent être utilisées :

- La première consiste à mesurer directement  $\Delta\nu_{k \text{ max}}$  en absence de tout échange molécule liée-molécule libre, c'est-à-dire en opérant à basse température. A  $-12^\circ\text{C}$  on mesure ainsi pour le proton méta  $\Delta\nu_{k \text{ max}} = -1140 \text{ Hz}$  et pour le proton para  $\Delta\nu_{k \text{ max}} = 2570 \text{ Hz}$  sur une solution  $X = 0,094$ ,  $p = 6,32 \cdot 10^{-2}$  (figure VI.4). Le signal du proton ortho est malheureusement trop large pour permettre une mesure. Ces deux valeurs ramenées à  $95^\circ\text{C}$  compte tenu de la loi de Curie donnent si on définit  $\zeta = \frac{\Delta\nu_{k \text{ limite}}}{\Delta\nu_{k \text{ max}}}$  :  $\zeta_{\text{méta}} = 6,8$  et  $\zeta_{\text{para}} = 6,0$  soit une valeur moyenne  $\zeta = 6,4 \pm 0,4$ .

- La seconde méthode fait appel aux résultats de la littérature sur différents complexes de pyridine-N-oxyde avec le nickel [4-6]. La même différence devant exister entre les complexes  $(\text{Ni}(\text{AA})_2(4 \text{ picoline-N-oxyde})_2)$  et  $(\text{Ni}^{++}(4 \text{ picoline-N-oxyde})_6)$  d'une part et  $(\text{Ni}(\text{AA})_2(\text{pyridine-N-oxyde})_2)$  et  $(\text{Ni}^{++}(\text{pyridine-N-oxyde})_6)$  d'autre part, les  $\Delta\omega_M$  du chapitre III multipliés respectivement par  $\frac{55}{44}$ ,  $\frac{39}{26}$  et  $\frac{80}{67}$  doivent redonner au facteur  $2\pi$  près les  $\Delta\nu_{k \text{ max}}$  des protons ortho, méta et para. Ces rapports proviennent des déplacements de contact relatifs observés pour les protons les différents complexes de pyridines-N-oxyde avec l'ion  $\text{Ni}^{III}$ . Tous calculs faits, on trouve  $\zeta = 6,4 \pm 0,7$ .

- La troisième méthode consiste à comparer les résultats d'une analyse aux rayons X du complexe  $(\text{Ni}^{++}(\text{pyridine-N-oxyde})_6)$  [7] avec ceux provenant des mesures de déplacements de contact et de temps de relaxation. On utilise pour cela la procédure exposée au chapitre III en calculant en fonction de  $\zeta$  la distance  $d = \text{Ni O}$  et l'angle  $\psi = \widehat{\text{NiON}}$ . Cette procédure passe par l'analyse de la délocalisation de la densité de spin et de son influence sur la relaxation nucléaire.



BUS  
LILLE

Figure VI.4 - Spectre R.M.N. d'un gramme de pyridine-N-oxyde dissout dans 2 cc de D<sub>2</sub>O enregistré à -12°C avec le dioxane comme référence interne. La quantité de sulfate de nickel hydraté ajoutée est égale à 202 mg. La largeur totale du spectre est égale à 5000 Hz. Les massifs A et F correspondent respectivement aux protons méta et para de la pyridine-N-oxyde liée à l'ion Ni<sup>++</sup> ; les pics B et C aux protons ortho et méta-para de la pyridine-N-oxyde non liée ; le pic D est la résonance de HDO et le pic E provient du dioxane.

DELOCALISATION DE LA DENSITE DE SPIN.

Dans les conditions d'échange rapide, les déplacements de contact exprimés en Hz sont reliés à la constante de couplage hyperfin par une variante de l'équation (I.29)

$$\Delta\nu_k = -a_k \cdot \frac{H_o}{h} \cdot \frac{g_e^2 \beta_e^2 S(X+1)}{3 kT} \cdot x_o \quad (\text{VI.11})$$

Dans cette équation,  $x_o$  qui représente la fraction de molécules ayant un environnement paramagnétique masque en fait un certain nombre de phénomènes qui ont été décrits au début de ce chapitre. La signification exacte de  $x_o$  sera abordée plus loin. Mais en attendant on remarque immédiatement sur cette équation que pour un  $x_o$  donné les déplacements de contact  $\Delta\nu_k$  sont directement proportionnels à la constante de couplage hyperfin  $a_k$  quel que soit le noyau considéré à condition d'effectuer les mesures dans le même champ magnétique. Le traitement élaboré au chapitre III à partir des équations de Karplus-Fraenkel et McConnell, et, représenté par la relation (III.6) s'applique donc aux  $\Delta\nu_k$ . Un moyen de s'affranchir de  $x_o$  consiste à utiliser les  $\Delta\nu_k$  limite du tableau VI.1. Les résultats sont représentés par la figure VI.5 sur laquelle figurent également ceux provenant du chapitre III (valeurs expérimentales et calcul I.N.D.O. sur le radical cation de la pyridine-N-oxyde). Les modifications apportées par le changement de complexe sont minimales ; pour une valeur moyenne  $Q_{CH}^H = -28$  gauss on a  $Q_{C,C}^C = -5$  gauss et  $Q_C^C = 41$  gauss au lieu de -8 et 35 gauss respectivement au chapitre III. La délocalisation de la densité de spin se fait toujours à travers le système  $\pi$  du ligand et des densités de spin limite ( $\rho_k$  limite) dans les orbitales  $2p_z$  des carbones peuvent être calculées à partir des différents  $\Delta\nu_k$  limite en utilisant soit  $Q_{CH}^H = -28$  gauss soit les trois paramètres provenant du calcul I.N.D.O. (pour mémoire  $Q_{CH}^H$  ortho = -31,5 gauss ;  $Q_{CH}^H$  méta = -23 gauss et  $Q_{CH}^H$  para = -28 gauss).

RELAXATION NUCLEAIRE DES  $^{13}C$ .

A 95°C, seuls les temps de relaxation nucléaire longitudinale ont pu être mesurés avec précision. Les élargissements des raies, trop faibles pour permettre des relevés cohérents proviennent cependant de

