

50376  
1978  
89

50376  
1978  
89

N° d'ordre : 412

# THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

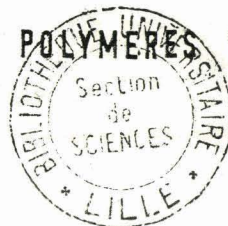
pour obtenir le grade de

## DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

### Denis GHESQUIÈRE

ETUDE PAR RESONANCE ET RELAXATION MAGNETIQUES  
NUCLEAIRES DE LA STRUCTURE ET DES MOUVEMENTS  
SEGMENTAIRES DE POLYMERES VINYL-4-PYRIDINIQUES EN  
SOLUTION



soutenue le 1 juin 1978 devant la Commission d'Examen

MM. C. LOUCHEUX	}	Président
C. CHACHATY		Rapporteurs
L. MONNERIE		
B. ROQUES	}	Examineurs
J. LHOMME		
F. RIETSCH		
A. TSUTSUMI		Membre invité



030 044533 7

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. BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER  
DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE  
KAMPE DE FERIET, KOUGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, MM. LHOMME, LIEBAERT,  
MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARO, 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. M. MIGEON.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. BACCHUS 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. CELET Paul	Géologie Générale
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Gestion des Entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie Générale
M. DELHAYE Michel	Chimie Physique
M. DERCOURT Jean	Géologie Générale
M. DURCHON Maurice	Biologie Expérimentale
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOURET René	Physique du Solide
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GONTIER Gérard	Mécanique
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Organique
M. LACOSTE Louis	Biologie Végétale
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. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
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
Mme DACHARRY Monique	Géographie
M. DEPREZ Gilbert	Physique Théorique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme EVRARD Micheline	Chimie Appliquée
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
M. HERMAN Maurice	Physique Spatiale
Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean-Marie	Chimie Appliquée
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mme MARQUET Simone	Probabilités
M. MIGEON Michel	Chimie Physique
M. MONTEL Marc	Physique du Solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie Appliquée
M. NICOLE Jacques	Chimie Appliquée
M. PAQUET Jacques	Géologie Générale
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. SLIWA Henri	Chimie Organique
M. WATERLOT Michel	Géologie Générale

#### MAITRES DE CONFERENCES (Et Chargés d'Enseignement)

M. ADAM Michel	Sciences Economiques
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie Animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie

M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BONNELLE Jean-Pierre	Chimie
M. BOSCOQ Denis	Probabilités
M. BREZINSKI Claude	Analyse Numérique
M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CARREZ Christian	Informatique
M. COQUERY Jean-Marie	Psycho-Physiologie
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. COUTURIER Daniel	Chimie Organique
M. CRAMPON Norbert	Géologie
M. CROSNIER Yves	Electronique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie Appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie Animale
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. DUEE Gérard	Géologie
M. DYMENT Arthur	Mécanique
M. ESCAIG Bertrand	Physique du Solide
M. FAKIR Sabah	Algèbre
M. FLAMME Jean-Marie	Technologie de Construction
M. FOCT Jacques	Génie Mécanique
M. FONTAINE Hubert	Physique
M. FONTAINE Jacques	Electronique
M. FOURNET Bernard	Biochimie
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GERVAIS Michel	Gestion des Entreprises
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JOURNAL Gérard	Physique Atomique et Moléculaire
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
M <sup>lle</sup> LEGRAND Denise	Algèbre
M <sup>lle</sup> LEGRAND Solange	Algèbre
M. LEROY Yves	Electronique
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. MACKE Bruno	Physique
M. MAHIEU Jean-Marie	Physique Atomique et Moléculaire
M. MESSELYN Jean	Physique Atomique et Moléculaire
M. MIGNOT Fulbert	Analyse Numérique
M. N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NOTELET Francis	Electrotechnique
M. NUSSEMBAUM Maurice	Sciences Economiques
M. PARSY Fernand	Mécanique
M. PAUPARDIN Colette	Biologie Physiologie Végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie Physique
M. PERROT Pierre	Chimie Appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie Animale
M. PETIT Francis	Chimie Organique
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  
M. STANKIEWICZ François  
M. STERBOUL François  
M. TAILLEZ Roger  
M. THERY Pierre  
M. TOP Gérard  
M. TOULOTTE Jean-Marc  
M. TREANTON Jean-René  
M. VANDORPE Bernard  
M. VILLETTE Michel  
M. WALLART Francis  
M. WERNER Georges  
Mme ZIN-JUSTIN Nicole

Biochimie  
Sciences Economiques  
Informatique  
Biologie  
Electronique  
Sciences Economiques  
Automatique  
Sociologie  
Chimie Minérale  
Mécanique  
Chimie  
Informatique  
Algèbre

A mes parents,  
qui m'ont poussé et soutenu durant les longues années d'études  
nécessaires à cet aboutissement.

En témoignage de ma profonde affection et de toute ma reconnaissance.

A ma soeur et à mes frères,  
dont le soutien filial n'a jamais fait défaut.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire Haute Résolution du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay dans le cadre d'un contrat temporaire de thèse alloué par le Commissariat à l'Energie Atomique. Nous remercions ce dernier qui nous a laissé la libre utilisation de ses équipements et nous a permis financièrement de mener à terme ce travail.

Que Monsieur MASSIGNON, Chef du Service de Chimie Physique, trouve ici l'expression de notre gratitude pour l'intérêt bienveillant qu'il a manifesté à nos travaux et pour toutes les facilités qu'il nous a fournies pour les mener à bien.

Nous tenons à remercier tout particulièrement Monsieur C. CHACHATY, qui nous a reçu aimablement en collaborateur dans son laboratoire. Son soutien constant, ses conseils avisés et les nombreuses discussions que nous avons eues ont été déterminants dans l'aboutissement de nos travaux. Qu'il soit assuré de notre sincère reconnaissance.

Monsieur C. LOUCHEUX, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, nous a laissé libre accès à son laboratoire pour la synthèse des polymères. Nous le remercions de l'intérêt bienveillant qu'il nous a porté et pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Nous tenons à remercier Monsieur B. LHOMME, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, Monsieur L. MONNERIE, Professeur et Directeur des études à l'Ecole de Physique et Chimie Industrielles de la Ville de Paris, Monsieur F. RIETSH, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, et Monsieur B.P. ROQUES, Professeur à l'Université René Descartes de Paris, qui ont accepté de juger ce travail.

Monsieur T. YASUKAWA, Professeur à l'Université de Sendai (Japon), a mis à notre disposition son programme de simulation par la méthode Monte Carlo de la relaxation magnétique dans les chaînes hydrocarbonées. Nous le remercions pour sa collaboration et les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

La récente collaboration de Monsieur A. TSUTSUMI, Professeur à l'Université d'Hokkaido (Japon) nous a été très utile. Nous le remercions vivement pour les éclaircissements et les suggestions qu'il nous a fournis ainsi que pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Certains problèmes théoriques ont été résolus grâce à l'aimable collaboration de Monsieur BUU BAN, Chargé de recherches au CNRS. Qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance.

Nous tenons également à exprimer notre sympathie envers nos Collègues du Laboratoire de Résonance Magnétique Nucléaire, Messieurs J. DESALOS, A. FORCHIONI, H. LE BAIL, B. PERLY, J.P. QUAEGBEUR et J.C. RONFARD-HARET dont la fréquentation scientifique et amicale nous a été très bénéfique.

Nos remerciements s'adressent également au Service Edition de la Documentation de Saclay qui a réalisé cet ouvrage.



Ce travail a donné lieu aux publications suivantes :

- [A] "Relaxation de  $^1\text{H}$  et de  $^{13}\text{C}$  dans les polyvinyl-4-pyridines quaternisées".  
par D. GHESQUIERE, C. CHACHATY, BUUBAN et C. LOUCHEUX  
Die Makromolekulare Chemie, 177, 1601-1605 (1976).
- [B] Monte Carlo Study of  $^{13}\text{C}$  Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Aliphatic Chains Bound to a Macromolecule.  
by T. YASUKAWA, D. GHESQUIERE and C. CHACHATY  
Chemical Physics Letters, 45, 279-282 (1977)
- [C] Study of Molecular Motions and  $^{14}\text{N}$  Quadrupolar Coupling in 1,3- and 1,4- Diethylpyridinium Bromides Using  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{N}$  Relaxation Times Measurements.  
by D. GHESQUIERE and C. CHACHATY  
Organic Magnetic Resonance, 9, 392-394 (1977)
- [D] Proton and Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Studies of the Conformation and Dynamical Behavior of poly(4-vinylpyridine) in Methanol Solution.  
by D. GHESQUIERE, BUUBAN and C. CHACHATY  
Macromolecules, 10, 743-752 (1977).
- [E] Proton and Carbon-13 Spin Lattice Relaxation Times Investigation of the Segmental Motion of poly (4-vinylpyridinium bromide) in Methanol Solution.  
by D. GHESQUIERE and C. CHACHATY  
Macromolecules, 11, 246-250 (1978)

[F] NMR Contact Shifts and Local Conformation in  
Poly(4-vinylpyridine-N-oxide)-Ni II Complexes.  
by D. GHESQUIERE and C. CHACHATY  
Die Makromolekulare Chemie. (accepté pour publication)

SOMMAIRE

I - INTRODUCTION .....	5
II - LES POLYVINYLPYRIDINES QUATERNISEES .....	9
III - LA RESONANCE ET LA RELAXATION MAGNETIQUES NUCLEAIRES .....	13
1 - Notions générales .....	15
2 - La relaxation dipolaire .....	17
3 - Mouvements moléculaires et relaxation .....	19
A - Rotation isotrope .....	19
B - Rotation anisotrope .....	20
C - Mouvements couplés .....	21
D - Dynamique macromoléculaire .....	22
4 - Mesure des temps de relaxation $T_1$ .....	24
A - Méthode par inversion-récupération .....	24
B - Méthode par saturation progressive .....	26
IV - PARTIE EXPERIMENTALE .....	27
1 - Produits et synthèses .....	29
2 - Spectromètres et techniques RMN .....	30
3 - Calculs .....	31
V - ETUDE DE LA POLYVINYL-4-PYRIDINE PAR RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C .....	33
1 - Article [D] .....	34
2 - Etude complémentaire et discussion .....	45
VI - ETUDE DU BROMURE DE POLYVINYL-4-PYRIDINIUM PAR RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C .....	
1 - Article [E] .....	49
2 - Etude complémentaire et discussion .....	54
3 - Effet de précipitant .....	57
VII - ETUDE PAR RELAXATION DU CARBONE-13 DE POLYVINYL-4-PYRIDINES QUATERNISEES PAR DES BROMURES DE n-ALCANES .....	61
1 - Transition polyélectrolyte-polysavon en solution aqueuse .....	63

2 - Relaxation magnétique en solution méthanolique	66
A - Effets de la quaternisation	66
B - Interprétations et discussions	73
a) Mouvement segmentaire du squelette	73
b) Mouvement des cycles pyridiniques	76
c) Rotation des chaînes latérales selon $\begin{matrix} // \\ + \\ \backslash \\ \text{N-C} \end{matrix}$	79
d) Mouvements internes des chaînes latérales	85
$\alpha$ - Traitement de LEVINE et collaborateurs	85
$\beta$ - Simulation par méthode Monte Carlo	87
VIII - ETUDE DE LA POLY(VINYL-4-PYRIDINE-N-OXYDE) PAR DEPLACEMENTS DE CONTACT PARAMAGNETIQUES $^1\text{H}$ ET $^{13}\text{C}$ INDUITS PAR LE NICKEL (II) EN SOLUTION AQUEUSE	91
1 - Introduction	93
2 - Spectres RMN et attributions	93
3 - Couplages hyperfins et densités de spin	95
4 - Conformation locale	102
5 - Conclusion	105
IX - CONCLUSION GENERALE	107
ANNEXE - Mouvements moléculaires dans les 1,3- et 1,4-diethylpyridinium : Article [C].	111
BIBLIOGRAPHIE.	117

I

INTRODUCTION



L'introduction de la transformée de Fourier et la production de champs magnétiques élevés ont conduit la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à un essor remarquable. Celle-ci est actuellement une méthode particulièrement efficace dans l'étude structurale et dynamique des macromolécules [1 - 7].

Un spectre RMN haute résolution de molécules liquides ou en solution est constitué généralement d'une série de raies dont les positions et les hauteurs sont déterminées en principe par les trois paramètres suivants : déplacement chimique, constantes de couplages, et temps de relaxation. Le déplacement chimique dépend du champ magnétique local, il reflète donc l'environnement électronique et chimique des sites nucléaires. Les constantes de couplages issues de la multiplicité des raies due aux interactions internes de la molécule sont directement reliées à la structure de celle-ci. Les temps de relaxation décrivent le retour à l'équilibre de la magnétisation, due au champ magnétique externe, après une perturbation quelconque. On comprend mieux l'importance de la relaxation lorsque l'on sait qu'elle est causée par la fluctuation du champ magnétique local produit par les mouvements. Dès lors, les temps de relaxation contiennent des informations concernant la vitesse de ces fluctuations (dynamique moléculaire) et la grandeur des champs locaux (structure).

Si l'on considère les travaux récemment publiés, la relaxation magnétique nucléaire fait actuellement ses preuves comme moyen d'études des phénomènes dynamiques tant dans les macromolécules synthétiques [8 - 45] que naturelles [46 - 60]. Il faut cependant remarquer que la plupart de ces résultats sont relatifs à une seule fréquence de résonance, ce qui rend souvent sujette à caution toute interprétation quantitative. C'est pourquoi notre étude est basée essentiellement sur la relaxation longitudinale (spin-réseau) déterminée autant que possible à plusieurs fréquences de résonance ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ).

Dans ce travail nous nous sommes proposés d'éclaircir le comportement en solution des polymères à chaînes latérales appelées parfois polymères en peignes ("comb-like"). L'intérêt de macromolécules telles que poly  $\alpha$ -oléfines, polyacrylates, polyalkyl-

éthers... découlent des propriétés spécifiques dues à la présence de deux parties structurales très différentes [61], squelette macromoléculaire et greffons hydrocarbonés, rencontrés couramment dans les macromolécules naturelles (protéines, lipides). Nous avons porté notre intérêt sur une classe particulière de polymères en peignes : les poly(vinyl-4-pyridines) quaternisées par des bromures de n-alcanes. Ces macromolécules sont d'autant plus attrayantes qu'il est non seulement possible de faire varier la longueur des chaînes latérales, mais aussi leur nombre simultanément lié à l'ionisation du squelette.

La complexité des phénomènes dynamiques dans de tels polymères nous a imposé le plan de ce travail. Nous avons successivement examiné la poly(vinyl-4-pyridine) (P4VP), la P4VP quaternisée par HBr, puis la P4VP quaternisée à des taux variables par des bromures de n-alcanes de longueurs de chaînes variables ( $C_2$  à  $C_{10}$ ). Simultanément nous avons entrepris l'étude de petites molécules modèles ; de même nous donnons les résultats d'une étude originale de la P4VP-N-oxyde par déplacement de contact paramagnétique.