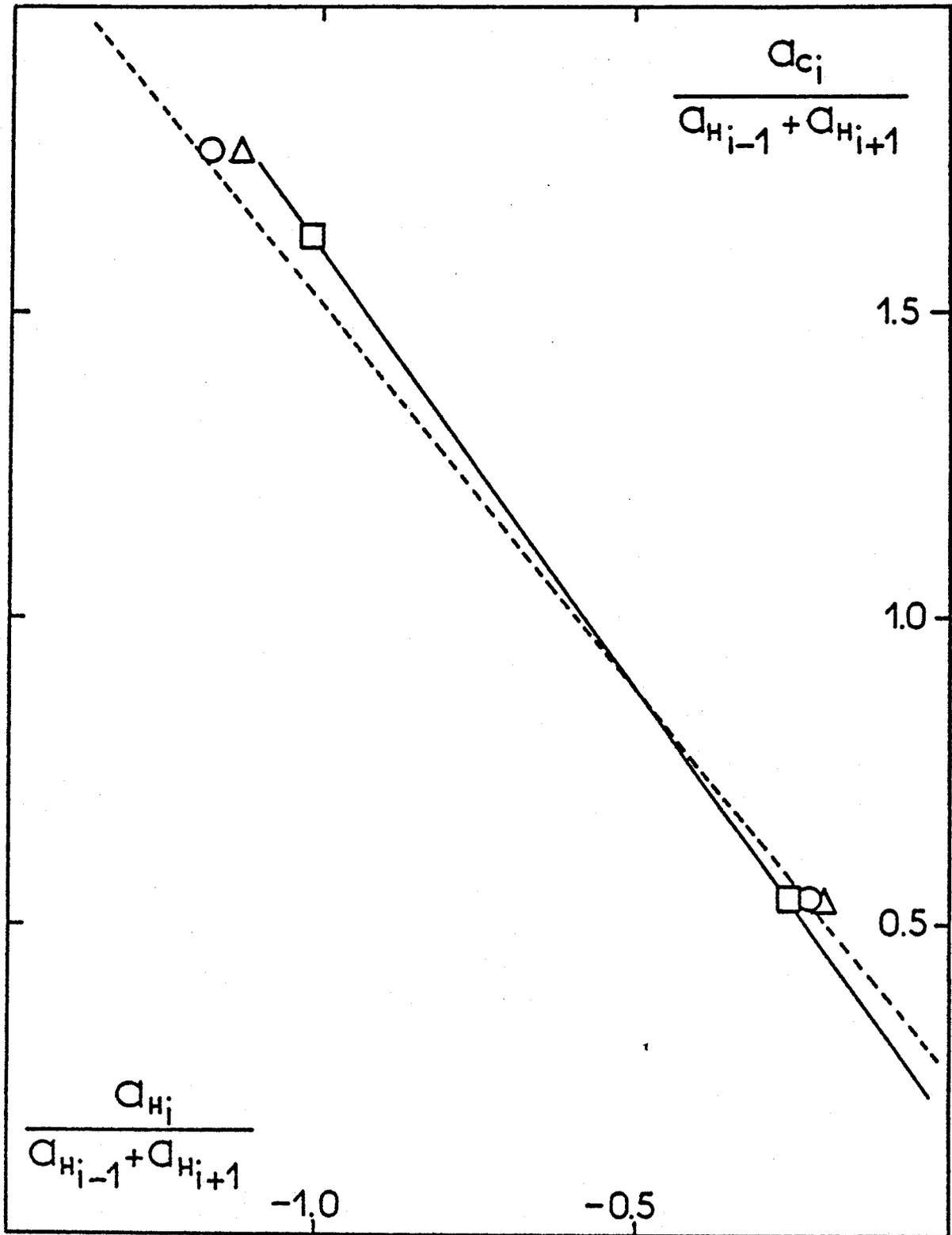


Figure VI.5 - Vérification de la loi de Karplus et Fraenkel et détermination des constantes  $Q_C^C$  et  $Q_{C'C}^C$ .



□ points obtenus avec les déplacements de contact limite du tableau VI.1.

○ points provenant du chapitre III (complexe  $[(C_5H_5NO)_2Ni(AA)_2]$ )

Δ points provenant du calcul I.N.D.O. sur le radical cation de la pyridine-N-oxyde.

temps de relaxation transversale beaucoup plus court que les  $T_1$  correspondant.

Dans ces conditions, les simplifications permettant le passage des équations (III.7) à l'équation (III.14a) demeurent valables. La construction de la partie dipolaire des couplages hyperfins peut être effectuée d'une manière analogue à celle du chapitre III à partir de la densité de spin locale  $\rho_k$  limite, de la distance à l'ion métallique  $r_k$  et de l'angle  $\theta_k$  entre les axes de symétrie des deux tenseurs. En faisant intervenir  $\zeta$ , l'équation (III.27) devient :

$$D_k^2 = \left[ \left( \frac{\hbar \gamma_c g_e \beta_e}{r_k^3} + \frac{\rho_k \text{ limite}}{\zeta} \cdot \frac{D_C}{2S} \right)^2 - 3 \frac{\hbar \gamma_c g_e \beta_e}{r_k^3} \cdot \frac{\rho_k \text{ limite}}{\zeta} \frac{D_C}{2S} \sin^2 \theta_k \right] \quad (\text{VI.12})$$

et l'équation (III.14a) s'écrit :

$$T_{1k \text{ limite}}^{-1} = \zeta \cdot \frac{4}{5} \cdot \left( \frac{D_k}{\hbar} \right)^2 \tau_{c_1} \quad (\text{VI.13})$$

La méthode de minimisation utilisée aux chapitres III et IV reste valable et on peut alors tracer les courbes  $d_{\text{NiO}} = f(\zeta)$  et  $\psi_{\text{NiON}} = f(\zeta)$  (figure VI.6). Les deux jeux de courbes (a) et (b) proviennent des deux choix possibles pour les constantes  $Q_{\text{CH}}^{\text{H}}$ . On constate alors que le meilleur accord avec les données cristallographiques (trait pointillé) [7] est atteint pour  $\zeta = 6,0 \pm 0,2$  cas (a) c'est-à-dire densités de spin calculées avec  $Q_{\text{CH}}^{\text{H}} = -28$  gauss. Il est à noter que tout au long des courbes (a) et (b) de la figure VI.5 la convergence des  $\tau_{c_1}$  est meilleure que 1% ce qui ne permet pas l'usage d'une équation analogue à l'équation (III.30) consistant à rechercher le zéro de la dérivée par rapport à  $\zeta$  :

$$\frac{\partial \left( \frac{\Delta \tau_{c_1}}{\langle \tau_{c_1} \rangle} \right)}{\partial \zeta} = 0 \quad (\text{VI.14})$$

ce qui aurait permis de ne pas utiliser la comparaison avec la cristallographie.

Il est maintenant possible connaissant le paramètre  $\zeta$  de reprendre l'étude du complexe.

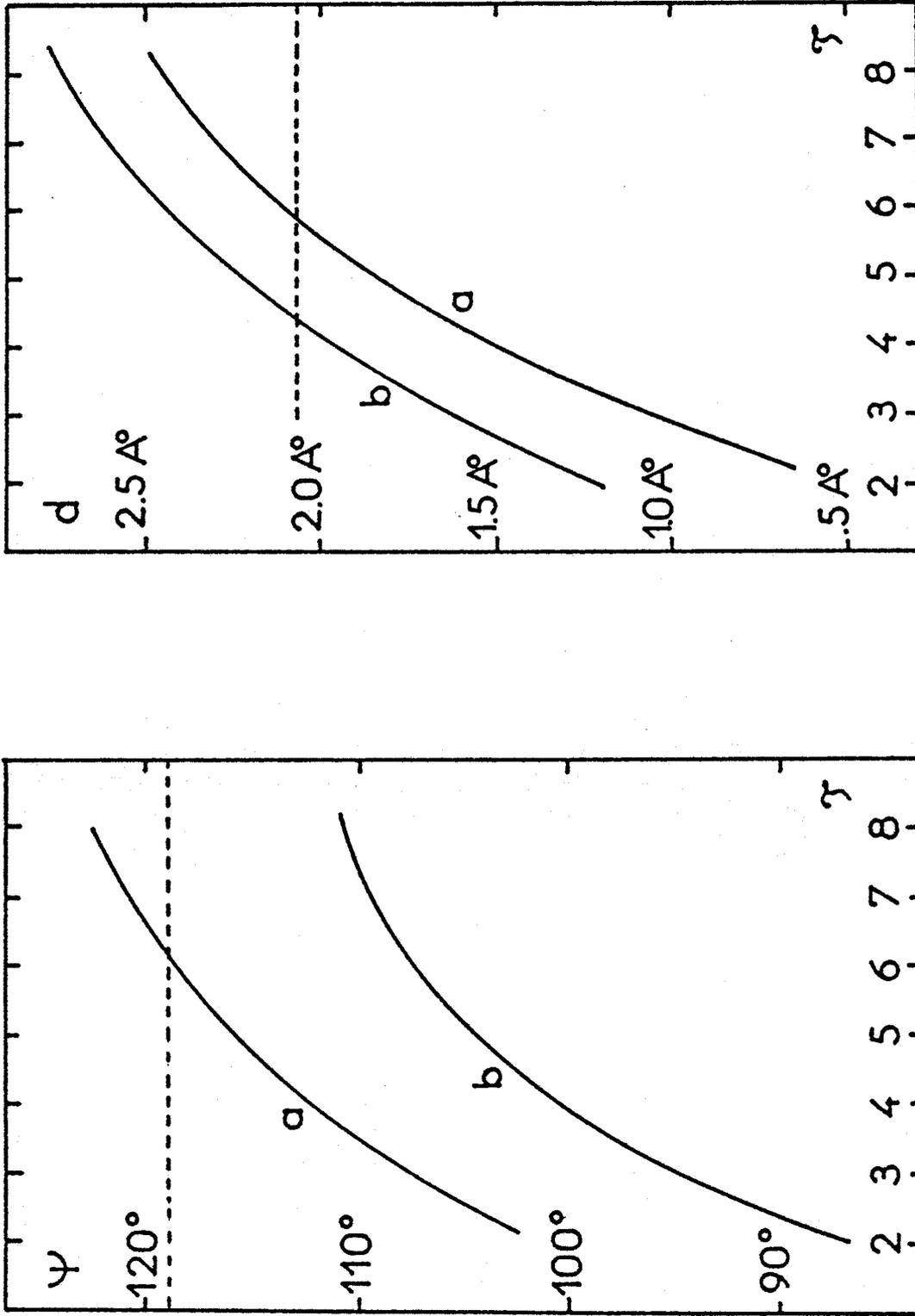


Figure VI.6 - Variations de  $\psi_{NiO}$  et  $d_{NiO}$  en fonction de  $\tau = \frac{\Delta\nu_k \text{ limite}}{\Delta\nu_k \text{ max}}$

Les courbes a ont été obtenues dans l'hypothèse  $Q_{CH}^H = -28$  gauss

Les courbes b dans l'hypothèse  $Q_{CH}^H \text{ ortho} = -31,5$  gauss ;  $Q_{CH}^H \text{ méta} = -23$  gauss et  $Q_{CH}^H \text{ para} = -28$  gauss.

Les traits pointillés indiquent les valeurs obtenues par l'analyse aux rayons X [7].



COMPLEXE [Ni<sup>++</sup>-(Pyridine-N-Oxyde)]

La valeur déterminée pour  $\zeta$  (valeur moyenne entre les trois déterminations  $\zeta = 6,3$ ) permet de calculer les différentes constantes de couplage, densités de spin et temps de relaxation pour les différents atomes. Toutes ces valeurs sont rassemblées dans le tableau VI.2. Bien entendu, la géométrie du complexe déterminée par relaxation est en accord avec les résultats de l'étude aux rayons X. Il est intéressant de noter toutefois le temps de corrélation calculé à partir des  $T_{1k}$  avec la formule (VI.13) :  $\tau_{c_1} = 3,3 \cdot 10^{-11}$  sec cas (a) et  $\tau_{c_1} = 2,9 \cdot 10^{-11}$  sec cas (b), valeurs très voisines de celles du chapitre III ce qui conduit naturellement à proposer la même conclusion, à savoir l'existence d'un mouvement propre à la molécule de ligand dans la sphère de coordination du complexe.

Le point le plus intéressant concerne sans aucun doute le fait que c'est l'hypothèse de travail (a) ( $Q_{CH}^H = -28$  gauss) qui semble vérifiée, cette fois-ci. Ceci pourrait être corrélié avec une modification de la structure électronique provoquée par le changement de complexe ou de solvant. Quoiqu'il en soit, la comparaison avec le calcul I.N.D.O. sur le radical cation de la pyridine-N-oxyde (Tableau VI.3) laisse encore apparaître une grande analogie entre les deux espèces.

NOMBRE DE COORDINATION.

L'équation (VI.11) reliant la constante de couplage hyperfin au déplacement de contact fait intervenir la fraction de molécule ayant un environnement paramagnétique :  $x_0$ . Comme il l'a été dit au chapitre II (équation (II.9))  $x_0$  s'exprime habituellement comme le produit du rapport  $p$  par le nombre de coordination  $q$ . Dans le cas présent où plusieurs complexes sont en concurrence,  $q$  est une fonction de  $X$  et des  $K_j$ . L'équation (VI.7) donne :

$$q = \frac{\sum_{i=1}^6 i \left(\frac{X}{1-X}\right)^i \prod_{j=1}^i K_j}{1 + \sum_{i=1}^6 \left(\frac{X}{1-X}\right)^i \prod_{j=1}^i K_j} \quad (\text{VI.15})$$

Tableau VI.2

Caractéristiques des complexes  $[\text{Ni}^{++}(\text{pyridine-N-oxyde})_6]$

mesure \ position		ortho	meta	para
Constante de couplage hyperfin (gauss)	H	-0,074	+0,044	-0,08
	C	+0,208	-0,090	+0,143
Densité de spin dans l'orbitale $2p_z$	hypothèse (a)	$5,28 \cdot 10^{-3}$	$-3,14 \cdot 10^{-3}$	$6,28 \cdot 10^{-3}$
	hypothèse (b)	$4,86 \cdot 10^{-3}$	$-3,83 \cdot 10^{-3}$	$6,28 \cdot 10^{-3}$
Temps de relaxation $T_1$ $^{13}\text{C}$		$8,63 \cdot 10^{-3}$	$2,52 \cdot 10^{-2}$	$2,28 \cdot 10^{-2}$

L'hypothèse (a) correspond à  $\overline{Q_{\text{CH}}^{\text{H}}} = -28$  gauss, et, l'hypothèse (b) à :

$Q_{\text{CH ortho}}^{\text{H}} = -31,5$  gauss ;  $Q_{\text{CH meta}}^{\text{H}} = -23$  gauss et  $Q_{\text{CH para}}^{\text{H}} = -28$  gauss.



Tableau VI.3

Comparaison entre les valeurs expérimentales et le calcul I.N.D.O.  
sur le radical cation de la pyridine-N-oxyde

	ortho		meta		para	
	C	H	C	H	C	H
A	+1,46	-0,517	-0,629	+0,308	+1,00	-0,616
B	+1,05	-0,686	-0,758	+0,275	+1,00	-0,631
C	0,842		-0,500		+1,00	
D	0,969		-0,525		+1,00	

A : Constantes de couplage hyperfin expérimentales normalisées par rapport à  $C_4$ .

B : Constantes de couplage hyperfin I.N.D.O. normalisées par rapport à  $C_4$ .

C : Densités de spin expérimentales (hypothèse (a) ) normalisées par rapport à  $C_4$ .

D : Densités de spin I.N.D.O. normalisées par rapport à  $C_4$ .



Les  $i$  étant les nombres de coordination réels,  $q$  n'est plus qu'un nombre de coordination apparent. Expérimentalement, dans l'intervalle  $0 \leq X \leq 0,3$  on constate (équations (VI.8) et (VI.9) que  $q$  suit la loi :

$$q = \zeta \cdot X \quad (\text{VI.16})$$

La comparaison directe des équations (VI.15) et (VI.16) permet, en éliminant  $q$ , une détermination analytique des  $K_j$  :

$$K_j = \frac{\zeta - j + 1}{j} \quad (\text{VI.17})$$

En fait, puisqu'on se limite aux faibles valeurs de  $X$ , seuls les premiers termes de la série compteront. La figure VI.7 rend compte des variations de  $q$  avec  $X$ . Les points expérimentaux sont obtenus à partir des déplacements de contact en faisant la moyenne sur les trois positions ortho, méta et para. Les fractions  $f_i$  des différents complexes obtenues à partir des équations (VI.3) en utilisant les  $K_j$  déterminées par la relation (VI.17) sont également portées sur cette figure. Il est visible que seuls les complexes contenant moins de 4 molécules de pyridine-N-oxyde sont en concentration non négligeable et sont donc susceptibles d'influencer les mesures. Les seules constantes que l'on puisse raisonnablement définir au vu de ces mesures sont  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  dont les logarithmes décimaux sont respectivement 0,80, 0,42 et 0,156.

Les valeurs expérimentales des rapports  $K_2/K_1$  et  $K_3/K_2$  sont alors très proches des valeurs statistiques [10] :

	Valeurs expérimentales	Valeurs statistiques
$K_2/K_1$	0,412	0,417
$K_3/K_2$	0,550	0,533

### CONCLUSION.

En plus de l'étude du complexe  $[\text{Ni}^{++}(\text{pyridine-N-oxyde})_6]$  intéressante en elle-même pour un physicochimiste, ce chapitre a montré la possibilité d'utiliser la R.M.N. comme un appareil de mesure classique mais avec tous les avantages que présente la spectroscopie en général comme méthode ne perturbant pas le milieu.