II

LES POLYVINYLPIRIDINES QUATERNISEES



Les polyvinylpyridines quaternisées par un acide ou un halogénure d'alcanes sont généralement solubles dans l'eau et constituent des polyélectrolytes. Si de plus les chaînes latérales sont longues, elles constituent alors des polysavons et forment des micelles. Ces propriétés, communes à bon nombre de macromolécules biologiques, ont été largement étudiées par de nombreuses méthodes physico-chimiques [62 - 75].

Ces macromolécules ont de nombreux pôles d'intérêt. Elles présentent entr'autres des propriétés électriques [76 - 78] et donnent lieu à des applications pratiques dans des domaines variés tels que phénomène antistatique et résines échangeuses d'ions [79]. Actuellement de nombreux travaux mettent en évidence et utilisent leur faculté d'interaction [80 - 83], c'est ainsi que les polyvinylpyridines quaternisées sont capables de stimuler des réactions organiques et enzymatiques [84 - 92]. Cette dernière propriété a déjà été mise à profit dans des processus biochimiques, effet antisilicose [93], ce qui permet de classer ces polymères parmi les macromolécules potentiellement utilisables en pharmacologie [94]. Notons toutefois que les polyvinylpyridines-N-oxydes se montrent plus efficaces [93].

En dehors d'une étude par marquage paramagnétique [95], il est remarquable que dans un tel contexte on ne trouve pratiquement pas de travaux concernant la dynamique moléculaire de ces macromolécules. La RMN haute résolution, outil privilégié pour l'étude des problèmes topologiques, semble donc être tout indiquée pour combler cette lacune.



III

LA RESONANCE ET LA RELAXATION MAGNETIQUES NUCLEAIRES



Actuellement il existe de nombreux ouvrages traitant de la théorie et des principes de la résonance magnétique nucléaire [96 - 99] aussi nous bornerons nous à un bref rappel des notions utiles à la bonne compréhension de ce travail.

### 1 - Notions générales

Un noyau de spin  $I$  placé dans un champ magnétique  $H_0$  possède  $2I+1$  niveaux d'énergies également espacés de :

$$\Delta E = \mu H_0 / I$$

où  $\mu$  est le moment magnétique nucléaire tel que :

$$\mu = \gamma \hbar I,$$

$\gamma$  étant le rapport gyromagnétique de ce noyau et  $\hbar$  la constante de Planck divisée par  $2\pi$ . La condition d'absorption spectroscopique est la transition entre deux niveaux adjacents induite par une radiation d'énergie telle que  $\Delta E = h\nu_0$  ce qui définit la fréquence de résonance dite de Larmor :

$$\nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

Si l'on considère maintenant le cas général d'un système macroscopique de  $N$  spins, ceux-ci seront répartis dans les différents niveaux selon une loi de Boltzmann, le système acquiert alors un moment magnétique globale  $\vec{M}$  (aimantation nucléaire ou magnétisation) tel que :

$$\vec{M} = \chi_0 \vec{H}_0$$

où  $\chi_0$  est la susceptibilité magnétique :

$$\chi_0 = \frac{N \hbar^2 \gamma^2 I(I+1)}{3 kT}$$

$k$  étant la constante de Boltzmann.

Un spectre de RMN est l'enregistrement des différentes aimantations produites dans un échantillon. En onde continue, les

résonances sont obtenues par l'excitation successive des différents niveaux à l'aide d'un champ  $H_1$ , perpendiculaire à  $H_0$ , de radio-fréquence variant très lentement ; en mode pulsé tous les niveaux sont excités simultanément par un champ  $H_1$  intense pendant une durée très brève. Dans le premier cas la "réponse" est une fonction de la fréquence,  $M(\omega)$ , dans le deuxième cas elle est une fonction du temps,  $M(t)$ , puisque c'est le retour à l'état initial qui est observé (précession libre). Ceci est la base de la RMN par impulsion puisque ces deux fonctions sont les transformées de Fourier l'une de l'autre :

$$M(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} M(t) \exp(-i\omega t) dt$$

$$M(t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} M(\omega) \exp(i\omega t) d\omega$$

Dans ce contexte, les relaxations peuvent être considérées comme les processus par lesquels les noyaux reviennent à l'équilibre de Boltzmann après l'absorption de l'énergie électromagnétique. On distingue alors deux processus de relaxation :

- la relaxation spin-réseau ou longitudinale qui caractérise le retour de la composante suivant  $\vec{H}_0$  de l'aimantation, ( $M_z$ ), à sa valeur initiale  $M_0$  correspondant à l'équilibre thermique avec le réseau.

- la relaxation spin-spin ou transversale qui caractérise le retour des composantes perpendiculaires à  $H_0$  ( $M_x$  et  $M_y$ ) à leur valeur d'équilibre zéro.

Ceci est décrit par les équations phénoménologiques de Bloch:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{1}{T_1} (M_z - M_0)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{et} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2}$$

$T_1$  et  $T_2$  étant respectivement les temps de relaxation spin-réseau et spin-spin (cas d'un système de spins équivalents). Le  $T_1$  peut



également être défini comme la somme des inverses de toutes les probabilités de transitions  $W_i$  :  $T_1^{-1} = \sum_i n_i W_i$  avec  $n_i$  nombre de transitions.

Il existe différents mécanismes opérant sur la relaxation :

- interaction dipole-dipole magnétique (DD)
- interaction quadrupolaire électrique (QE)
- couplage spin-rotation (SR)
- anisotropie de déplacement chimique (ADC)
- interaction scalaire (SC)...

ce qui entraîne :

$$\frac{1}{T_1(\text{observé})} = \frac{1}{T_1^{DD}} + \frac{1}{T_1^{QE}} + \frac{1}{T_1^{SR}} + \frac{1}{T_1^{ADC}} + \frac{1}{T_1^{SC}} \dots$$

Dans le travail qui suit, l'interaction dipolaire est le facteur prédominant, aussi nous limiterons nous à l'exposé des expressions mathématiques relatives à ce mécanisme.

## 2 - La relaxation dipolaire

Entre deux dipôles magnétiques  $\mu_i$  et  $\mu_j$  il existe une interaction dipolaire donnée par la relation

$$H = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[ \frac{\vec{\mu}_i \vec{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\vec{\mu}_i \vec{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \vec{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right]$$

Dans un échantillon on aura donc en tout point un champ magnétique local  $\vec{H}_{loc}$ . Du fait des mouvements internes de cet échantillon (variation de  $\vec{r}$  et de  $\vec{\mu}$ ) ce champ fluctue avec le temps et devient une fonction aléatoire  $H(t)$ . Celle-ci est alors la somme d'une infinité de variations périodiques dépendant d'une multitude de phases et de fréquences différentes. C'est cette fonction qui conditionne les échanges d'énergie entre les différents niveaux. Elle peut s'exprimer sous la forme :

$$H(t) = \sum_{q=-2}^{+2} F(q)(t) \cdot A(q)$$

où  $F(q)$  est une fonction aléatoire du temps et  $A(q)$  un opérateur traduisant les couplages entre spins. Elle intervient dans le traitement mathématique de la relaxation sous forme de densité spectrale  $J(\omega)$  qui est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation  $G(\tau)$ ,

$$J(q)(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(q)(\tau) \exp(-i\omega\tau) d\tau,$$

elle-même définie par :

$$G(q)(\tau) = \overline{H(q)(t) \cdot H(q)^*(t+\tau)}$$

La probabilité de transition étant directement liée à la densité spectrale on en déduit alors les temps de relaxation qui sont fonctions du modèle choisi pour représenter le mouvement désordonné des noyaux porteurs de spins.

Dans le cas simple de deux spins identiques I, ceci se traduit par l'équation :

$$T_1^{-1} = \frac{3}{2} \hbar^2 \gamma_I^4 I(I+1) \left[ J^{(1)}(\omega_I) + J^{(2)}(2\omega_I) \right] \quad (III.1)$$

Dans le cas de deux spins différents I et S les polarisations étant couplées, le problème est quelque peu différent, on a :

$$\frac{dI_z}{dt} = - \frac{(I_z - I_0)}{T_{II}} - \frac{(S_z - S_0)}{T_{IS}}$$

$$\frac{dS_z}{dt} = - \frac{(S_z - S_0)}{T_{SS}} - \frac{(I_z - I_0)}{T_{SI}}$$

avec :

$$(T_{II}^{II})^{-1} = \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 S(S+1) \left[ \frac{J^{(0)}(\omega_I - \omega_S)}{12} + \frac{3}{2} J^{(1)}(\omega_I) + \frac{3}{4} J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) \right]$$

$$(T_{II}^{IS})^{-1} = \hbar^2 \gamma_I^2 \gamma_S^2 I(I+1) \left[ \frac{3}{4} J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) - \frac{J^{(0)}(\omega_I - \omega_S)}{12} \right]$$

$T_1^{SS}$  et  $T_1^{SI}$  étant obtenus en permettant les indices I et S. On dit alors qu'il y a relaxation croisée.

Dans le cas qui nous intéresse, relaxation du carbone-13 avec découplage des protons ( $S_z = 0$ ), ceci se traduit par l'équation :

$$(T_1)^{-1} = (T_1^{II})^{-1} = \frac{1}{16} \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 \left[ J^{(0)}(\omega_H - \omega_C) + 18 J^{(1)}(\omega_C) + 9 J^{(2)}(\omega_H + \omega_C) \right] \quad (\text{III.2})$$

avec  $I_0$  (découplé) =  $I_0$  (couplé)  $\left[ 1 + \frac{T_1^{II}}{T_1^{IS}} \cdot \frac{\gamma_H}{\gamma_C} \right]$

ce qui définit l'effet Overhauser nucléaire (NOE) :

$$\text{NOE} = 1 + \frac{T_1^{II}}{T_1^{IS}} \cdot \frac{\gamma_H}{\gamma_C} = \frac{I_0(\text{découplé})}{I_0(\text{couplé})}$$

Examinons maintenant les différentes formes de densités spectrales.

### 3 - Mouvements moléculaires et relaxations

#### A - Rotation isotrope

Ce modèle simple est le plus communément utilisé dans la littérature et s'avère encore actuellement une bonne approximation dans de nombreux cas. A l'origine il a été décrit par BLOMBERGEN, PURCELL et POUND [100]. Il suppose que le mouvement des vecteurs internucléaires  $\vec{r}_{ij}$  peut être décrit par un temps de corrélation  $\tau_c$  défini par la constante de diffusion brownienne  $D_R$  :

$$\tau_R = (6D_R)^{-1} \quad \text{avec} \quad D_R = kT/f$$

où  $f$  est le coefficient de friction. La densité spectrale est alors :

$$J^{(q)}(\omega) = A^{(q)} \sum r_{ij}^{-6} \cdot \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2}$$

où  $A^{(0)} = 8/5$ ,  $A^{(1)} = 4/15$  et  $A^{(2)} = 16/15$ .

Les équations (III.1) et (III.2) permettent alors d'obtenir des expressions analytiques de la relaxation du proton et du carbone-13 :

$$T_1(H_i)^{-1} = \frac{3}{10} \hbar^2 \gamma_H^4 \sum_j r_{ij}^{-6} \left[ \frac{\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1 + 4\omega_H^2 \tau_c^2} \right]$$

$$T_1(^{13}C)^{-1} = \frac{1}{10} \hbar^2 \gamma_H^2 \gamma_C^2 \sum_i r_{CH_i}^{-6} \left[ \frac{\tau_c}{1 + (\omega_H - \omega_C)^2 \tau_c^2} + \frac{3\tau_c}{1 + \omega_C^2 \tau_c^2} + \frac{6\tau_c}{1 + (\omega_H + \omega_C)^2 \tau_c^2} \right]$$

Dans le cas où  $\omega\tau \ll 1$  les équations se simplifient, on dit que l'on est en rétrécissement extrême, ce qui se traduit par :

$$T_1(H_i)^{-1} = \frac{3}{2} \hbar^2 \gamma_H^4 \sum_j r_{ij}^{-6} \cdot \tau_c$$

$$T_1(^{13}C)^{-1} = \hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 \sum_i r_{CH_i}^{-6} \cdot \tau_c$$

de même, on a alors  $T_1 = T_2$  et  $NOE = 2,98$ .

### B - Rotation anisotrope

Dans ce modèle proposé par WOESSNER [101], le système en mouvement est assimilé à un ellipsoïde symétrique ayant deux axes de révolution. Le mouvement est alors décrit par deux temps de corrélation  $\tau_A$ ,  $\tau_B$  définis par les coefficients de diffusion  $D_A$ ,  $D_B$  autour de ces axes. La fonction spectrale correspondante est alors :

$$J(q)(\omega) = A^{(q)} \left[ \frac{A \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{B \tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + \frac{C \tau_3}{1 + \omega^2 \tau_3^2} \right] \Sigma r^{-6}$$

$$\begin{aligned} \text{avec } \tau_1^{-1} &= 6 D_B & A &= (3\cos^2\theta - 1)^2 / 4 \\ \tau_2^{-1} &= D_A + 5D_B & B &= 3\sin^2\theta \cos^2\theta \\ \tau_3^{-1} &= 4D_A + 2D_B & C &= 3\sin^4\theta / 4 \end{aligned}$$

$\theta$  étant l'angle du vecteur internucléaire avec l'axe principal de l'ellipsoïde.

Comme précédemment les relations (III.1) et (III.2) permettent d'obtenir des expressions analytiques pour la relaxation du proton et du carbone-13.

### C - Mouvements couplés

La complexité des mouvements moléculaires a amené différents auteurs à proposer des modèles plus sophistiqués. WOESSNER [101 - 104] en a proposés plusieurs dans le cas de la relaxation protonique, en considérant un vecteur nucléaire en rotation autour d'un axe lui-même en rotation diffusionnelle. Ce même modèle a été repris dans le cas de la relaxation du carbone-13 par DODDRELL, GLUSKO et ALLERHAND [105] qui ont visualisé l'effet relatif des deux mouvements caractérisés par les temps de corrélation  $\tau_G$  et  $\tau_R$ . L'expression de la relaxation spin-réseau est alors tout-à-fait semblable au cas précédent de l'ellipsoïde,

avec :

$$\tau_1 = \tau_R$$

$$\tau_2^{-1} = \tau_R^{-1} + (6\tau_G)^{-1}$$

$$\tau_3^{-1} = \tau_R^{-1} + 2(3\tau_G)^{-1}$$

$\theta$  étant cette fois l'angle du vecteur  $^{13}\text{C-H}$  avec l'axe de rotation.

Dans un même état d'esprit, l'interprétation de nos résultats nous a fait envisagé un modèle de mouvement d'oscillation axiale d'amplitude limitée  $\alpha$  couplé avec une rotation isotrope [106]. Les expressions analytiques dérivées de ce modèle sont les suivantes :

$$T_1(\text{H}_i)^{-1} = \frac{9}{80} \gamma^4 h^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \left[ A(\alpha, \theta_{ij}) f(\tau_R) + B(\alpha, \theta_{ij}) f(\tau_t) \right] \quad (\text{III.3})$$

$$T_1(^{13}\text{C})^{-1} = \frac{3}{80} \gamma_H^2 \gamma_C^2 h^2 \sum r_{\text{CH}}^{-6} \left[ A(\alpha, \theta) h(\tau_R) + B(\alpha, \theta) h(\tau_t) \right] \quad (\text{III.4})$$

avec :

$$A(\alpha, \theta) = 2(1 - 3\cos^2\theta)^2 / 3 + \sin^2 2\theta (1 + \cos\alpha) + \sin^4\theta (1 + \cos 2\alpha)$$

$$B(\alpha, \theta) = \sin^2 2\theta (1 - \cos\alpha) + \sin^4\theta (1 - \cos 2\alpha)$$

$$f(\tau) = \tau \left[ \frac{1}{1+\omega^2\tau^2} + \frac{4}{1+4\omega^2\tau^2} \right]$$

$$h(\tau) = \tau \left[ \frac{1}{1+(\omega_H-\omega_C)^2\tau^2} + \frac{3}{1+\omega_C^2\tau^2} + \frac{6}{1+(\omega_H+\omega_C)^2\tau^2} \right]$$

$\theta$  étant l'angle du vecteur internucléaire considéré avec l'axe d'oscillation.

Notons également un travail actuellement effectué au laboratoire par A. TSUTSUMI [107] : généralisation des modèles de mouvements par sauts au cas de rotations internes multiples en faisant intervenir les probabilités de sauts entre les différents puits de potentiel.

#### D - Dynamique macromoléculaire

Les polymères étant constitués par la répétition d'un ou plusieurs motifs structuraux on conçoit aisément la complexité des mouvements moléculaires. A priori on peut distinguer le mouvement global de la macromolécule, les mouvements segmentaires mettant en jeu plusieurs unités monomères, et les mouvements purement locaux de chaque motif. Bien souvent cette difficulté est contournée d'une manière empirique en faisant intervenir une distribution de temps de corrélation [108, 109, 15]. C'est ainsi que différentes formes de celle-ci associées au modèle simple de rotation isotrope ont permis d'interpréter de nombreux résultats expérimentaux [15, 17, 18, 30, 31, 34, 35, 50, 52]. Dans l'étude qui suit nous avons principalement utilisé la distribution de FUOSS-KIRKWOOD correspondant à l'expression :

$$F(S) = \frac{\beta \cos(\beta\pi/2) \cdot \cosh(\beta S)}{\pi \cos^2(\beta\pi/2) + \sinh^2(\beta S)}$$

avec  $S = \text{Log}(\tau_i/\tau_0)$ ,  $\tau_0$  étant la valeur centrale de la distribution et  $\beta$  le paramètre de largeur de celle-ci ( $0 < \beta \leq 1$ ). Cette distribution a l'avantage de donner encore des expressions analytiques simples des temps de relaxation ; les fonctions

$f(\tau)$  et  $h(\tau)$  des équations (III.3) et (III.4) s'écrivent alors :

$$f(\tau) = \frac{\beta}{\omega_H} \left[ \frac{(\omega_H \tau)^\beta}{1 + (\omega_H \tau)^{2\beta}} + \frac{2(2\omega_H \tau)^\beta}{1 + (2\omega_H \tau)^{2\beta}} \right]$$

$$h(\tau) = \beta \tau^\beta \left[ \frac{(\omega_H - \omega_C)^{\beta-1}}{1 + (\omega_H - \omega_C)^{2\beta} \tau^{2\beta}} + \frac{3\omega_C^{\beta-1}}{1 + (\omega_C \tau)^{2\beta}} + \frac{6(\omega_H + \omega_C)^{\beta-1}}{1 + (\omega_H + \omega_C)^{2\beta} \tau^{2\beta}} \right]$$

Un tel traitement n'ayant pas de sens purement physique, divers auteurs ont tenté récemment de relier la relaxation à la nature même des phénomènes, ainsi VALEUR et collaborateurs [110 - 112] d'une part et JONES et STOCKMAYER [113] d'autre part, ont-ils proposé des modèles basés sur le mouvement coopératif par sauts de plusieurs unités monomères dans un réseau diamant : mouvement du villebrequin ou "crankshaft". Le traitement de VALEUR et collaborateurs conduit alors à la fonction spectrale suivante :

$$J(q)(\omega) = A(q) \frac{\tau_0 \tau_D (\tau_0 - \tau_D)}{(\tau_0 - \tau_D)^2 + (\omega \tau_0 \tau_D)^2} \left\{ \left( \frac{\tau_0}{2\tau_D} \right)^{1/2} \left[ \frac{(1 + \omega^2 \tau_0^2)^{1/2 + 1}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right]^{1/2} \right. \\ \left. + \left( \frac{\tau_0}{2\tau_D} \right)^{1/2} \frac{\omega \tau_0 \tau_D}{\tau_0 - \tau_D} \left[ \frac{(1 + \omega^2 \tau_0^2)^{1/2 - 1}}{1 + \omega^2 \tau_0^2} \right]^{1/2} - 1 \right\} \sum r^{-6}$$

où  $\tau_0$  est le temps de corrélation du mouvement global de la chaîne et  $\tau_D$  le temps de corrélation caractéristique du mouvement élémentaire de saut à trois liaisons dans un réseau tétraédrique. Cette fonction est la même que celle que HUNT et POWLES [114] ont déterminée à partir d'un modèle de diffusion d'un "défaut" pour les liquides visqueux et les verres organiques. Ce type de modèle est actuellement testé par divers auteurs [24, 34, 35, 39, 40, 150].

La dynamique moléculaire des longues chaînes hydrocarbonées pose des problèmes similaires aux polymères, toutefois, le nombre restreint de liaisons a conduit différents auteurs [107, 115-118] à

proposer des modèles mettant en jeu les rotations successives autour de chaque liaison. Ainsi LEVINE et collaborateurs [116 - 117] ont calculé les  $T_1$  le long d'une chaîne aliphatique en supposant différents gradients de coefficients de diffusion et proposent un traitement semi-empirique des résultats expérimentaux à partir de la relation :

$$D_i = \frac{1}{2} \left[ (\tau_i^*)^{-1} - (\tau_{i-1}^*)^{-1} \right]$$

$D_i$  étant le coefficient de diffusion autour de la liaison des carbones  $i-i-1$  et  $\tau_i^*$  étant le temps de corrélation apparent donné par le modèle de réorientation isotrope en rétrécissement extrême, soit :

$$\tau_i^* = r_{CH}^6 / h^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 N T_1(C_i)$$

où  $N$  est le nombre de protons liés au carbone  $i$ .

Dans le travail qui suit, nous avons testé ce traitement dans le cas des bromures de polyvinyl-4-pyridinium N-octyles.

#### 4 - Mesure des temps de relaxation $T_1$

Les différentes méthodes de mesure des temps de relaxation spin-réseau sont décrites dans la plupart des ouvrages de RMN par transformée de Fourier. Dans ce travail nous avons principalement utilisé la méthode d'inversion-récupération et accessoirement la méthode de saturation progressive.

##### A - Méthode par inversion-récupération

La séquence impulsionnelle s'écrit :  $(180^\circ, t, 90^\circ)$ . La méthode consiste à inverser la magnétisation  $M_z(0)$  de  $180^\circ$  par une impulsion haute fréquence ( $H_1$ ), puis à observer son retour à l'équilibre : précession libre. Celle-ci est détectée à différents intervalles de temps par une nouvelle impulsion de  $90^\circ$  qui permet la mesure de  $M_z(t)$  selon l'axe des  $y$  (figure III.1). Généralement il est nécessaire d'accumuler plusieurs signaux de précession libre, ce qui s'écrit :



$$(180^\circ, t_i, 90^\circ, T)_n$$

où  $T \geq 5 T_1$  est le temps d'attente indispensable au retour aux conditions initiales d'équilibre. Dans ces conditions le retour à l'équilibre de la magnétisation est donné par l'équation :

$$M_z(t) = M_z(0) [1 - 2 \exp(-t/T_1)]$$

ce qui définit  $T_1$  comme la pente du graphe de  $\text{Log} [M_z(0) - M_z(t)] = F(t)$ .

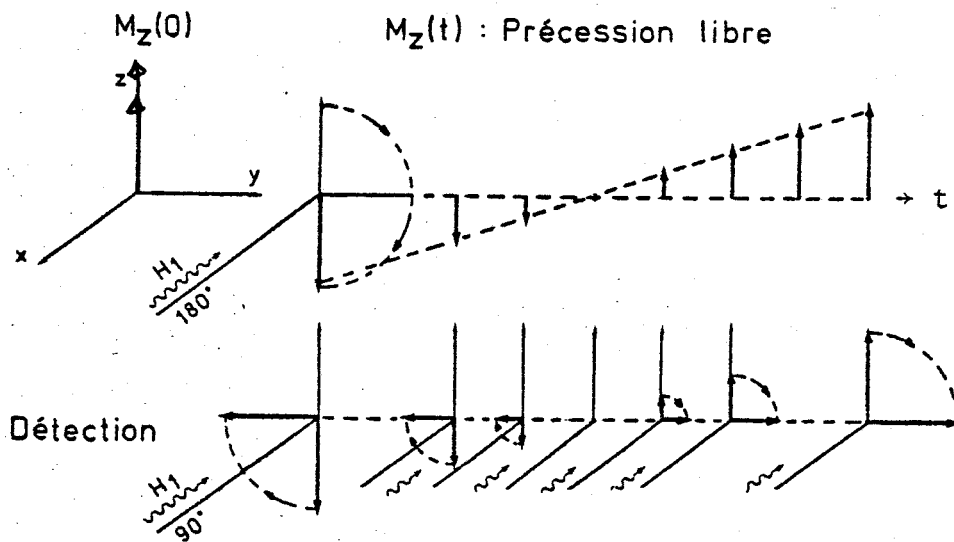


Figure III.1 - Détermination d'un  $T_1$  par la séquence  $180^\circ, t, 90^\circ$ .

Pour la relaxation du carbone-13 dans les polymères nous avons utilisé principalement une variante de cette séquence :

$$(180^\circ, t_i, 90^\circ, T, 90^\circ, T)_n$$

Celle-ci a l'avantage de donner directement  $M_z(0) - M_z(t)$  ce qui se traduit sur les spectres par des raies toujours positives et donc un meilleur rapport signal sur bruit. Inconvénient : accumulations deux fois plus longues.

Remarque : Le retour à l'équilibre de la magnétisation n'est pas toujours exponentiel, néanmoins nous verrons dans le travail qui suit (article [D]) que cette expression semi-logarithmique

permet de déterminer quand même un temps de relaxation, celui-ci étant défini par la pente à l'origine de  $\text{Log} \left[ \frac{M(o) - M(t)}{2M(o)} \right] = F(t)$ .

#### B - Méthode par saturation progressive

Celle-ci a été utilisée accessoirement dans les quelques cas de temps de relaxation particulièrement longs. Cette méthode consiste à appliquer une série d'impulsions ( $> 3$ ) à  $90^\circ$  et à mesurer la magnétisation en régime d'équilibre ainsi obtenu, celui-ci étant fonction du temps de relaxation et de l'intervalle entre les impulsions. La séquence impulsionnelle est donc  $(90^\circ, t_i)_n$ , et la magnétisation s'exprime par :  
 $M_z(t) = M_z(o) [1 - \exp(-t/T_1)]$ . Le  $T_1$  est alors obtenu comme précédemment en diagramme semi-logarithmique.

IV

PARTIE EXPERIMENTALE

langage FORTRAN. Ces programmes ont été actualisés à nos problèmes par le Docteur BUUBAN dont la collaboration nous a été précieuse dans le début de ce travail et auquel nous devons également l'établissement des équations de relaxation dans le cas d'un mouvement d'oscillation.

Les calculs de relaxation ont été effectués à partir de programmes en langage conversationnel APL. Ainsi nous avons construit un certain nombre de programmes APL correspondant à chaque type de mouvement moléculaire pour le cas du proton et du carbone-13 à différentes fréquences.

Le problème de la relaxation croisée a été abordé à l'aide d'un programme APL (résolution d'un système de  $n$  équations différentielles à  $n$  inconnues) mis à notre disposition par le Docteur G. LANGLET du Service de Chimie Physique du CEN Saclay.

## 1 - Produits et synthèses

A - Polyvinyl-4-pyridine (P4VP) : description dans l'article du chapitre V.

B - Bromure de polyvinyl-4-pyridinium (P4VPH<sup>+</sup>) : description dans l'article du chapitre VI.

C - Bromures de polyvinyl-4-pyridiniums-N-alkyles.

Ils ont été préparés dans le tétraméthylènesulfone par action des différents bromures de n-alcanes sur des P4VP de masses moyennes viscosimétriques comprises entre 75 000 et 150 000. Les différents taux de quaternisation ont été obtenus en faisant varier la température et le temps de réaction. Généralement les proportions utilisées étaient les suivantes : concentration en unités monomères [P4VP]  $\approx$  0,1-0,2 M, rapport molaire [Bromure] sur [P4VP]  $\approx$  2. La quaternisation était contrôlée au cours du temps sur des prélèvements ( $\sim$  2 ml) par dosages potentiométriques des ions Br<sup>-</sup>. Les polymères quaternisés ont été récupérés par précipitation dans l'éther éthylique, dissolution dans du méthanol, nouvelle précipitation, puis séchés sous vide après plusieurs lavages à l'éther sec. Les pourcentages de quaternisation ont été vérifiés avec un accord de quelques pourcents par dosages potentiométriques et RMN <sup>1</sup>H ou <sup>13</sup>C.

Nous avons ainsi préparé des polyvinyl-4-pyridines quaternisées partiellement ou totalement par les bromures d'éthane, de butane, d'hexane, d'octane et de décane.

Les polymères quaternisés par des chaînes de plus de 6 carbones ne sont pas solubles dans l'eau, néanmoins lorsque le pourcentage de quaternisation par de telles chaînes est faible il est possible d'obtenir des solutions aqueuses si l'on quaternise les noyaux pyridiniques résiduels par un acide minéral. Ceci a été effectué sur des polyvinyl-4-pyridines partiellement quaternisées ( $\leq$  35 %) par le bromure d'octane afin d'observer la transition polyélectrolyte-polysavon. Ils ont été obtenus par simple dissolution dans un mélange méthanol-acide (HBr) aqueux concentré, et récupérés comme précédemment par précipitation dans l'éther éthylique.



exclusivement par la séquence :  $(180^\circ, t, 90^\circ)_n$ .

Il ne nous a pas été possible d'effectuer d'étude de carbone-13, cet équipement étant très récent ( $\nu_{13C} = 63$  MHz).