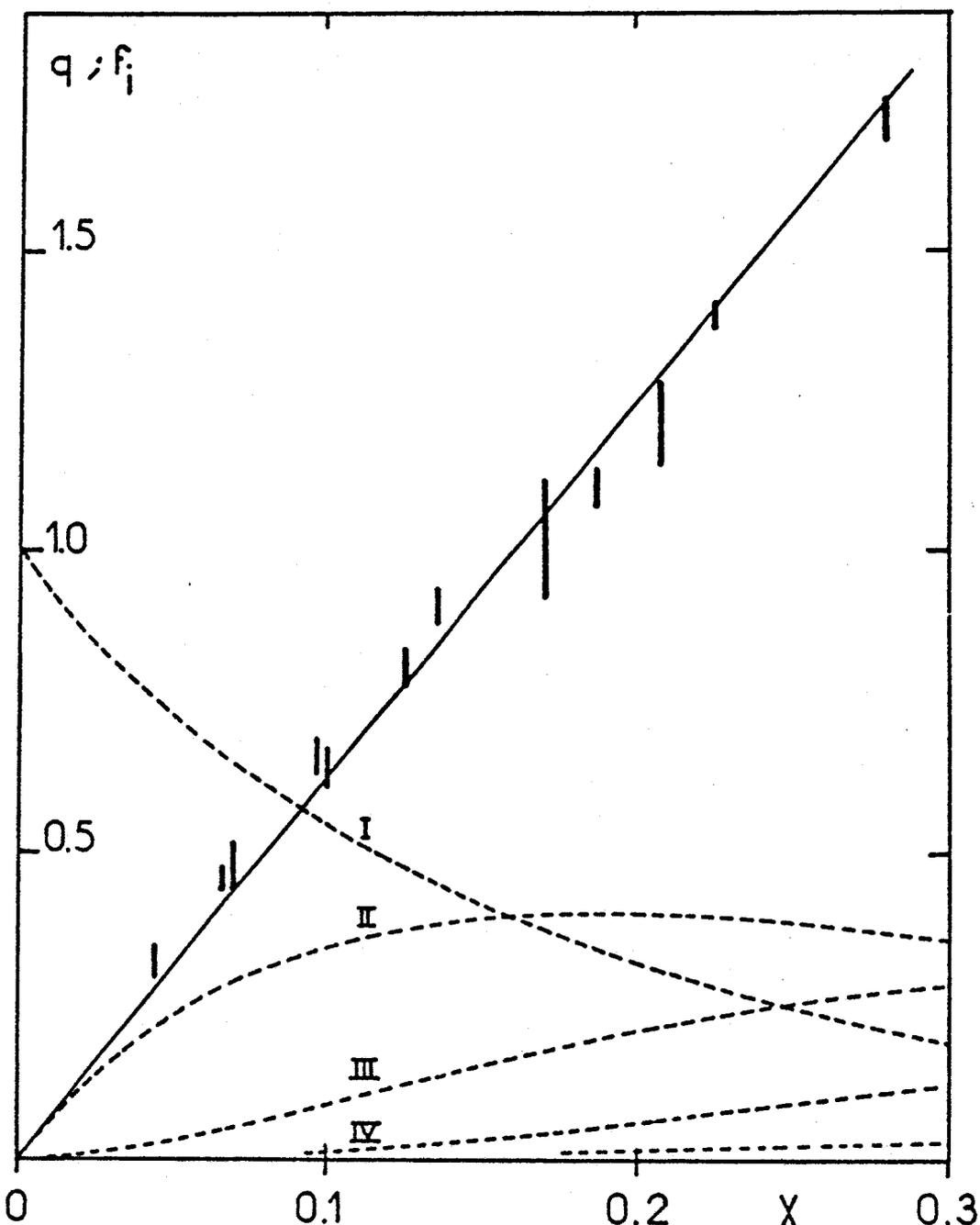


Figure VI.7 - Variation du nombre de coordination apparent  $q$  en fonction de  $X$ . Les points expérimentaux (traits verticaux) ont été obtenus en faisant la moyenne sur les trois positions (ortho, méta et para). La longueur des traits donnant la précision de la mesure est donnée par la déviation standard. Les variations des fractions  $f_i$  des différents complexes calculées à partir des équations (VI.3) avec les  $K_j$  déterminés suivant la relation (VI.17) sont également reportées (traits pointillés) : I complexe ( $\text{Ni}^{++}, 6\text{D}_2\text{O}$ ) ; II complexe ( $\text{Ni}^{++}, 5\text{D}_2\text{O}, \text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ ) ; III complexe ( $\text{Ni}^{++}, 4\text{D}_2\text{O}, 2\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ ) ; IV complexe ( $\text{Ni}^{++}, 3\text{D}_2\text{O}, 3\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ ).

RHS  
LILF

Les avantages de l'observation du  $^{13}\text{C}$  sur celle du proton pour de tels problèmes [8] n'apparaissent pas aussi évidents que lors des chapitres précédents. Cependant, la détermination de  $\zeta$  à partir des résultats des mesures de relaxation est grandement facilitée par l'utilisation du  $^{13}\text{C}$  à la place de celle du proton pour plusieurs raisons (simplicité dans la construction de la partie dipolaire du couplage hyperfin par rapport au proton ; effet du paramagnétisme ambiant sur la relaxation nucléaire petit devant l'influence de l'ion métallique ou de la densité de spin locale ; déplacements de contact beaucoup plus importants, etc ...).

En fait, comme méthode d'étude des phénomènes de complexation la R.M.N. du proton plus routinière semble mieux adaptée bien que les mêmes résultats puissent être obtenus en  $^{13}\text{C}$ . Là où le  $^{13}\text{C}$  est quasiment irremplaçable, c'est lorsqu'on veut analyser la structure électronique du ligand.

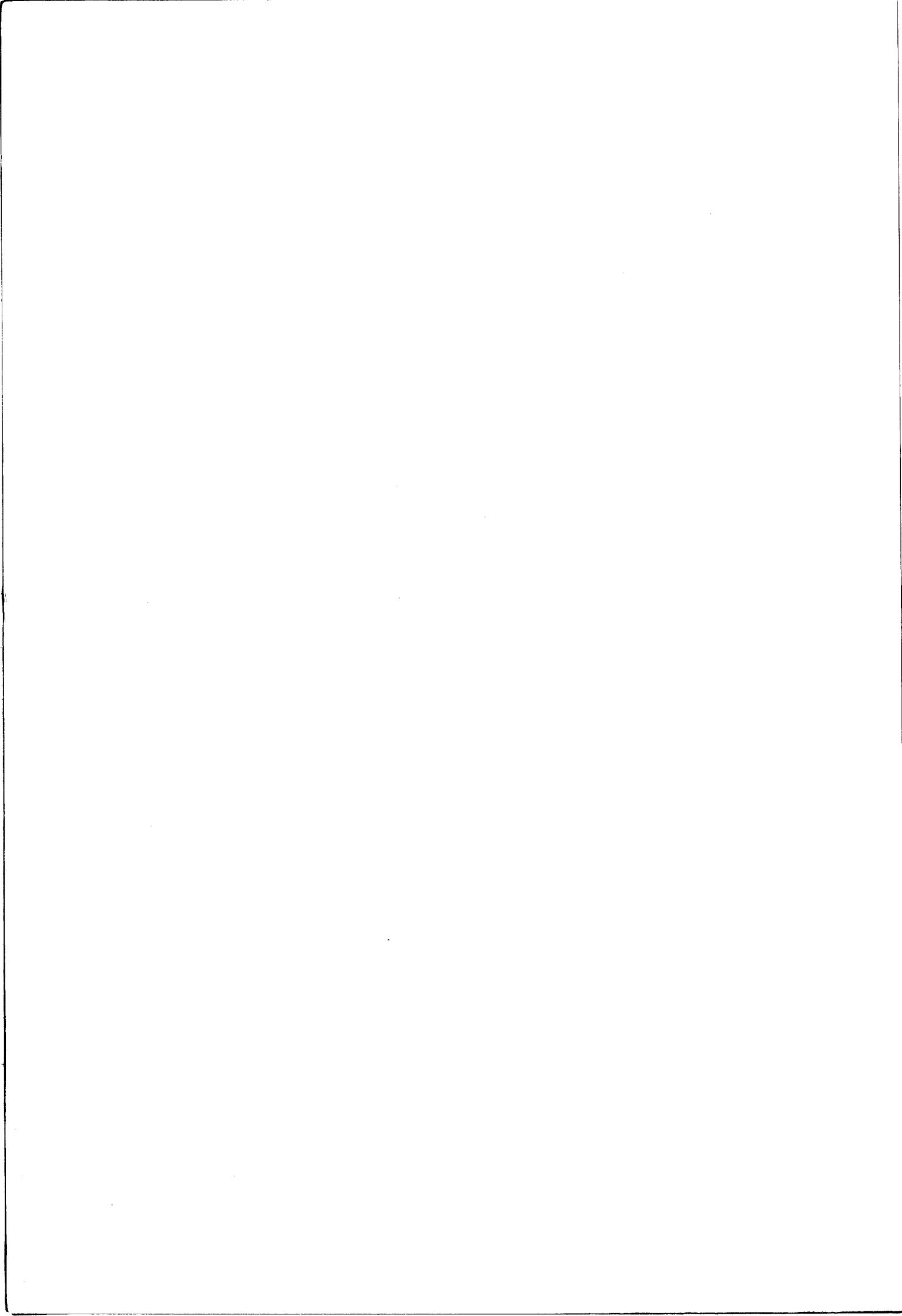
Un mot enfin à propos des résultats concernant  $\zeta$  et la variation des  $\Delta\nu_k$  avec X. L'extrapolation à X = 1 de la droite de la figure VI.6 conduit pratiquement à évaluer  $\zeta$  et le nombre de coordination maximum (q = 6). Il faut souligner ici qu'un tel résultat est purement fortuit. Il ne dépend que des pouvoirs donneurs comparés de l'eau et de la pyridine-N-oxyde vis-à-vis de l'ion  $\text{Ni}^{++}$ . Les résultats expérimentaux indiquent simplement que l'eau et la pyridine-N-oxyde ont des pouvoirs donneurs très voisins ; ce qui n'est pas le cas de la pyridine et de l'eau puisque pour X = 0,036 on détermine  $q = 3,5 \pm 0,3$  [8]. Ceci est d'ailleurs très bien corrélé avec des résultats de spectroscopie optique [9] sur des complexes hexacoordonnés puisque le remplacement de six molécules d'eau par six molécules de pyridine-N-oxyde ne perturbe pratiquement pas les niveaux énergétiques ; l'atome de nickel étant dans les deux cas entouré de six atomes d'oxygène. Par contre lorsqu'on passe à un environnement constitué par six atomes d'azote ( $\text{NH}_3$  ou pyridine) la modification est considérable et le rapport du paramètre de champ cristallin au paramètre de Racah passe de 0,93-0,98 à 1,20 [9].