#### B - Spectromètre VARIAN XL100

Cet appareil est équipé d'un électro-aimant de champ  $H_0 = 23,5$  kgauss. Il est multinoyaux.

Utilisations :

- proton ( $\nu_H = 100$  MHz) : déplacements chimiques dans la P4VP, la P4VPH<sup>+</sup>, la P4VPNO et le DPPNO ; relaxation dans la P4VP et la P4VPH<sup>+</sup> à l'aide de la séquence  $(180^\circ, t, 90^\circ)_n$ .

- carbone-13 ( $\nu_{13C} = 25,15$  MHz) : déplacements chimiques dans tous les produits de ce travail ; relaxation dans la P4VP, la P4VPH<sup>+</sup>, les P4VP quaternisées par la séquence  $(180^\circ, t, 90^\circ, T, 90^\circ, T)_n$ , et les éthylepyridines quaternisées par la séquence  $(180^\circ, t, 90^\circ)_n$  et accessoirement par la séquence  $(90^\circ, t)_n$ .

- azote-14 ( $\nu_{14N} = 7,22$  MHz) : relaxation dans les éthylepyridines quaternisées. L'observation de l'azote dans les autres produits s'est avérée impossible.

#### C - Spectromètre VARIAN CFT 20

Cet appareil équipé d'un électro-aimant de champ  $H_0 = 18,7$  kgauss est exclusivement conçu pour l'étude de carbone-13 ( $\nu_{13C} = 20$  MHz) en transformée de Fourier. Il a été principalement utilisé pour l'étude de déplacements de contact dans les complexes P4VPNO- et DPPNO-Ni(II), et accessoirement pour toutes études ponctuelles. Il s'est avéré inutilisable pour la relaxation dans nos polymères.

### 3 - Calculs

Ce travail a nécessité de nombreux calculs pour lesquels nous avons bénéficié de l'équipement de la Compagnie Internationale de Services en Informatique (CISI) installée au CEN Saclay.

Les calculs conformationnels et énergétiques ont été effectués à l'aide des programmes SIMPLEX et DESCARTES écrits en

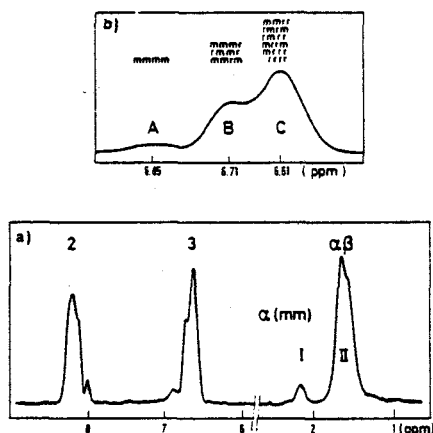


Figure 1. (a)  $^1\text{H}$  250 MHz NMR spectrum of atactic P4VP in  $\text{CD}_3\text{OD}$ . The chemical shifts are given in ppm from TMS. (b) Expansion of the  $\text{H}_3$  resonance with pentad assignments.

Table I  
Pentad Tacticity of P4VP Deduced from  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra

Calcd <sup>a</sup>	$\text{H}_\alpha$ (Figure 1)	$\text{H}_\beta$ (Figure 1)	$^{13}\text{C}_4$ (Figure 2)		
mmmm 0.05 mmmr 0.11 rmmr 0.06 mrrm 0.12 mmrr 0.12 rmmr 0.12 rmrr 0.14 mrrm 0.06 mrrr 0.14 rrrr 0.08	$3\text{I}/(\text{I} + \text{II}) = 0.22$	0.06 (peak A)	0.37 (peak a)		
				0.31 (peak B)	0.34 (peak b)

<sup>a</sup> From Bernoullian statistics with  $P_m = 0.47$  (see text).

measurements have been performed at least three times on different samples. The temperature of the probe was calibrated either with a methanol standard sample or with a copper-constantan thermocouple.

### (III) Results

(1) **Tacticity of the Polymer.** While isotactic and atactic P2VP have been subjected to several NMR studies,<sup>16-18</sup> to our knowledge P4VP has been obtained only in the atactic form and its  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra have not been fully analyzed. The interpretation of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra in terms of the tacticity of this polymer may be given nevertheless in analogy with P2VP. It is possible in particular to assign the weak single line at 2.17 ppm of the proton NMR spectrum of P4VP to the methine proton  $\text{H}_\alpha$  of isotactic triads (Figure 1). The area  $S_{\text{I}}$  of this line compared to the one of the unresolved band of the  $\text{H}_\alpha$  and  $\text{H}_\beta$  protons  $S_{\text{II}}$  gives a straightforward determination of the proportion of isotactic triads:

$$\% \text{ mm} = 3 \times \frac{S_{\text{I}}}{S_{\text{I}} + S_{\text{II}}} \times 100 \quad (1)$$

we have found  $(\text{mm}) = 22\%$ , the probabilities of isotactic and

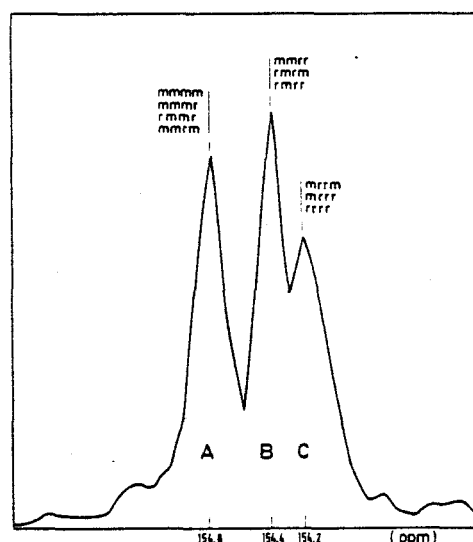


Figure 2.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of the  $\text{C}_4$  quaternary carbon of the pyridyl ring in  $\text{CD}_3\text{OD}$  at  $26^\circ\text{C}$ . The chemical shifts are in ppm from TMS.

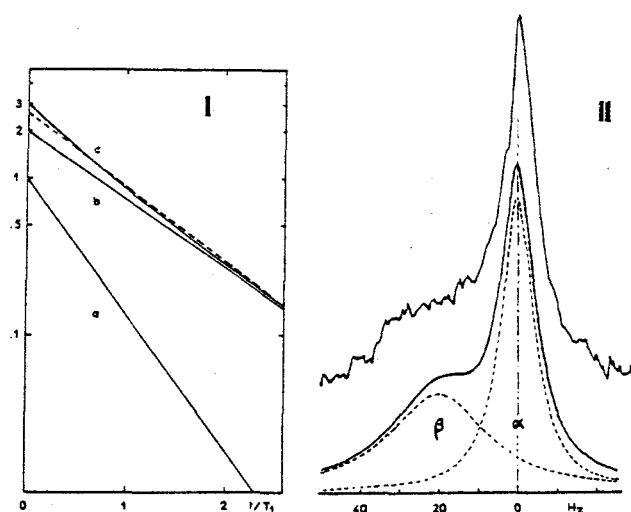


Figure 3. (I) theoretical semilog plot of the recovery of the magnetization of  $\text{C}_\alpha$  and  $\text{C}_\beta$  after a  $180^\circ$  pulse (arbitrary units). The  $\text{C}_\beta$  (a) and  $\text{C}_\alpha$  (b) resonances are assumed to be superimposed giving a single line  $\text{C}_{\alpha\beta}$  (c). The dotted straight line gives the mean slope of the curve (c). (II) simulated spectrum of  $\text{C}_{\alpha\beta}$  assuming  $\delta_\alpha - \delta_\beta = 20$  Hz,  $(\Delta\nu_{1/2})_\alpha = 10$  Hz and  $(\Delta\nu_{1/2})_\beta = 30$  Hz

syndiotactic addition being therefore  $P_m = 0.47$  and  $P_r = 0.53$ , respectively. The resonances of  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_3$  show a structure due to the tacticity of the polymer. The relative intensities of the three peaks of  $\text{H}_3$  do not correspond to a triad structure since they are inconsistent with the tacticity given above, so that they have been tentatively assigned to a partially resolved pentane structure (Table I).

Several interpretations of the  $^{13}\text{C}$  NMR of atactic P2VP have been proposed.<sup>16-18</sup> The  $^{13}\text{C}$  spectrum of this polymer obtained in our laboratory is in agreement with the ones published by Brigodiot et al.<sup>16</sup> and by Matsuzaki et al.<sup>17</sup> and does not show the weak line located at the low field side of the main three lines of the quaternary carbon as in the spectrum published by Lukovkin et al.<sup>18</sup> In the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of P4VP the structure of the resonance of the quaternary carbon is very similar to the one of the atactic P2VP (Figure 2). The assignment of the three lines of the quaternary carbon to mm, mr, and rr triads is inconsistent with the proton NMR spec-

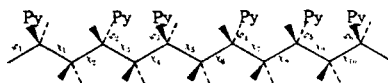


V

ETUDE DE LA POLYVINYL-4-PYRIDINE  
PAR RELAXATION  $^1\text{H}$  ET  $^{13}\text{C}$

1 - ARTICLE [D]

Table II  
(a) Definition of Angles for the rrrmr Sequence



(b) Stable Conformations from SIMPLEX Program

	$\chi_1$	$\chi_2$	$\chi_3$	$\chi_4$	$\chi_5$	$\chi_6$	$\chi_7$	$\chi_8$	$\chi_9$	$\chi_{10}$	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi_6$
rrrmr ( $D = 3.5$ )	0	1	-3	3	3	7	35	3	-2	2	0	-3	2	3	-1	1
rrrmr ( $D = 20$ )	0	2	-1	0	2	3	105	2	-2	-2	0	-1	-1	1	-1	1
rrmrr ( $D = 20$ )	0	2	3	-2	104	-1	3	3	-2	0	0	1	2	-1	0	0

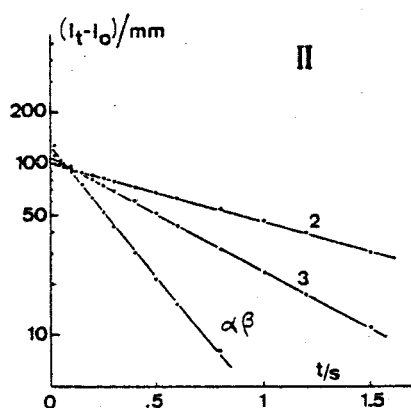
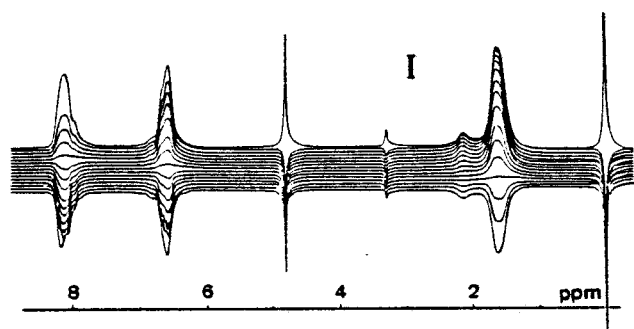


Figure 6. (I) Stereoscopic display of an inversion recovery experiment on  $^1\text{H}$  at 250 MHz. The time delay between  $180^\circ$  and  $90^\circ$  pulses are: 8, 1.5, 1.2, 1.0, 0.8, 0.6, 0.5, 0.4, 0.3, 0.25, 0.2, 0.15, 0.10, 0.06, and 0.02 s. The time delay between the sequences is 8 s. (II) Corresponding semilog plot of the magnetization recovery.

In these calculations the geometry of the aliphatic main chain was given by:  $\angle\text{CCC} = \angle\text{CCH} = 109^\circ 47'$ ,  $r_{\text{C-C}} = 1.54 \text{ \AA}$ , and  $r_{\text{C-H}} = 1.09 \text{ \AA}$ . The geometry of the pyridyl ring was taken from ref 23. For this ring the electric charge distribution and the length of CH bonds were taken from ref 24. The charge densities given for the  $\text{C}_4\text{-H}$  fragment of pyridine were concentrated on  $\text{C}_4$  and the  $\text{C}_4\text{-C}_\alpha$  distance was taken equal to  $1.54 \text{ \AA}$  (Figure 7). For the determination of the most stable conformations we have considered the rrrmr and rrmrr sequences which seem the most representative of our atactic polymer. These two hexads give similar results about the local conformation of the polymer which is shown in Table II according to the following convention: the torsion angle  $\chi_i = 0$  corresponds to a trans conformation of the carbon backbone of the main chain and the torsion angle  $\varphi_i = 0$  corresponds to the methine proton  $\text{H}_\alpha$  of this chain in the plane of the adjacent pyridyl ring.

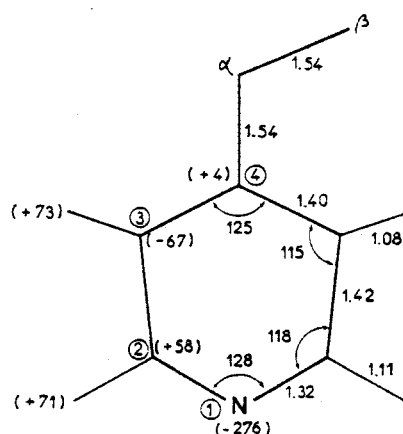


Figure 7. Geometry and charge density distribution of the pyridyl ring taken from ref 23 and 24, respectively. The distances are given in angstrom units and the angles in degrees. The charge densities in parentheses are multiplied by  $10^3$ .

The calculations of equilibrium conformations have first been made with the most widely assumed value  $D = 3.5$  giving  $\chi_7 = +35^\circ$  (Table II) and our results are in good agreement with those of Panov et al.<sup>25</sup> However, Kirsh et al.<sup>26</sup> and more recently Štrop et al.<sup>27</sup> have shown that for P4VP in alcohol solutions  $D = 20\text{--}30$  is more probable. Taking  $D = 20$  we have found a preferential gt conformation for the meso diad with  $\chi_7 = 105^\circ$  (Table II). Our experimental results are actually more consistent with the conformations calculated with  $D = 20$  than the ones derived on taking  $D = 3.5$ .

The conformational energy maps obtained by the DESCARTES program on rrr and rmr tetrads indicate the same stable conformations as the SIMPLEX program. Figure 8 shows that the rr sequence corresponds to a tt conformation (map I) whereas the rm sequence gives besides the most stable gt conformation ( $\chi_7 = 105^\circ$ ,  $\chi_8 = 0^\circ$ ) three other conformations with an energy 1 kcal mol $^{-1}$  higher:  $\chi_7 = 45^\circ$  and  $\chi_8 = 0^\circ$ ,  $\chi_7 = 15^\circ$  and  $\chi_8 = -30^\circ$ ,  $\chi_7 = 15^\circ$  and  $\chi_8 = -85^\circ$  (map III). As expected from a previous work on P2VP<sup>11</sup> the maps II and IV indicate that the  $\alpha$  proton is in the plane of the pyridyl ring.