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VI

- [1] R.E. CONNICK et D. FIAT,  
J. Chem. Phys., 44 (1966) 4103.
- [2] A.M. CHMELNICK et D. FIAT,  
J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 2875.
- [3] J. GRANOT, A.M. ACHLAMA et D. FIAT,  
J. Chem. Phys., 61 (1974) 3043.
- [4] W.D. PERRY, R.S. DRAGO, D.W. HERLOCKER, G.K. PAGENKOPF et  
K. GZWORNIK,  
Inorg. Chem., 10 (1971) 1087.
- [5] I. BERTINI, D. GATTESCHI et A. SCOZZAFAVA,  
Inorg. Chim. Acta, 6 (1972) 185.
- [6] J.C. RONFARD-HARET et C. CHACHATY,  
Chem. Phys. (sous presse).
- [7] A.D. VAN INGEN SCHENAU, G.C. VERSCHOOR et C. ROMERS,  
Acta. Crystallographica Sec. B 30 pt 7 (1974) 1686.
- [8] P. MIGNOT et J. Ph. GRIVET,  
Chem. Phys., 15 (1976) 261.
- [9] J. REEDYK, P.W.N.M. VAN LEEUWEN et W.L. GROENEVELD,  
Recueil trav. chim. Pays-Bas, 87 (1968) 129.
- [10] F.A. COTTON et G. WILKINSON,  
"Advanced Inorganic Chemistry" 3<sup>rd</sup> edition p. 649,  
Interscience, New York (1972).
- [11] D.P. OLANDER, R.S. MARIANELLI et R.C. LARSON,  
Anal. Chem., 41, 8 (1969) 1097.

# VII

CONCLUSION GENERALE



Les résultats expérimentaux s'articulent autour de quelques points principaux. En reprenant le plan du premier chapitre, on rencontrera dans l'ordre des lois reliant les densités de spin aux constantes de couplage hyperfin puis, les lois décrivant l'influence de ce couplage hyperfin sur les spectres de résonance magnétique nucléaire (déplacements chimiques et relaxation).

#### COUPLAGE HYPERFIN ET DENSITES DE SPIN.

On a montré dans les chapitres précédents que les complexes étudiés pouvaient en ce qui concerne les relations entre les constantes de couplage et les densités de spin, servir de modèles aux radicaux  $\pi$ . Si la relation de McConnell [1] a déjà par ailleurs été largement discutée et modifiée [2, 3], il n'en reste pas moins que la précision n'est pas une de ses caractéristiques principales (voir par exemple la figure IV.10 ou le chapitre III). Or la plupart des résultats expérimentaux a été interprétée en faisant intervenir plus ou moins explicitement cette relation. C'est pourquoi on ne pourra pas exiger d'eux une précision trop grande.

La plus grande partie de ces résultats concerne le couplage hyperfin des  $^{13}\text{C}$  dans trois positions différentes. En reprenant le plan du premier chapitre, on trouve dans l'ordre :

- le noyau appartenant au système  $\pi$
- le noyau en  $\alpha$  du système  $\pi$
- le noyau en  $\beta$  de ce système.

Pour les noyaux appartenant au système  $\pi$ , la relation de Karplus et Fraenkel [4] a été dans tous les cas vérifiée avec une précision satisfaisante. L'ensemble des résultats donne  $Q_C^C \approx 38$  gauss. Cette valeur est en léger excès par rapport aux calculs théoriques qui convergent au voisinage de 35 gauss [4-7] ; mais la précision est telle qu'on peut considérer que ces deux valeurs sont en excellent accord.

Il n'en va pas de même pour le terme  $Q_{C'C}^C$ . Les déterminations expérimentales, très proches des calculs I.N.D.O. effectués sur les différents modèles oscillent toutes entre -8 et -11 gauss, ce qui est très en deçà des prévisions des théoriciens ( $\sim -14$  gauss).

L'examen du couplage des carbones en position  $\alpha$  peut à cet égard apporter quelques éclaircissements. L'hypothèse d'une relation du type McConnell est examinée sur la figure VII.2 en tenant compte de tous les résultats des chapitres III. et IV. Dans l'hypothèse où  $\langle Q_{CH}^H \rangle = -28$  gauss, on détermine ainsi  $\langle Q_{C'C}^C \rangle = -16$  gauss. Cette valeur est alors très voisine de celles calculées par les théoriciens pour la relation de Karplus et Fraenkel [4-7]. La nature de la liaison chimique semble donc jouer un rôle important sur les paramètres d'interaction  $\sigma$ - $\pi$ . Enfin, il est facile de vérifier que les  $Q_{C'C}^C$  varient comme les  $Q_{CH}^H$  : le fait d'utiliser plusieurs valeurs de  $Q_{CH}^H$  disperse les points de la figure VII.1.

Le couplage hyperfin des carbones en position  $\beta$  présente d'autres éléments de discussion ; mais demande lui aussi la connaissance la plus précise possible de la densité de spin localisée sur le carbone auquel se rattache le groupe alkyle substituant, c'est-à-dire que bon gré mal gré on doit faire intervenir la relation de McConnell avec toutes les incertitudes que cela implique. Un moyen de s'affranchir des variations de  $Q_{CH}^H$  avec la position du substituant a été l'introduction du paramètre  $\lambda$  (équation (IV.12)) dans les relations (IV.11) et (IV.13) ce qui permet également une normalisation par rapport au composé étudié et autorise la comparaison entre les résultats provenant de sources différentes (figure VII.2). On remarque alors malgré une dispersion relativement importante que le couplage angulaire des  $^{13}\text{C}$  est correctement décrit par l'équation (IV.10a) toujours dans la limite où la relation de McConnell est admise.