An inspection of conformational energy maps suggests moreover that a  $360^\circ$  rotation about any single bond is most unlikely since it needs an energy higher than 10 kcal mol $^{-1}$  whereas segmental motions of the polymer with activation energies smaller than 5 kcal mol $^{-1}$  are restricted to oscillations about equilibrium positions.

(2) **Segmental Motion of the Main Chain.** The relaxation times  $T_1$  of the protons and carbons of the main chain have been interpreted in terms of isotropic motion of polymer segments consisting of a small number of monomer units. The overall reorientation correlation time of the macromolecule

Reprinted from *MACROMOLECULES*, Vol. 10, Page 743, July-August 1977  
 Copyright 1977 by the American Chemical Society and reprinted by permission of the copyright owner

## Proton and Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Studies of the Conformation and Dynamical Behavior of Poly(4-vinylpyridine) in Methanol Solution

Denis Ghesquière,<sup>1a</sup> Buu Ban,<sup>1b</sup> and Claude Chachaty\*<sup>1a</sup>

*Service de Chimie Physique, C.E.N. de Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette, France.*

*Received January 31, 1977*

**ABSTRACT:** The segmental motions of poly(4-vinylpyridine) in CD<sub>3</sub>OD solution have been investigated between 220 and 350 K by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H spin-lattice relaxation. The experiments were performed at 25 MHz (<sup>13</sup>C) and 100 and 250 MHz (<sup>1</sup>H). While the relaxations of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C of the main chain are interpretable in terms of an isotropic segmental motion assuming a temperature-dependent distribution of correlation times, this simple model does not hold for the pyridyl group. Theoretical expressions for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C relaxation rates have been derived to interpret the anisotropic motion of this group undergoing oscillations of limited amplitude about the N-C<sub>4</sub> axis. The length and orientation of all internuclear vectors have been computed for the different triads included in rrmrr and rrrmr sequences. In these calculations the oscillation amplitude  $\alpha$  of the pyridyl ring, its temperature dependence, the relevant activation energy  $E_G$ , as well as the activation energy  $E_R$  of the isotropic motion of a segment of the macromolecular chain were taken as adjustable parameters. The best consistency between the relaxation data at different frequencies was given by  $E_G \approx 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $E_R \approx 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ , and  $50^\circ < \alpha < 80^\circ$ .

### (I) Introduction

Most of the recent NMR works on the molecular dynamics of polymers in solution have been performed by  $T_1$  and  $T_2$  relaxation times and nuclear Overhauser effect measurements on <sup>13</sup>C.<sup>2-12</sup> The  $T_2$  relaxation time cannot be determined with sufficient accuracy whenever the NMR line width is due to an unresolved fine structure as in the case of most of the atactic polymers. The nuclear Overhauser effect of <sup>13</sup>C appears as a subsidiary method of studying the molecular motion in the domain of correlation times of 10<sup>-10</sup> to 10<sup>-8</sup>s, characteristic of many polymers in solution, but is the less accurate of the relaxation methods and its use is not essential if  $T_1$  measurements may be done at different spectrometer frequencies. Although difficult to interpret, the proton spin-lattice relaxation provides information on the molecular motions and local conformations of polymers since it strongly depends on interproton distances.

In the present work, the <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H spin-lattice relaxations of atactic poly(4-vinylpyridine) (P4VP) in methanol solution have been studied as a function of temperature at 25 MHz and 100 and 250 MHz, respectively, in order to compare the segmental motion with that of the same polymer quaternized by H<sup>+</sup> and alkyl bromides which will be reported hereafter. The relaxation data have been interpreted with the help of a theoretical model of restricted motion derived from a previous

study on molecular motions in the solid state.<sup>13</sup> Although a previous work on poly(2-vinylpyridine) (P2VP) has shown that <sup>13</sup>C relaxation is virtually independent on the polymer tacticity,<sup>11</sup> this is not expected to be true for <sup>1</sup>H relaxation so that we have carried out some conformational energy calculations to determine the interproton distances in the most typical sequences of an atactic polymer.

### (II) Experimental Procedure

The 4-vinylpyridine from Fluka was distilled twice under reduced pressure in the presence of calcium hydride. The polymerization initiated by azobis(isobutyronitrile) was performed under vacuum in methanol solution at 60 °C. The polymer was recovered and purified by successive precipitation by ethyl ether from methanol solutions. The molecular weights were determined by viscosimetry of ethanol solutions at 25 °C using the relation of Berkowitz et al.<sup>14</sup> The molecular weights of the polymers under study were 75 000, 132 000, 150 000, and 222 000. The NMR experiments were performed in Fourier transform with a Cameca TSN 250 spectrometer ( $\nu_H$  250 MHz) and a Varian XL100-12 WG spectrometer ( $\nu_{13C}$  25.15 MHz,  $\nu_H$  100 MHz). The  $T_1$  relaxation times were measured by inversion recovery (180°- $\tau$ -90° sequence) or in the case of <sup>13</sup>C by the Freeman and Hill<sup>15</sup> sequence (90°-,  $t \gg T_1$ , 180°,  $\tau$ , 90°, ...). The recovery time between two sequences was taken at least five times longer than the estimated value of  $T_1$  given by preliminary experiments. All measurements were done in CD<sub>3</sub>OD solutions, the magnetic field being locked on the deuterium resonance. The <sup>13</sup>C NMR spectra were recorded under complete noise decoupling of protons. All  $T_1$  mea-

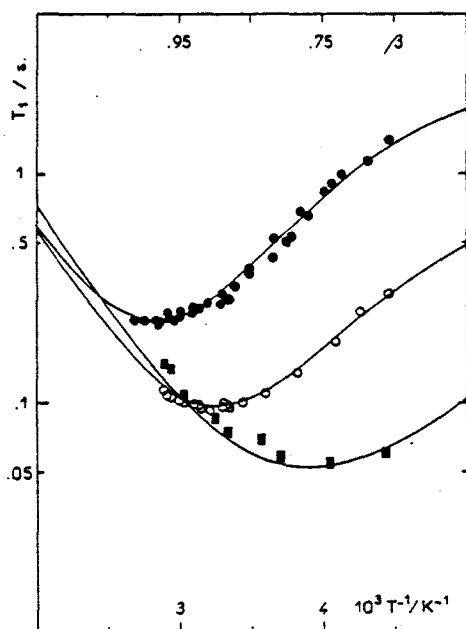


Figure 10. Simulation of the dependence of  $T_1$  upon  $T^{-1}$  for the main chain carbons and protons with a correlation time distribution taking  $E_R = 4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $(\tau_R)_0 = 1.3 \times 10^{-12} \text{ s}$ , and the Fuoss-Kirkwood parameter varying linearly with  $T^{-1}$ . Experimental points:  $^1\text{H}$  250 MHz ( $\bullet$ ),  $^1\text{H}$  100 MHz ( $\circ$ ),  $^{13}\text{C}$  25.15 MHz ( $\blacksquare$ ).

within the limits of experimental errors. The situation is quite different for protons  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_3$  (Figure 5). Assuming in a first step that the pyridyl groups have no motional freedom with respect to the main chain segments and undergo the same quasi-isotropic motion, we observe that in the whole range of temperatures the  $T_1$  of  $\text{H}_2$  is significantly smaller than the value expected from computed values of  $\sum r_{ij}^{-6}$  involving the protons of the same monomer unit and of its two nearest neighbors. This is not a motional effect as it will be shown below but most likely a contribution of the dipolar interactions with protons of remote monomer units which come close to  $\text{H}_2$  because of the folding motions of the chain. In the case of  $\text{H}_3$  where the dipolar interactions occur mainly from the other protons of the same monomer unit and the ones of the two vicinal units, we observe a reverse behavior which is certainly not only an effect of correlation time distribution since it is inconsistent with the other nuclei of the ring.

It is known that one of the consequences of the anisotropic motion of a group is the rise of  $(T_1)_{\min}$  above the corresponding values expected for an isotropic motion (see for instance ref 2b). On the other hand the conformational energy maps of Figure 8 show that activation energies larger than 5 kcal mol $^{-1}$  are needed to overcome the potential barriers surrounding the energy minima so that the motion of pyridyl rings about the  $\text{C}_4\text{N}$  axis must be considered as oscillations of comparatively small amplitude. We have therefore derived theoretical expressions of the dipolar relaxation rates of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  for a rotational oscillation of HH or CH vectors about an axis  $\Delta$  (see Appendix):

$$(T_1^{-1})_{\text{H}_i} = \frac{9}{80} \gamma_{\text{H}}^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \left\{ \left[ \frac{2}{3} (1 - 3 \cos^2 \gamma_{ij})^2 + \sin^2 2\gamma_{ij} (1 + \cos \alpha) + \sin^4 \gamma_{ij} (1 + \cos 2\alpha) \right] \times \left( \frac{\tau_R}{1 + \omega_{\text{H}}^2 \tau_R^2} + \frac{4\tau_R}{1 + 4\omega_{\text{H}}^2 \tau_R^2} \right) + [\sin^2 2\gamma_{ij} (1 - \cos \alpha) + \sin^4 \gamma_{ij} (1 - \cos 2\alpha)] \times \left( \frac{\tau_t}{1 + \omega_{\text{H}}^2 \tau_t^2} + \frac{4\tau_t}{1 + 4\omega_{\text{H}}^2 \tau_t^2} \right) \right\} \quad (6)$$

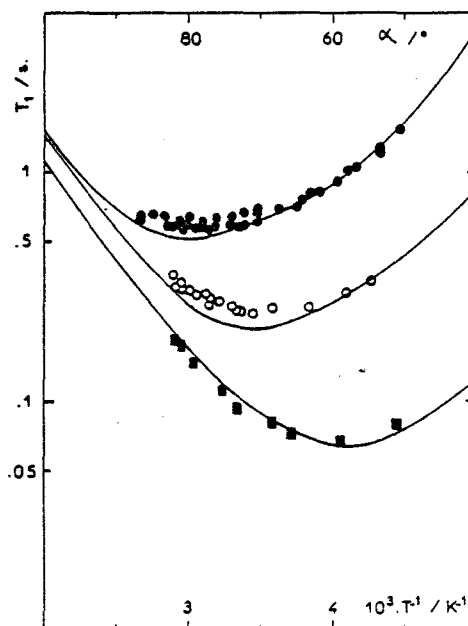


Figure 11. Simulation of the  $T^{-1}$  dependence of the  $T_1$  of pyridyl  $\text{H}_3$  at 250 MHz ( $\bullet$ ) and 100 MHz ( $\circ$ ), of  $\text{C}_3$  at 25.15 MHz ( $\blacksquare$ ), taking  $E_R = 4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $E_G = 3 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $(\tau_G)_0 = 9.7 \times 10^{-13} \text{ s}$ , the angle  $\alpha$  varying linearly with  $T^{-1}$ . The theoretical curves have been calculated with  $(\tau_R)_0 = 1.3 \times 10^{-12} \text{ s}$  for  $^1\text{H}$  and  $2.3 \times 10^{-12} \text{ s}$  for  $^{13}\text{C}$  (see text).

$$(T_1^{-1})_{\text{C}} = \frac{3}{80} N \gamma_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{C}}^2 \hbar^2 r_{\text{CH}}^{-6} \left\{ \left[ \frac{2}{3} (1 - 3 \cos^2 \gamma)^2 + \sin^2 2\gamma (1 + \cos \alpha) + \sin^4 \gamma (1 + \cos 2\alpha) \right] \times \left( \frac{\tau_R}{1 + (\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{C}})^2 \tau_R^2} + \frac{3\tau_R}{1 + \omega_{\text{C}}^2 \tau_R^2} + \frac{6\tau_R}{1 + (\omega_{\text{C}} + \omega_{\text{H}})^2 \tau_R^2} \right) + [\sin^2 2\gamma (1 - \cos \alpha) + \sin^4 \gamma (1 - \cos 2\alpha)] \times \left( \frac{\tau_t}{1 + (\omega_{\text{C}} - \omega_{\text{H}})^2 \tau_t^2} + \frac{3\tau_t}{1 + \omega_{\text{C}}^2 \tau_t^2} + \frac{6\tau_t}{1 + (\omega_{\text{H}} + \omega_{\text{C}})^2 \tau_t^2} \right) \right\} \quad (7)$$

where  $\gamma$  is the angle between an internuclear vector and  $\Delta$ , and  $\alpha$  is the angular amplitude of the oscillation, and  $\tau_t$  is the correlation time defined by  $\tau_t^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_G^{-1}$ ,  $\tau_G$  being the correlation time of the oscillation.

The parameters needed for the fitting of theoretical  $T_1 = f(1/T)$  curves to experimental data are therefore  $\alpha$ ,  $(\tau_G)_0$ , and  $E_G$ , the preexponential factor and the activation energy of the oscillation. The parameters  $(\tau_R)_0$  and  $E_R$  for the isotropic motion of the chain segment are given independently by the relaxation of  $\text{H}_\alpha$ ,  $\text{H}_\beta$  and  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$  as shown in IV2.

The fitting of the  $T_1 = f(1/T)$  curve of  $\text{C}_2$  and  $\text{C}_3$  to experimental points was obtained by seeking for a value of  $\tau_G$  and the smallest possible value of  $\alpha$  corresponding to  $(T_1)_{\min}$  observed and then by adjusting  $E_G$  and  $(\tau_G)_0$  to obtain the best agreement in the whole temperature range. This procedure was carried out with an APL program allowing us to perform rapidly a large number of trials to determine the influence of all parameters. Several sets of parameters seem convenient to fit the  $^{13}\text{C}$  relaxation data; however, the number of possible solutions is drastically reduced by the conditions of consistency with the relaxation of  $\text{H}_3$  at 100 and 250 MHz.

A similar treatment was applied to the relaxation of  $\text{H}_3$ . All interproton distances less than 10 Å from the protons  $\text{H}_3$  of

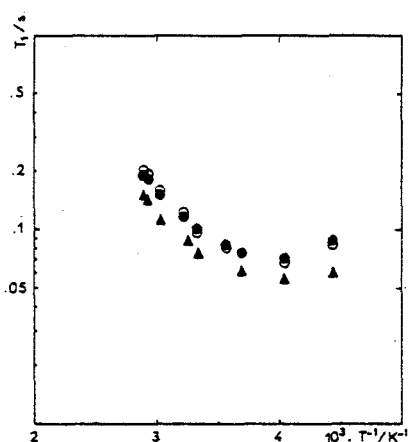


Figure 4. Semilog plot of  $T_1$  vs.  $T^{-1}$  for P4VP in  $CD_3OD$  solution: carbon 2 (○), carbon 3 (●), and aliphatic carbons  $C_{\alpha\beta}$  (▲). Concentration 1 M in monomer units,  $M_w = 75\ 000$ .

trum of our polymer and they correspond likely to the overlap of peaks corresponding to pentads as determined by the relevant calculated probabilities given in Table I. A similar interpretation is given by Matsuzaki et al.<sup>17</sup> in the case of P2VP.

(2)  $^{13}C$  Relaxation. The semilogarithmic plot of the recovery of the  $^{13}C$  nuclear magnetization after a  $180^\circ$  pulse is nearly linear for all carbons including the methine ( $C_\alpha$ ) and methylene ( $C_\beta$ ) carbons of the aliphatic chain although their resonances are superimposed. Assuming that the relaxation time  $T_1$  of  $C_\alpha$  is twice the one of  $C_\beta$  as observed in the case of isotactic P2VP<sup>11</sup> where the corresponding resonances are separated, it appears that the recovery of the  $C_{\alpha\beta}$  resonance is governed by the relaxation time of  $C_\alpha$  which may be therefore underestimated. To estimate the error in the determination of  $T_{1\alpha}$ , we have simulated the dependence of the  $C_{\alpha\beta}$  resonance as a function of the time delay  $\tau$  between a  $180^\circ$  and a  $90^\circ$  pulse in a relaxation experiment. The semilogarithmic plots shown in Figure 3I have been calculated for the most unfavorable case where  $C_\alpha$  and  $C_\beta$  are exactly superimposed, taking  $T_{1\beta} = \frac{1}{2}T_{1\alpha}$  and  $(I_0)_\beta = (I_0)_\alpha/2$ , where  $I$  are the signal amplitudes (assuming that  $(\Delta\nu_{1/2})_\beta = 2(\Delta\nu_{1/2})_\alpha$ ).

It may be seen that the curve calculated for  $C_{\alpha\beta}$  fits approximately a straight line (dotted line), the apparent  $T_1$  being nearly equal to  $0.9T_{1\alpha}$ . In reality the  $C_\alpha$  and  $C_\beta$  resonances are not exactly superimposed and their overlapping resonances are satisfactorily simulated with  $\delta_\alpha - \delta_\beta = 20$  Hz,  $(\Delta\nu_{1/2})_\alpha =$

10 Hz, and  $(\Delta\nu_{1/2})_\beta = 30$  Hz (Figure 3II) so that a similar treatment yields  $(T_1)_{\alpha\beta} \approx 0.96T_{1\alpha}$ . Considering that the experimental uncertainty in the determination of  $T_1$  of the order of 0.1 s is about 10%, we can assume that the apparent  $T_1$  of the  $C_{\alpha\beta}$  resonance is virtually the one for  $C_\alpha$ . The dependence of the relaxation times on the reciprocal of the temperature between 220 and 350 K given in Figure 4 will be discussed in section IV. We did not observe any concentration dependence of the relaxation times for 0.5 to 4.0 M solution of the polymer (concentration in monomer units) at  $27^\circ C$ .

(3) Proton Relaxation. The temperature dependence of the proton relaxation time has been determined at 100 and 250 MHz (Figure 5). A typical recording of an inversion recovery experiment at 250 MHz is given in Figure 6 together with the semilogarithmic plot of the magnetization which is nearly linear even for the superimposed  $\alpha$  and  $\beta$  proton resonances. The simple way of estimating the individual relaxation times of  $H_\alpha$  and  $H_\beta$  reported for  $^{13}C_\alpha$  does not hold since the line shapes of the corresponding resonances are unknown. It seems however most likely that the recovery of the  $H_{\alpha\beta}$  resonance after a  $180^\circ$  pulse is governed by  $H_\alpha$ , the relaxation time of which may be two or three times longer than the one of  $H_\beta$ . This is well confirmed by the fact that the apparent relaxation time of the  $H_{\alpha\beta}$  is close to the one of the  $H_\alpha$  of the isotactic triads which is observed separately. The comparatively high sensitivity of the  $^1H$  NMR allowed us to extend to low polymer concentrations the  $T_1$  relaxation time measurements. It has been found that the relaxation of all protons is virtually independent of the concentration in a range of 0.03 to 2.0 M at  $24^\circ C$ .

#### (IV) Discussion

(1) Conformational Energy Calculations. It is necessary for the interpretation of relaxation data to know the preferential conformations of the polymer and to estimate the energy required for segmental motions. This has been done by use of the SIMPLEX program<sup>19-21</sup> which provides the most stable conformation of the molecules corresponding to energy minima. The total energy considered is the sum of the torsional energy  $V = \frac{1}{2}V_0(1 - \cos n\theta)$ , the van der Waals energy  $E_{VDW} = A \exp(-Br) - Cr^{-6}$ , and the electrostatic energy  $E_e = 322qq'/Dr$ ,  $D$  being the dielectric constant of the medium,  $r$  an internuclear distance, and  $\theta$  a torsion angle. The energy maps about equilibrium conformations are provided by the DESCARTES program.<sup>22</sup> While SIMPLEX has been applied to hexads, the use of DESCARTES was restricted to tetrads since calculations on hexads would be too time consuming.

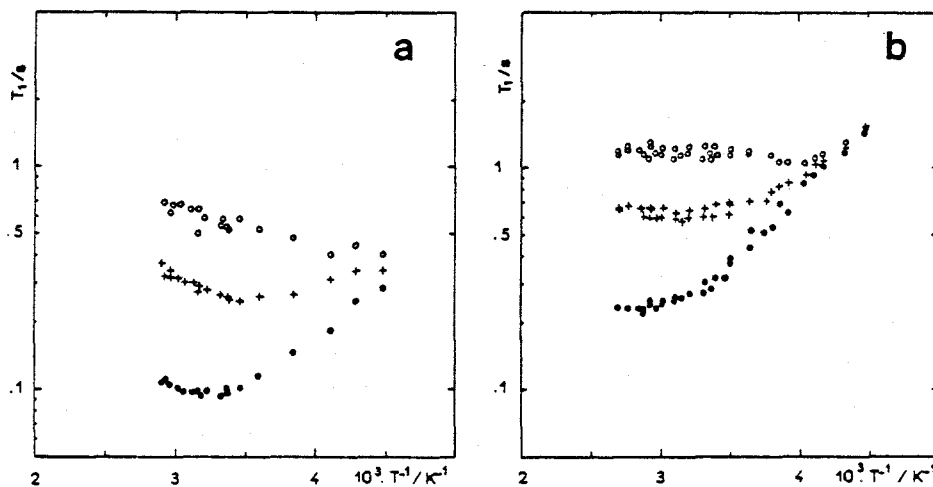


Figure 5. Semilog plot of  $T_1$  vs.  $T^{-1}$  at 100 MHz (a) and 250 MHz (b) for  $H_2$  (○),  $H_3$  (+), and  $H_{\alpha\beta}$  (●). Concentration 1 M in monomer units and  $M_w = 75\ 000$ .

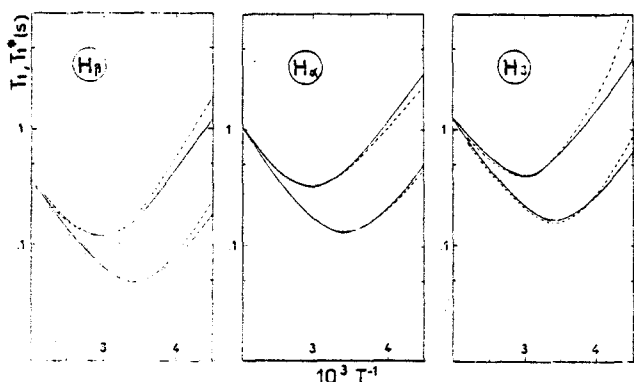


Figure 13. Comparison between the  $T^{-1}$  dependence of the spin-lattice relaxation time  $T_1$  of  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ , and  $H_\gamma$  (solid lines) and of the apparent relaxation time  $T_1^*$  obtained by taking into account the cross relaxation (dotted lines). In each diagram the upper solid and dotted lines correspond to 250 MHz, the other lines to 100 MHz.

The apparent relaxation times of  $\alpha$  and  $\beta$  protons are convergent but they do not coincide at 250 MHz even for  $\tau_R = 10^{-8}$  s. This effect is however not experimentally observable since  $H_\alpha$  and  $H_\beta$  resonances are superimposed. On the other hand, the apparent relaxation time of  $H_\gamma$  which is not as  $H_\alpha$ , mainly relaxed by  $H_\beta$ , increases more rapidly with  $\tau_R$  and  $T^{-1}$  than  $T_1$ , given by eq 2 for an isotropic motion. This behavior is inconsistent with the experimental observation and to the temperature dependence of  $T_1$  calculated for our model of anisotropic motion of the pyridyl rings (Figure 11). Figure 13 shows moreover that even at 250 MHz the divergence of  $T_1^*$  and  $T_1$  vs.  $T^{-1}$  curves computed for the three considered protons becomes significant only below 250 K and quite small at the vicinity of the minima.  $\sigma_{ij}$  passes indeed through zero for  $\tau_R \approx 1.12\omega_H^{-1}$  while  $(T_1)_{\min}$  corresponds to  $\tau_R \approx 0.62\omega_H^{-1}$ . The rise of the minimum of the relaxation time of

The time-dependent parts of the dipole-dipole hamiltonian are:

$$\begin{aligned} F^{(0)} &= r^{-3}(1 - 3n^2) \\ F^{(\pm 1)} &= r^{-3}(l \pm im)n \\ F^{(\pm 2)} &= r^{-3}(l \pm im)^2 \end{aligned} \quad (A1)$$

where  $l$ ,  $m$ , and  $n$  are direction cosines of the inter-nuclear vector  $\mathbf{r}$  with respect to the laboratory coordinate system  $S(x, y, z)$ .

Let  $S_1(x_1, y_1, z_1)$  be the coordinate system fixed in the molecule. The time-dependent eulerian angles  $\psi$ ,  $\theta$ , and  $\varphi$  that transform the laboratory coordinate system  $S$  to  $S_1$  describe the isotropic rotation of the whole molecule in  $S$ .

Without loss generality, one can fix the oscillating inter-nuclear vector  $\mathbf{r}$  in a coordinate system  $S_0(x_0, y_0, z_0)$  by the direction cosines:

$$l_0 = 0, m_0 = \sin \gamma, \text{ and } n_0 = \cos \gamma$$

$\gamma$  being the angle between  $\mathbf{r}$  and  $z_0$ .

This yields

$$\begin{aligned} F_0^{(0)} &= r^{-3}(1 - 3n_0^2) = r^{-3}(1 - 3\cos^2 \gamma) \\ F_0^{(\pm 1)} &= r^{-3}(l_0 \pm im_0)n_0 = \pm \frac{1}{2}r^{-3}\sin 2\gamma \\ F_0^{(\pm 2)} &= r^{-3}(l_0 \pm im_0)^2 = -r^{-3}\sin^2 \gamma \end{aligned} \quad (A2)$$

$z_0$  is defined parallel to  $z_1$  which is taken as the oscillation axis. Thus the eulerian angles transforming  $S_1$  to  $S_0$  are  $\psi_1, 0, 0$ . The time-dependent angle  $\psi_1$  describes the oscillation of  $\mathbf{r}$  in  $S_1$ .

Using the transformation matrix elements we get eq A3 and A4.

$$A_m^{(n)} = e^{in\psi} g_m^{(n)}(\theta) e^{im\varphi} \quad (A3)$$

with  $g_m^{(n)}(\theta) =$

$n$	$-2$	$-1$	$0$	$1$	$2$
0	$-\frac{3}{4}\sin^2 \theta$	$\frac{3}{2}\sin 2\theta$	$\frac{1}{2}(3\cos^2 \theta - 1)$	$\frac{3}{2}\sin 2\theta$	$-\frac{3}{4}\sin^2 \theta$
1	$-\frac{1}{4}\sin \theta(\cos \theta - 1)$	$\frac{1}{2}(2\cos^2 \theta - \cos \theta - 1)$	$-\frac{1}{4}\sin 2\theta$	$\frac{1}{2}(2\cos^2 \theta + \cos \theta - 1)$	$-\frac{1}{4}\sin \theta(\cos \theta + 1)$
2	$\frac{1}{4}(\cos \theta - 1)^2$	$\sin \theta(\cos \theta - 1)$	$-\frac{1}{2}\sin^2 \theta$	$\sin \theta(\cos \theta + 1)$	$\frac{1}{4}(\cos \theta + 1)^2$

(A4)

$H_\gamma$  above the value predicted for an isotropic motion is therefore certainly not related to cross-relaxation effects since observed to a comparable extent at 100 and 250 MHz and even for  $^{13}\text{C}$  (Figure 11). Likewise, the assumption of a distribution of correlation times to explain the temperature dependence of the relaxation time of  $H_\alpha$  and  $H_\beta$ , which could be alternatively assigned to the influence of the cross relaxation, is well supported by the  $^{13}\text{C}$  relaxation where this effect is removed by proton noise decoupling (see for instance ref 40).

In conclusion we may assume that the consideration of the cross relaxation between the protons of our polymer does not change fundamentally our interpretation of its dynamical behavior. Nevertheless it could have some influence on the choice of numerical values of the parameters involved in the simulation of the temperature dependence of the spin-lattice relaxation.

### Appendix

We have previously studied the relaxation induced by oscillation motions of a rigid molecule in the solid state.<sup>13</sup> We shall now consider the case of molecule reorienting isotropically as a whole, with an oscillation internal motion.