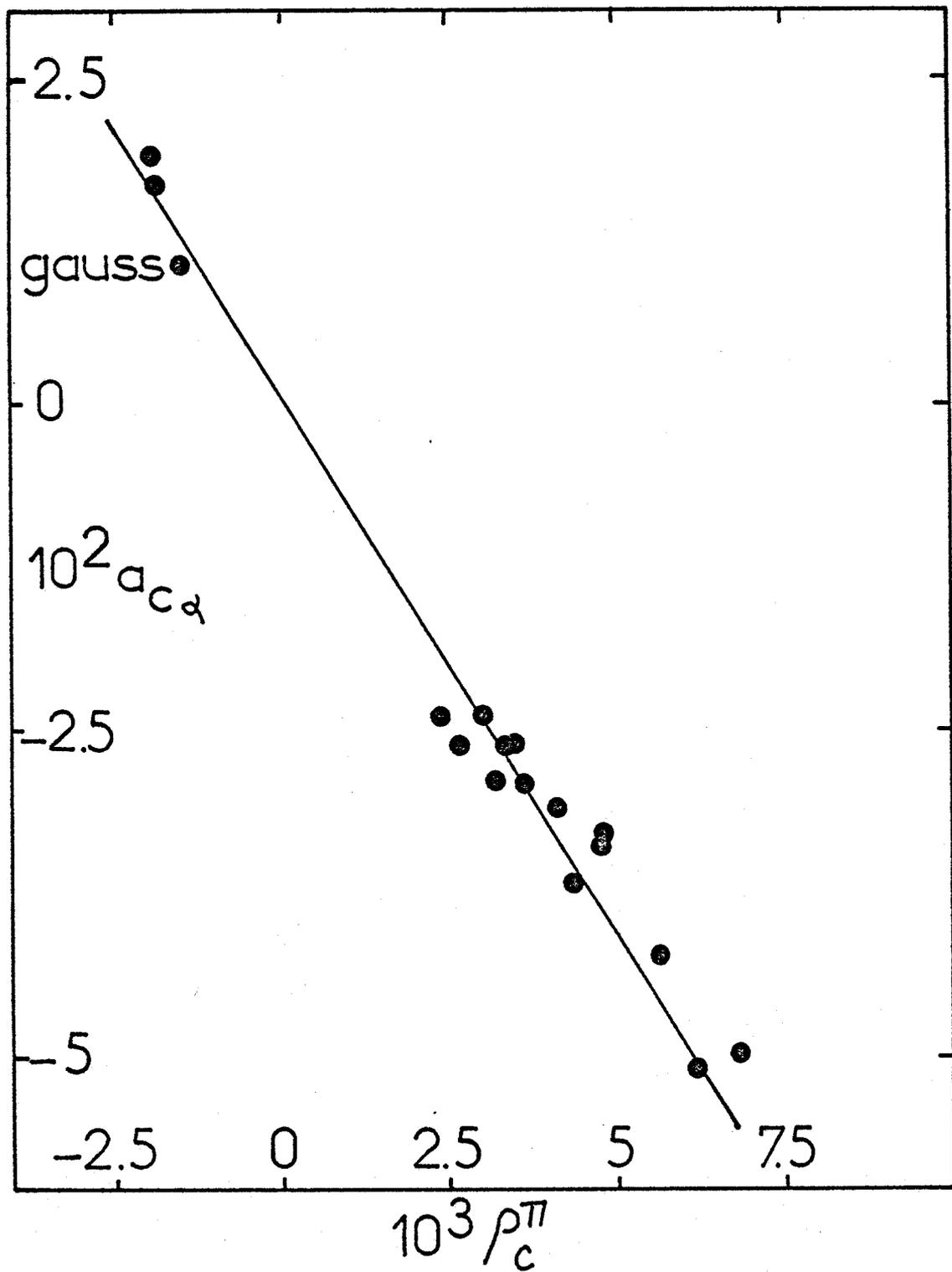


Figure VII.1 - Proportionnalité entre densités de spin et constantes de couplage des carbones  $\alpha$ , vérification d'une relation du type :

$$a_{C\alpha} = Q_{C\alpha}^C \rho_C^{\pi}$$

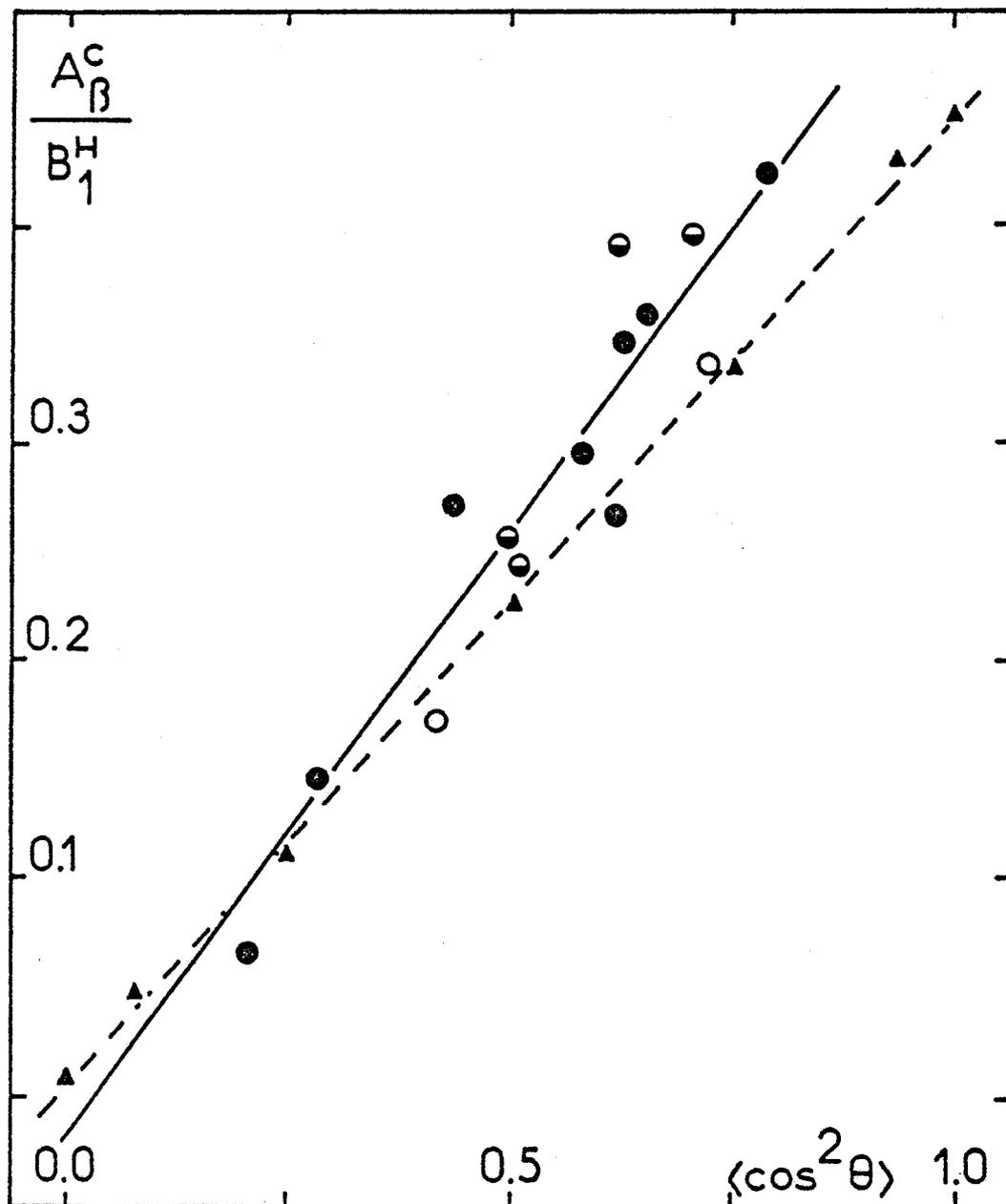


Figure VII.2 - Dépendance angulaire du couplage hyperfin des  $^{13}\text{C}_{\beta}$ .  
 Numérisation des équations (IV.11) à (IV.13) pour différents cas.

- ▲ et /- calculs I.N.D.O. sur le radical cation de l'éthyl-4-aniline  
 ○ alkyl pyridines-N-oxyde-Ni II  
 ● alkyl anilines Ni II  
 ● radicaux organiques (référence 10).

BUS  
LILLE

### DEPLACEMENTS DE CONTACT.

Tous les déplacements paramagnétiques observés avec l'ion  $Ni^{++}$  ont été analysés en tant que pur contact. L'absence de pseudo-contact, provoqué par la délocalisation de l'électron à travers les orbitales  $2p_z$  des molécules de ligand, a été justifiée expérimentalement par l'application des relations caractéristiques des radicaux  $\pi$ . En fait cette position doit être nuancée puisqu'on sait maintenant que le traitement représenté par l'équation (III.6) est d'une si grande souplesse qu'il admet sans frémir des variations de 30% de certaines constantes. On ne peut donc plus parler d'absence TOTALE d'effet pseudo-contact, cependant, la précision du traitement des résultats expérimentaux n'est pas suffisante, ne serait-ce que pour estimer une éventuelle participation de l'effet pseudo-contact au déplacement observé.