One can write

$$\begin{aligned} F^{(q)}(t) &= \sum_{p, r=-2}^{+2} A_p^{(q)} A_r^{(p)} F_0^{(r)} \\ &= \sum_{p, r=-2}^{+2} A_p^{(q)} e^{ip\psi_1} g_r^{(p)}(0) F_0^{(r)} \end{aligned}$$

with  $g_r^{(p)}(0) = \delta_{pr}$ , kronecker symbol

$$= \sum_{p=-2}^{+2} e^{iq\psi(t)} g_p^{(q)}(\theta(t)) e^{-ip\varphi(t)} e^{-ip\psi_1(t)} F_0^{(p)*}$$

then the auto-correlation functions are:

$$\begin{aligned} G^{(q)}(t) &= \langle F^{(q)*}(t) F^{(q)}(0) \rangle \\ &= \sum_{p, p'=-2}^{+2} \langle e^{-iq\psi(t)} g_p^{(q)}(\theta(t)) e^{-ip\varphi(t)} e^{-ip\psi_1(t)} F_0^{(p)*} \\ &\quad \times e^{iq\psi(0)} g_{p'}^{(q)}(\theta(0)) e^{ip'\varphi(0)} e^{ip'\psi_1(0)} F_0^{(p')} \rangle \end{aligned} \quad (A5)$$

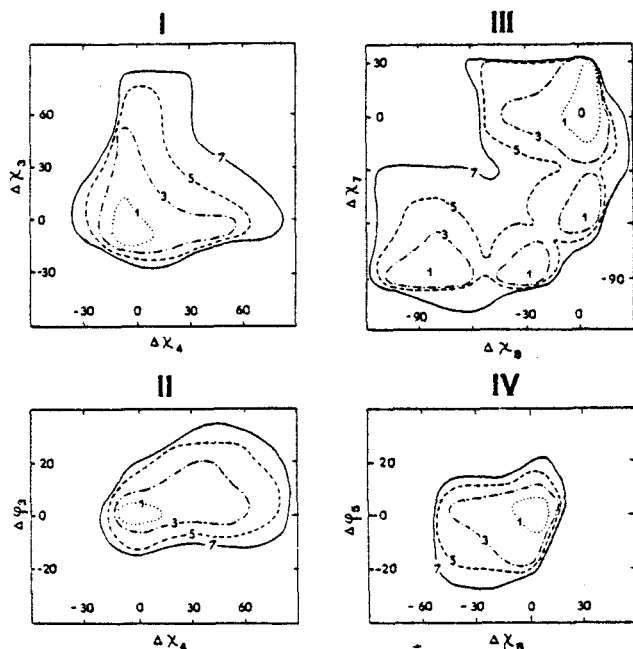


Figure 8. Conformational energy maps obtained by the Descartes program: (I and II) rr triad; (III and IV) mr triad. The horizontal and vertical scales indicate the deviations from equilibrium positions.

is probably of the order of  $10^{-7}$ s or larger and does not contribute efficiently to the relaxation process. This is confirmed by the independence of  $T_1$  upon molecular weights over 10 000 observed for other polymers<sup>2a,7,9,29-30</sup> and also in the present case ( $75\,000 \leq \bar{M}_w \leq 222\,000$ ). The isotropic character of the segmental motion of the aliphatic chain has been suggested for several vinyl polymers like for instance polystyrene,<sup>2a,7</sup> polyvinyl(2-vinylpyridine),<sup>11</sup> and polypropylene.<sup>6</sup> For an isotropic motion, the proton and  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation times are given respectively by equations:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{H}_i} = \frac{3}{10} \gamma_{\text{H}}^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \left[ \frac{\tau_{\text{R}}}{1 + \omega_{\text{H}}^2 \tau_{\text{R}}^2} + \frac{4\tau_{\text{R}}}{1 + 4\omega_{\text{H}}^2 \tau_{\text{R}}^2} \right] \quad (2)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{\text{C}} = \frac{N}{10} \hbar^2 \gamma_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{C}}^2 r_{\text{CH}}^{-6} \left[ \frac{\tau_{\text{R}}}{1 + (\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{C}})^2 \tau_{\text{R}}^2} + \frac{3\tau_{\text{R}}}{1 + \omega_{\text{C}}^2 \tau_{\text{R}}^2} + \frac{6\tau_{\text{R}}}{1 + (\omega_{\text{H}} + \omega_{\text{C}})^2 \tau_{\text{R}}^2} \right] \quad (3)$$

where  $\gamma_{\text{H}}$ ,  $\omega_{\text{H}}$  and  $\gamma_{\text{C}}$ ,  $\omega_{\text{C}}$  are the gyromagnetic ratios and Larmor frequencies for proton and  $^{13}\text{C}$ , respectively,  $\tau_{\text{R}}$  is the isotropic reorientation correlation time of a polymer segment,  $r_{ij}$  is the distance of a proton  $i$  to any proton  $j$ , and  $r_{\text{CH}}$  is the distance of a carbon to  $N = 1$  or  $N = 2$  attached protons. For protons the minimum  $(T_1)_{\text{min}} = 2.339\omega_{\text{H}} \times (\gamma_{\text{H}}^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6})^{-1}$  occurs at  $(\tau_{\text{R}})_{\text{min}} = 0.6157\omega_{\text{H}}^{-1}$ .

For  $\omega_{\text{C}} = 1.58 \times 10^8 \text{ rad s}^{-1}$  and  $\omega_{\text{H}} = 6.28 \times 10^8 \text{ rad s}^{-1}$ , we have likewise, in the case of  $^{13}\text{C}$ ,  $(\tau_{\text{R}})_{\text{min}} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ s}$  and  $(T_1)_{\text{min}} = 2.348 \times 10^{46} r_{\text{CH}}^6 \text{ s}$ ,  $r_{\text{CH}}$  being given in centimeters.

When working at several spectrometer frequencies as in the present work, one must make a straightforward measurement of the activation energy of motion by determining the temperatures where  $T_1$  passes through a minimum. The Arrhenius plot of  $\tau_{\text{R}}$  obtained by this method yields  $E_{\text{R}} = 3.95 \pm 0.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  with a preexponential factor  $(\tau_{\text{R}})_0 = (1.9 \pm 1.25) \times 10^{-12} \text{ s}$  (Figure 9).

The  $T^{-1}$  dependence of the proton spin-lattice relaxation time at 100 and 250 MHz has been satisfactorily calculated from the values of  $(T_1)_{\text{min}}$  observed at both frequencies taking  $E_{\text{R}} = 3.5\text{--}3.6 \text{ kcal mol}^{-1}$  and  $(\tau_{\text{R}})_0 = 2.3\text{--}3.0 \times 10^{-12} \text{ s}$ . In the

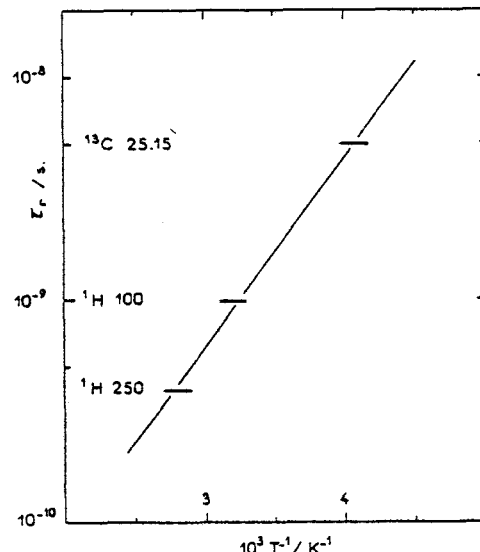


Figure 9. Arrhenius plot of  $\tau_{\text{R}}$  deduced from  $T_1$  minima at several spectrometer frequencies (MHz).

case of  $^{13}\text{C}$ , the shape of the  $T_1 = f(T^{-1})$  curve with the same parameters is also in agreement with the experimental one; however, the actual values of  $T_1$  are larger by 20–30% than the calculated ones even taking  $r_{\text{CH}} = 1.12 \text{ \AA}$  for the aliphatic chain as suggested by the data of Bonham on *n*-heptane.<sup>31</sup>

We have attempted to account for this discrepancy by assuming a distribution of correlation times. The Fuoss-Kirkwood distribution of  $\tau_{\text{R}}$  (see for instance ref 32 and 33) has been chosen as particularly convenient for our calculations, the proton and  $^{13}\text{C}$  relaxation times being given respectively by

$$(T_1^{-1})_{\text{H}_i} = \frac{3}{10} \gamma_{\text{H}}^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \frac{\beta}{\omega_{\text{H}}} \left[ \frac{(\omega_{\text{H}} \tau_{\text{R}})^{\beta}}{1 + (\omega_{\text{H}} \tau_{\text{R}})^{2\beta}} + \frac{2(2\omega_{\text{H}} \tau_{\text{R}})^{\beta}}{1 + (2\omega_{\text{H}} \tau_{\text{R}})^{2\beta}} \right] \quad (4)$$

$$(T_1^{-1})_{\text{C}} = \frac{N}{10} \hbar^2 \gamma_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{C}}^2 r_{\text{CH}}^{-6} \beta \tau_{\text{R}}^{\beta} \left[ \frac{(\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{C}})^{\beta-1}}{1 + (\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{C}})^{2\beta} \tau_{\text{R}}^{2\beta}} + \frac{3\omega_{\text{C}}^{\beta-1}}{1 + (\omega_{\text{C}} \tau_{\text{R}})^{2\beta}} + \frac{6(\omega_{\text{C}} + \omega_{\text{H}})^{\beta-1}}{1 + (\omega_{\text{C}} + \omega_{\text{H}})^{2\beta} \tau_{\text{R}}^{2\beta}} \right] \quad (5)$$

The best agreement between the experimental plots of  $T_1$  vs.  $T^{-1}$  at the three spectrometer frequencies and the ones calculated from eq 4 and 5 were obtained by assuming a linear dependence upon  $T^{-1}$  of the distribution parameter  $\beta$ . Taking  $E_{\text{R}} = 4.0 \text{ kcal mol}^{-1}$  and  $(\tau_{\text{R}})_0 = 1.3 \times 10^{-12} \text{ s}$ ,  $\beta$  was found to decrease from 0.95 to 0.65 between 3.0 and  $4.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  (Figure 10). A narrowing of the correlation time distribution at increasing temperatures has also been proposed by Heatley and Begum<sup>9</sup> to account for the  $^{13}\text{C}$  relaxation in the case of polystyrene and other vinyl polymers.

It may be pointed out in Figure 10 that the values of  $\beta$  corresponding to the  $(T_1)_{\text{min}}$  observed for the protons at 100 and 250 MHz are close to unity so that the minimum values of  $T_1$  are hardly affected by the distribution of correlation times in contrast with  $^{13}\text{C}$ . For the protons of the main chain we have  $(T_1)_{\text{min}} = 0.095$  and  $0.230 \text{ s}$  at 100 and 250 MHz, respectively. The conformational energy calculations yield for the  $\alpha$  proton  $0.22 < (T_1)_{\text{min}} < 0.25 \text{ s}$  at 250 MHz and  $0.09 < (T_1)_{\text{min}} < 0.11 \text{ s}$  at 100 MHz, the upper limit corresponding to a mm sequence, confirming that the apparent relaxation time given by the  $\text{H}_{\text{ax}}$  resonance is in fact very close to the one of  $\text{H}_{\text{a}}$  as pointed out above.

(3) Anisotropic Motion of the Pyridyl Ring. It is seen on Figure 4 that the relaxation times of  $\text{C}_2$  and  $\text{C}_3$  are equivalent

- (7) Y. Inoue and T. Konno, *Polym. J.*, **8**, 457 (1976).  
 (8) F. Heatley, *Polymer*, **16**, 493 (1975).  
 (9) F. Heatley and A. Begum, *Polymer*, **17**, 399 (1976).  
 (10) F. Laupretre and L. Monnerie, *Eur. Polym. J.*, **11**, 845 (1975).  
 (11) C. Chachaty, A. Forchioni, and J. C. Ronfard Haret, *Makromol. Chem.*, **173**, 213 (1973).  
 (12) D. Ghesquiere, C. Chachaty, Buu Ban, and C. Loucheux, *Makromol. Chem.*, **177**, 1601, 2567 (1976).  
 (13) Buu Ban and C. Chachaty, *Can. J. Chem.*, **51**, 3889 (1973).  
 (14) J. B. Berkowitz, M. Yamin, and R. M. Fuoss, *J. Polym. Sci.*, **28**, 69 (1958).  
 (15) G. Freeman and H. D. W. Hill, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3367 (1970).  
 (16) M. Brigodiot, H. Cheradame, M. Fontanille, and J. P. Vairon, *Polymer*, **17**, 254 (1976).  
 (17) K. Matsuzaki, T. Kanai, T. Matsubara, and S. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Part A*, **14**, 1475 (1976).  
 (18) G. M. Lukovkin, O. P. Komarova, V. P. Torchilin, and Yu. E. Kirsh, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **15**, 443 (1973).  
 (19) W. Spendley, G. R. Hext, and F. R. Hinsworth, *Technometrics*, **4**, 441 (1962).  
 (20) J. A. Nelder and R. Mead, *Comput. J.*, **7**, 308 (1965).  
 (21) E. Ralston and J. L. Decoen, *J. Mol. Biol.*, **83**, 393 (1974).  
 (22) Kindly supplied by Dr. J. Thiery, Service de Biophysique, Cen, Saclay.  
 (23) C. Rerat, *Acta Crystallogr.*, **15**, 427 (1962).  
 (24) F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3330 (1975).  
 (25) V. P. Panov, V. V. Gusev, V. P. Dubrovin, and V. P. Yevdakov, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **17**, 1782 (1975).  
 (26) Yu. E. Kirsh, O. P. Komarova, and G. M. Lukovkin, *Eur. Polym. J.*, **9**, 1405 (1973).  
 (27) P. Štrop, F. Mikeš, and J. Kálal, *J. Phys. Chem.*, **80**, 694 (1976).  
 (28) J. E. Anderson, K. J. Liu, and R. Ullman, *Discuss. Faraday Soc.*, **49**, 257 (1970).  
 (29) Yu. Ya. Gotlib, M. I. Lifshits, and V. A. Shevelev, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **17**, 1360 (1975).  
 (30) J. J. Lindberg, I. Siren, E. Rahkamma, and P. Törmälä, *Angew. Makromol. Chem.*, **50**, 187 (1976).  
 (31) R. A. Bonham, L. S. Bartell, and D. A. Kohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 4765 (1959).  
 (32) T. M. Connor, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1574 (1964).  
 (33) R. Lenk Rapport C. E. A., R-3651, 1969.  
 (34) D. C. Look and I. J. Lowe, *J. Chem. Phys.*, **44**, 2995 (1966).  
 (35) I. Solomon, *Phys. Rev.*, **99**, 559 (1955).  
 (36) J. S. Noggle and R. E. Schirmer, "The Nuclear Overhauser Effect. Chemical Applications", Academic Press, New York, N.Y. 1971.  
 (37) K. Akasaka, T. Imoto, S. Shibata, and H. Hatano, *J. Magn. Reson.*, **18**, 328 (1975).  
 (38) A. Kalk and H. J. C. Berendsen, *J. Magn. Reson.*, **24**, 343 (1976).  
 (39) H. Mineur, "Techniques de Calcul Numérique", Dunod, Paris, 1966.  
 (40) T. D. Alger, R. Freeman, and D. M. Grant, *J. Chem. Phys.*, **57**, 2168 (1972).



the central monomer unit of rr and rm triads where computed by the SIMPLEX program for the minimum energy conformation of the rrrm and rmrr sequences. To simplify the calculations of the proton relaxation times the interproton distances and  $\gamma_{ij}$  angles were taken invariant during the rotational oscillation about  $\Delta$ . The best results were obtained for the rm triad which appears as the most representative of our polymers.