Si l'analyse des déplacements paramagnétiques, prise isolément, n'est donc pas capable de fournir une réponse nette quant à l'absence ou la présence d'un quelconque effet pseudo-contact, la conjonction avec certains résultats de relaxation est beaucoup plus précise du fait des relations existant entre les temps de relaxation et les constantes couplage hyperfin.

### RELAXATION NUCLEAIRE TRANSVERSALE.

L'intérêt principal de la relation (III.15) a été la possibilité de connaître  $T_{1e}$  et par la suite ses variations avec la température. La confirmation expérimentale (figure III.4) de la validité de cette formule a été utilisée alors comme justification des simplifications faites pour passer des équations (III.7) aux équations (III.13). Mais la validité de la relation (III.15) implique également que la constante de couplage hyperfin  $A$  est connue avec suffisamment de précision. On a donc ici un nouveau test concernant l'absence d'effet de pseudo contact puisque la figure III.4 montre que la relation (III.15) est valide dans le domaine de température considéré (figure III.5). Le rassemblement des résultats concernant les trois composés dont la relaxation a été étudiée au chapitre III permet après traitement suivant la relation (III.15) de dresser la figure VII.3. Le bon comportement des résultats concernant l'éthyl-2-pyridine-N-oxyde vis-à-vis de l'équation (III.15) avait déjà été signalé au chapitre III ; ici, on est amené à constater

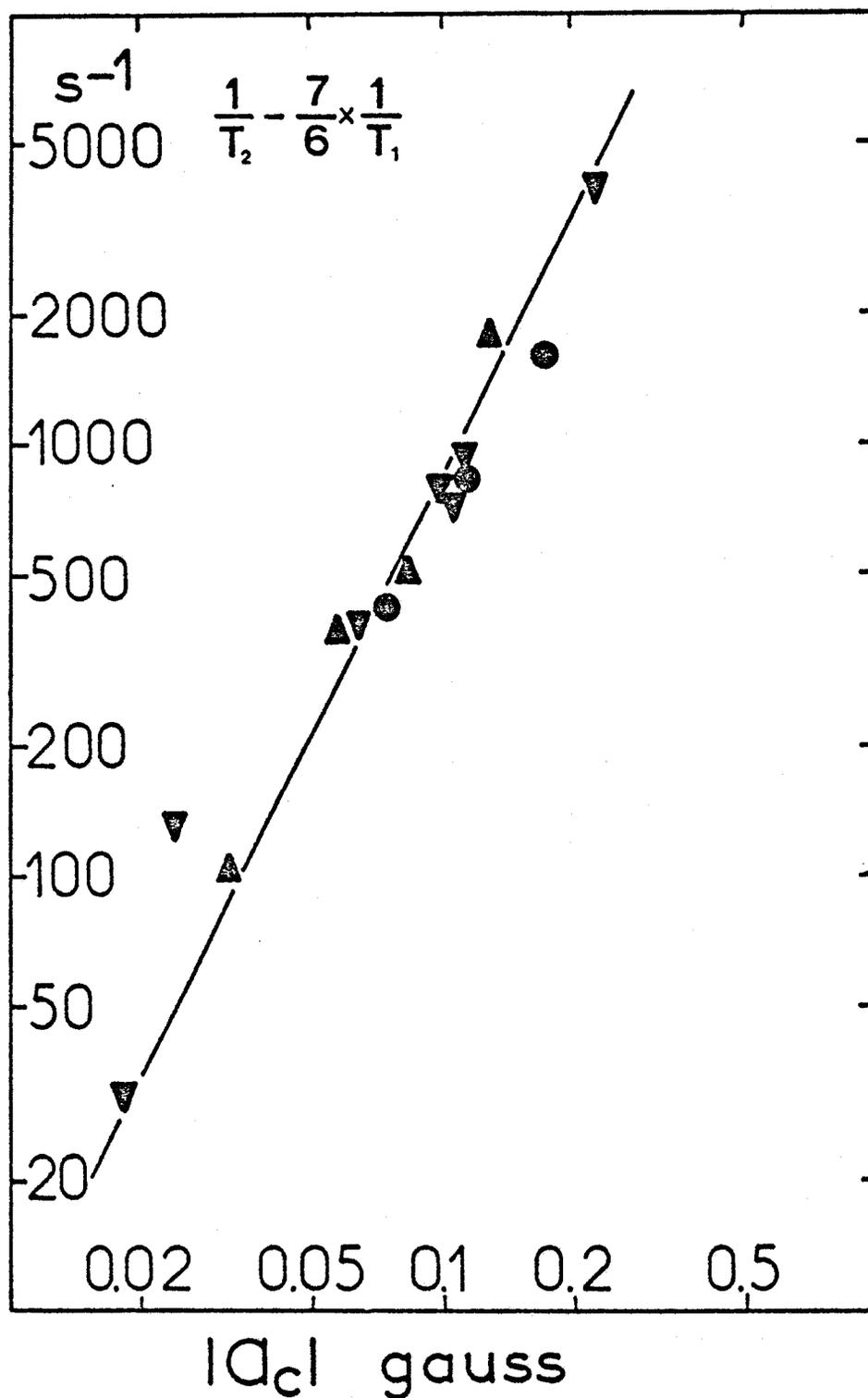


Figure VII.3 - Vérification de l'équation (III.15) pour les différentes pyridines-N-oxyde dont la relaxation a été étudiée au chapitre III.

- ▼ éthyl-2-pyridine-N-oxyde
- ▲ méthyl-4-pyridine-N-oxyde
- pyridine-N-oxyde.

que cette équation s'applique à tous les composés étudiés ce qui constitue une nouvelle preuve de l'absence d'effet pseudo-contact puisque dans la plupart des cas, compte tenu des géométries déterminées pour ces complexes et des densités de spin portées par les différents carbones dans leurs orbitales  $2p_z$  cet effet de pseudo-contact varierait très fortement d'un carbone à l'autre et provoquerait une dispersion importante parmi les points de la figure VII.3.

La validité de la détermination des constantes de couplage hyperfin étant maintenant clairement établie, il est possible de reprendre la discussion concernant les paramètres d'interaction  $\sigma-\pi$  et l'influence de ces paramètres sur le traitement des différents résultats et en particulier la relaxation nucléaire longitudinale.

#### RELAXATION NUCLEAIRE LONGITUDINALE.

Dans la construction du tenseur représentant la partie dipolaire du couplage hyperfin, deux contributions différentes ont été combinées. L'une de ces contributions est due à la présence de l'électron dans l'orbitale  $2p_z$  de l'atome de carbone considérée, présence décrite par la densité de spin  $\rho_{C_k}^\pi$ . Or cette densité de spin a été calculée par la relation de McConnell plus ou moins directement, et, on a pu constater au chapitre III (figure III.6) et au début de ce dernier chapitre que la géométrie du complexe au voisinage de l'ion métallique n'était pas indifférente au choix du paramètre  $Q_{CH}^H$ .

Dans le cas des complexes avec la pyridine-N-oxyde (chapitres III et VI), la convergence des temps de corrélation  $\tau_{c_1}$  a quel que soit l'hypothèse envisagée, été toujours trouvée meilleure que 1% tandis que dans le cas de l'aniline, on arrive ainsi à  $\Delta\tau_{c_1}/\langle\tau_{c_1}\rangle \simeq 15\%$  à sa valeur optimum en tenant compte de la pondération par 0,8 de la contribution de la densité de spin portée par l'ion métallique. Il est possible d'affiner ce résultat en modifiant les différentes densités de spin et de gagner ainsi quelques % sur  $\Delta\tau_{c_1}/\langle\tau_{c_1}\rangle$ , mais les modifications que cela entraîne alors sur l'angle  $NiNC_1$  et la distance  $NiN$  sont considérables. L'imprécision sur les  $\tau_{c_1}$  demeure au détriment de la précision sur les paramètres géométriques.

D'une manière analogue pour la plupart des composés substitués et plus spécialement ceux substitués en ortho on constate une valeur assez élevée pour  $\Delta\tau_{c_1}/\langle\tau_{c_1}\rangle$  optimum qui dans ce cas précis peut être

attribuée à des contraintes stériques non prises en compte.

Un autre point intéressant concerne la pyridine-N-oxyde : les mesures de relaxation longitudinales des chapitres III et IV n'ont jamais permis de différencier les deux positions ortho ou méta alors que l'analyse des différents complexes aux rayons X montre dans tous les cas que le plan du cycle fait un angle dièdre de  $70^\circ$  environ avec le plan contenant les atomes  $\text{NiONC}_4$ . Ceci confirme, si besoin en était, l'existence d'un mouvement propre au ligand dans la sphère de coordination du complexe, lequel mouvement a pour effet de moyenner les deux positions ortho et les deux positions méta. Mais il faut alors souligner que la position de l'ion métallique vis-à-vis du ligand déterminée par R.M.N. est une position moyenne de toutes les positions occupées au cours du mouvement de réorientation caractérisé par  $\tau_r$ . Ce qui est différent d'une position statique déterminée sur un cristal par des mesures de rayons X.

Enfin un dernier résultat commun à toutes les mesures de relaxation concerne la présence des substituants que lorsqu'il sont proches de l'ion métallique (positions ortho) provoquent des modifications importantes dans la géométrie des complexes : allongement des distances, torsion de certaines liaisons.

Avec cette remarque, on aborde un domaine qui concerne l'application des résultats précédents. L'ion paramagnétique est alors considéré comme un marqueur. La valeur très élevée du moment magnétique électronique comparée aux moments magnétiques nucléaires amplifie alors considérablement la plupart des phénomènes observés.

#### APPLICATIONS.

Outre la mise en évidence des contraintes stériques, déjà nommées, plusieurs résultats sont susceptibles d'extension :

Tout d'abord et ceci a été plus particulièrement mis en évidence au chapitre V, on constate que les sondes paramagnétiques peuvent être utilisées pour faciliter l'attribution des résonances de certains spectres. Deux procédés différents peuvent être utilisés. Le premier a trait à l'utilisation d'un réactif dit de relaxation (ion  $\text{Gd}^{3+}$  par exemple) facilitée éventuellement par l'utilisation d'un réactif de déplace-

ment ( $\text{Pr}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$ ). Un tel procédé a été utilisé par deux fois au chapitre V et son efficacité a pu en être ainsi démontrée. Le second procédé concerne l'utilisation du nickel (qui peut être considéré comme étant à la fois un réactif de relaxation et de déplacement). Dans le cas de ligands de type  $\pi$ , les constantes de couplage hyperfin sont uniquement le fait des densités de spin délocalisées à travers l'orbitale moléculaire du ligand. Une fois connus les paramètres d'interaction  $\sigma$ - $\pi$ , il était possible d'attribuer les constantes de couplage hyperfin et, par conséquent, les résonances, d'une manière analogue à ce qui est fait en R.P.E. avec toutefois un avantage sur cette méthode puisque les signes des constantes de couplage hyperfin sont ici connus. Par exemple, les ambiguïtés rencontrées au chapitre V et levées alors par l'utilisation du réactif Gd III auraient pu l'être en considérant les signes des constantes de couplage de façon à conserver la répartition de la densité de spin typique d'un radical  $\pi$ .

Une autre application susceptible d'être largement utilisée concerne les études de solvatation des ions métalliques. Ceci a plus particulièrement été mis en évidence au chapitre VI. A condition de pouvoir atteindre toutes les compositions d'un mélange de deux solvants, il devient possible de connaître pour une composition donnée les concentrations respectives de tous les complexes formés par l'adjonction d'un ion métallique et ce sans perturber la solution. Dans le cas précis du mélange eau-pyridine-N-oxyde étudié au chapitre VI, la composition a volontairement été limitée, les résultats étant déjà largement suffisants pour illustrer les possibilités de la R.M.N. dans ce domaine.

Il faut signaler ici que l'amplitude des déplacements paramagnétiques observés a permis d'effectuer toutes les mesures dans le domaine d'échange rapide contrairement à ce qui est habituellement fait dans l'étude de la solvatation des cations diamagnétiques [9-10].

La troisième application est plus l'illustration d'une théorie puisqu'elle concerne le couplage hyperfin des carbone 13 dans les radicaux  $\pi$ . Jusqu'à une date récente les observations avaient été faites uniquement par R.P.E. [11-15] sur des composés trop simples et trop peu nombreux pour donner matière à discussion. Quelques rares études de radicaux libres par R.M.N. [16-18] avaient alors constitué un progrès considérable bien que des conditions expérimentales très particulières en aient limité la portée. L'utilisation des complexes para-

magnétiques [19] est alors apparue comme un moyen très simple de s'affranchir de toutes ces conditions par un choix judicieux de l'ion métallique.

#### CONCLUSION.

La plupart des composés étudiés au cours de ce travail avaient déjà fait l'objet de recherches qui en avaient précisé les caractéristiques principales. L'intérêt du sujet résidait donc plus dans la méthode d'étude que dans le produit étudié. Le fait même que ce produit soit connu constituait dans la majorité des cas un critère de validité des résultats.

Si avant ce travail, il était déjà bien connu que dans des conditions de relaxation électronique satisfaisantes, la R.M.N. s'appliquait particulièrement bien à l'étude des complexes de coordination paramagnétiques, le progrès représenté par l'utilisation de la transformée de Fourier restait à illustrer. Et, plutôt que d'entreprendre en proton des études sur de nouveaux complexes, il a été jugé préférable de compléter par le carbone-13 les connaissances déjà acquises sur certains composés en se réservant par là même la possibilité de contrôler l'exactitude des résultats.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE VII

- [1] H.M. McCONNELL,  
J. Chem. Phys., 24 (1956) 764.
- [2] J.P. COLPA et J.R. BOLTON,  
Molec. Phys., 6 (1963) 273.
- [3] G. GIACOMETTI, P.L. NORDIO et M.V. PAVAN,  
Theor. Chim. Acta, 1 (1963) 404.
- [4] M. KARPLUS et G.K. FRAENKEL,  
J. Chem. Phys., 35 (1961) 1312.
- [5] T. YONEZAWA, T. KAWAMURA et H. KATO,  
J. Chem. Phys., 50 (1969) 3482.
- [6] M.T. MELCHIOR,  
J. Chem. Phys., 50 (1969) 511.
- [7] M.F. CHIU et B.T. SUTCLIFFE,  
Theoret. Chim. Acta, 16 (1970) 331.
- [8] G.A. RUSSEL, D.F. LAWSON, A.L. MALKUS et P.R. WHITTLE,  
J. Chem. Phys., 54 (1971) 2164.
- [9] D.P. OLANDER, R.S. MARIANELLI et R.C. LARSON,  
Anal. Chem., 41, 8 (1969) 1097.
- [10] J.J. DELPUECH, A. PEGUY et M.R. KHADDAR,  
J. Electroanal. Chem., 29 (1971) 31,  
J. Mag. Resonance, 6 (1972) 325.

- [11] J.R. BOLTON,  
Molec. Phys., 6 (1963) 219.
- [12] J.R. BOLTON et G.K. FRAENKEL,  
J. Chem. Phys., 40 (1964) 3307.
- [13] R.F.C. CLARIDGE, C.M. KIRK et B.M. PEAKE,  
Aust. J. Chem., 26 (1973) 2055.
- [14] K. SCHREINER, A. BERNDT et F. BAER,  
Molec. Phys., 26 (1973) 929.
- [15] G.L. SWARTZ et W.M. GULICK Jr.,  
Molec. Phys., 30 (1975) 869.
- [16] R.W. KREILICK,  
dans "N.M.R. of Paramagnetic Molecules" p. 595-626  
G.N. LA MAR, W. DeW. HORROCKS et R.H. HOLM edits  
Academic Press - New York (1973).
- [17] J.W. NEELY, G.F. HATCH et R.W. KREILICK,  
J. Amer. Chem. Soc., 96 (1974) 652.
- [18] J.W. NEELY, C.H. LAM et R.W. KREILICK,  
Molec. Phys., 29 (1975) 1663.
- [19] R.Z. SAGDEEV, Yu. N. MOLIN, E.V. DVORNIKOV, V.A. GRIGOR'EV et  
T.A. LUZINA,  
Zhur. Struk. Khim., 12 (1971) 245.