The  $T^{-1}$  dependencies of the  $T_1$  relaxation times of  $H_3$  at 250 and 100 MHz have been simulated by taking  $E_G = 3.0$  kcal mol $^{-1}$ ,  $(\tau_G)_0 = 9.7 \times 10^{-13}$  s, and an oscillation amplitude  $\alpha$  varying linearly with  $T^{-1}$  from 50 to 80° between 220 and 350 K (Figure 11). This set of parameters holds satisfactorily for the  $C_2$  and  $C_3$  relaxation times taking however  $(\tau_R)_0$ ,  $2.3 \times 10^{-12}$  s instead of  $(\tau_R)_0 = 1.3 \times 10^{-12}$  s for  $H_3$ . Both values of  $(\tau_R)_0$  are found however in the range obtained from the Arrhenius plot of  $(T_1)_{\min}$  at the three frequencies (Figure 9). The discrepancy pointed out for  $(\tau_R)_0$  is undoubtedly a consequence of the approximations involved in our theoretical calculations of  $T_1$ , namely the isotropic motion of the segments of the main chain, the uncertainties about the geometrical and conformational parameters, and the assumed invariance of  $\sum r_{ij}^{-6}$  for the protons upon oscillation of the ring. Moreover in the study of the anisotropic motion of the pyridyl ring we have not considered the distribution correlation times  $\tau_R$  and  $\tau_G$  which would involve the adjustment of additional parameters. We have now however observed with some trial calculations that introducing a distribution of correlation times implies smaller oscillation angles. It seems therefore that our simplified treatment, while accounting for the dynamical behavior of the polymer under study, led to an overestimate of  $\alpha$  which should not exceed 40° for  $E_G \approx 3$  kcal mol $^{-1}$  according to conformational energy calculations.

(4) Contribution of the Cross Relaxation to the Estimate of Proton Spin-Lattice Relaxation Times. In the case of a homonuclear multispin system, the recovery of the longitudinal magnetization  $(M_z)_i$  following at 180° pulse is not a single exponential of the time if cross relaxation occurs and has to be obtained by integration of a system of differential equations represented by<sup>35-38</sup>

$$\frac{d(M_z)_i}{dt} = \sum_j (\rho_{ij} + \sigma_{ij})(M_0 - (M_z)_i) + \sum_j \sigma_{ij}[(M_z)_i - (M_z)_j] \quad (8)$$

where  $M_0$  is the equilibrium value of  $(M_z)_i$  and  $(M_z)_j$ . We shall consider only the most simple case of an isotropic motion where the constants  $\rho_{ij}$  and  $\sigma_{ij}$  are given by equations<sup>37,38</sup>

$$\rho_{ij} = \frac{\gamma_H^4 \hbar^2 r_{ij}^{-6}}{10} \left( \tau_R + \frac{3\tau_R}{1 + \omega_H^2 \tau_R^2} + \frac{6\tau_R}{1 + 4\omega_H^2 \tau_R^2} \right) \quad (9)$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\gamma_H^4 \hbar^2 r_{ij}^{-6}}{10} \left( -\tau_R + \frac{6\tau_R}{1 + 4\omega_H^2 \tau_R^2} \right) \quad (10)$$

at time  $t = 0$ ,  $(M_z)_i = (M_z)_j = -M_0$  so that

$$\left[ \frac{d(M_z)_i}{dt} \right]_{t=0} = \frac{3}{5} \gamma_H^4 \hbar^2 M_0 \sum_j r_{ij}^{-6} \left( \frac{\tau_R}{1 + \omega_H^2 \tau_R^2} + \frac{4\tau_R}{1 + 4\omega_H^2 \tau_R^2} \right) = 2M_0 T_1^{-1} \quad (11)$$

The value of the spin-lattice relaxation time  $T_1$  defined by eq 2 is then given by the initial rate of recovery of the longitudinal magnetization. It should be obtained by the slope of the tangent at the origin of the semilogarithmic plot of  $(S_\infty - S_i(t))/2S_\infty$  vs. time,  $S_i(t)$  being the intensity of the signal of proton  $i$  at a time  $t$  after the 180° pulse and  $S_\infty$  being its asymptotic value. Except in the absence of cross relaxation where this plot is linear, this initial slope is somewhat difficult

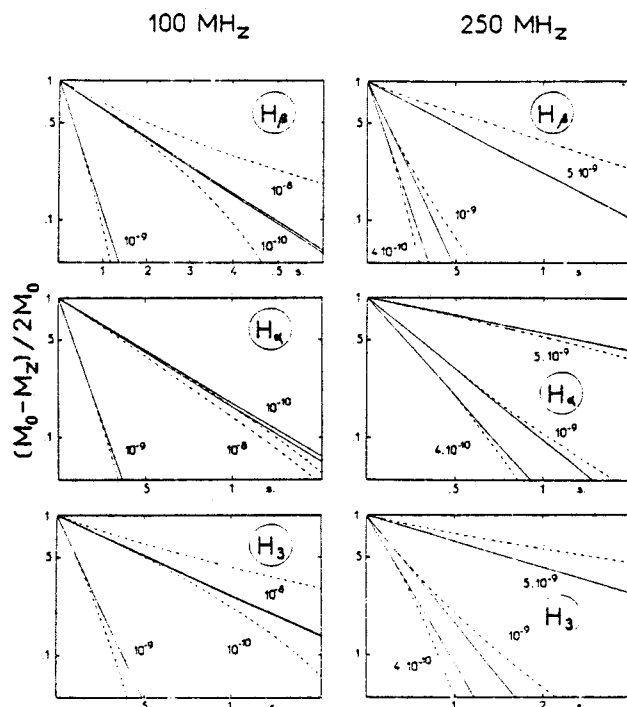


Figure 12. Some typical magnetization recovery curves computed for  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ , and  $H_3$  at 100 and 250 MHz, with different values of  $\tau_R$ , taking into account the cross relaxation (dotted lines). The tangents at the origin of these curves are given by solid lines.

to determine experimentally. It may be approximated by the slope of  $\log(S_\infty - S_i(t))/2S_\infty$  in a time interval corresponding to a seemingly linear initial part of the plot. We have attempted to estimate to what extent this treatment is valid by taking into account the cross relaxation represented by the second term of eq 8. That has been done by integrating numerically three independent systems of nine differential eq 8 corresponding respectively to protons  $\alpha$  and  $\beta$  of the chain and to proton 3 of the ring, each one being surrounded by the eight nearest neighbor protons mutually coupled by dipolar interactions. For the reasons given in section IV3 the protons 2 of the ring were not considered, except for their contribution to the cross relaxation of other protons. The parameters  $\rho_{ij}$  and  $\sigma_{ij}$  were calculated from interproton distances in the mr triad of the rmrr sequence, in its minimum energy conformation provided by the SIMPLEX program. The integration of the differential system was performed by the Runge-Kutta's method<sup>39</sup> taking several values of  $\tau_R$  between  $10^{-10}$  and  $10^{-8}$  s with  $\omega_{H_1} = 6.28 \times 10^8$  rad s $^{-1}$  (100 MHz) and  $\omega_H = 1.57 \times 10^9$  rad s $^{-1}$  (250 MHz). We have then compared the  $\tau_R$  and  $T^{-1}$  dependence of the relaxation times  $T_1$  of  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ , and  $H_3$  given by eq 2 to the apparent  $T_1^*$  deduced from the computed recovery curves of the longitudinal magnetization taking the point where  $(M_0 - (M_z)_i)/2M_0 = 0.5$ . That seemed to us to correspond reasonably to our treatment of experimental semilogarithmic plots of  $(S_\infty - S_i(t))/2S_\infty$ . As above, the temperature dependence of  $\tau_R$  was defined by  $E_R = 4$  kcal mol $^{-1}$  and  $(\tau_R)_0 = 1.3 \times 10^{-12}$  s.

In a recent paper Kalk and Berendsen<sup>38</sup> pointed out that for comparatively long correlation times and high Larmor frequencies, the cross-relaxation term of eq 8 becomes predominant and that the relaxation rates of all protons of a multispin system converge toward a common average value depending upon  $\tau_R$ .

In the present case, our calculations show actually that the deviations of  $T_1^*$  from  $T_1$  plots vs.  $T^{-1}$  (Figures 12 and 13) are as expected, more important at 250 MHz than at 100 MHz.

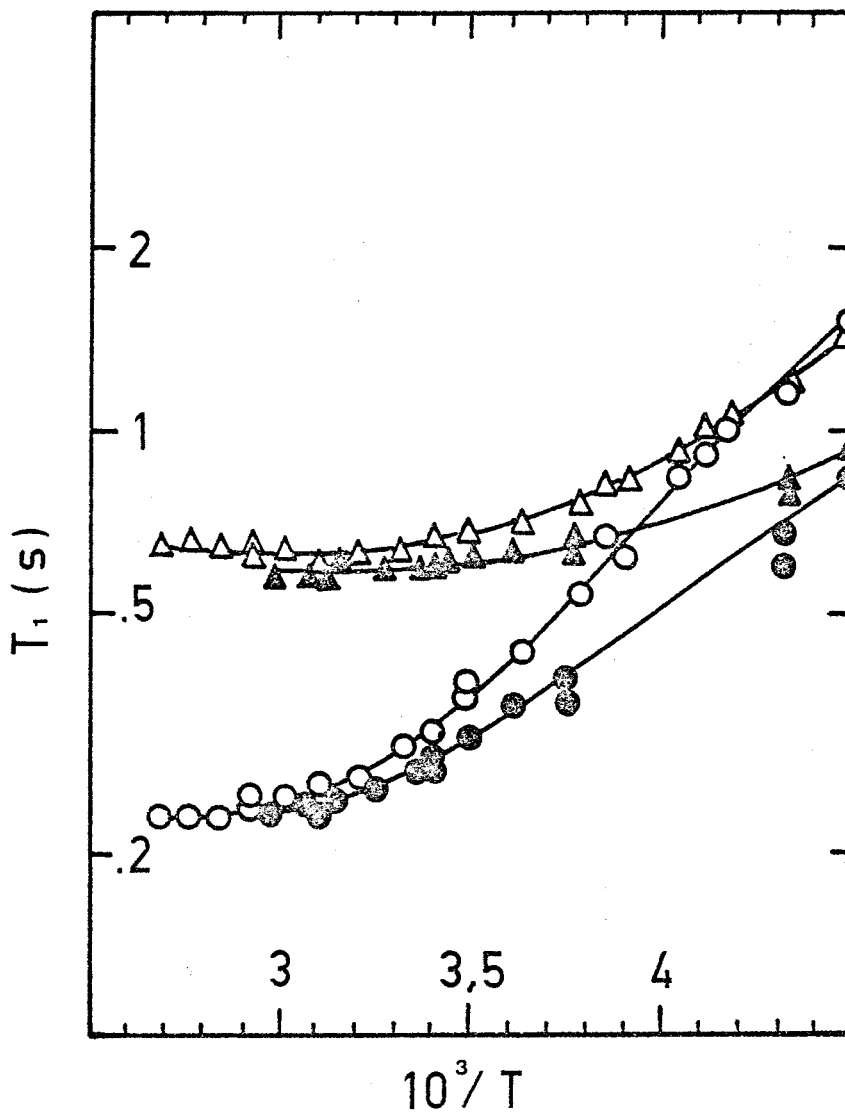


Figure V.1 - Effet de concentration sur la dépendance en température des temps de relaxation protoniques de la P4VP à 250 MHz.  $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  :  $T_1(H_3)$  pour  $[P4VP] \approx 0,6$  M et 0,2 M respectivement ;  $\circ$ ,  $\bullet$  :  $T_1(H_{\alpha\beta})$  pour 0,6 M et 0,2 M.



Assuming the independence of the two motions, one can separate the averaging in (A5):

$$G^{(q)}(t) = \sum_{p,p'=2}^{+2} \langle e^{-iq\psi(t)+iq\psi(0)} g_p^{(q)}(\theta(t)) \times g_{p'}^{(q)}(\theta(0)) e^{-ip\varphi(t)+ip'\varphi(0)} \times \langle e^{-ip\psi_1(t)+ip'\psi_1(0)} F_0^{(p)} F_0^{(p')} \rangle \quad (\text{A6})$$

The first average corresponds to isotropic rotational brownian motion and gives the well-known expression:

$$\langle g_p^{(q)}(\theta)^2 \rangle e^{-t/\tau_R \delta_{pp'}} \quad (\text{A7})$$

where  $\delta_{pp'}$  is the kronecker symbol and  $\tau_R$  the correlation time of this motion.

The second average corresponds to the oscillational motion considered here.

In a similar way as Look and Lowe,<sup>34</sup> one can find the probability  $P(i,f,t)$  that the internuclear  $r$  is in the position  $\psi_1(t) = \psi_f$  at time  $t$ , given that it was in position  $\psi_1(0) = \psi_i$  at time  $t = 0$ .

$$P(i,f,t) = \frac{1}{2}(1 + \epsilon e^{-t/\tau_C})$$

where  $\tau_C$  is the correlation time of the oscillation motion and  $\epsilon$  equals to +1 or -1 according to  $\psi_1(t) = \psi_1(0)$  or  $\psi_1(t) \neq \psi_1(0)$ .

There are four possible situations to be taken into account for the second averaged factor:  $\psi_1(t) = \psi_1(0) = \psi_i$ ;  $\psi_1(t) = \psi_1(0) = \psi_f$ ;  $\psi_1(t) = \psi_f$ ,  $\psi_1(0) = \psi_i$ ;  $\psi_1(t) = \psi_i$ ,  $\psi_1(0) = \psi_f$ .

At time  $t = 0$ , one assumes that the probabilities to find  $r$  in the positions defined by  $\psi_i$  and  $\psi_f$  are equal to:

$$p(0, \psi_i) = p(0, \psi_f) = \frac{1}{2} \\ (p(0, \psi_i) + p(0, \psi_f) = 1)$$

It follows:

$$\langle e^{-ip\psi_1(t)+ip'\psi_1(0)} \rangle = \left\langle \sum_{i,f} e^{-ip\psi_1(t)+ip'\psi_1(0)} P(i,f,t) p(0) \right\rangle$$

after averaging over all possible values of  $\psi_i$  and defining  $\psi_f - \psi_i = \alpha$  as the oscillation amplitude one gets

$$\langle e^{-ip\psi_1(t)+ip'\psi_1(0)} \rangle = \frac{1}{2} \delta_{pp'} \{ (1 + \cos p\alpha) + (1 - \cos p\alpha) e^{-t/\tau_C} \} \quad (\text{A8})$$

Inserting (A7) and (A8) into (A6) one obtains the auto-correlation functions:

$$G^{(q)}(t) = \frac{1}{2} \sum_{p=-2}^2 \langle g_p^{(q)}(\theta)^2 \rangle \{ (1 + \cos p\alpha) e^{-t/\tau_R} + (1 - \cos p\alpha) e^{-t/\tau_C} \} |F_0^{(p)}|^2$$

where  $\tau_t^{-1} = \tau_G^{-1} + \tau_R^{-1}$  and  $\langle g_p^{(q)}(\theta)^2 \rangle$  is to be averaged over all space.

The spectral density is the Fourier transform of the auto-correlation function:

$$J^{(q)}(\omega_q) = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(t) e^{-i\omega_q t} dt$$

After performing all calculations one obtains: (1) For homonuclear ( $1/2$ ) spins I

$$T_1^{-1} = \frac{3}{8} \gamma_I^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \{ J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega) \} \\ = \frac{3}{80} \gamma_I^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \{ A(\alpha, \gamma_{ij}) f(\tau_R) + B(\alpha, \gamma_{ij}) f(\tau_t) \} \quad (\text{A9})$$

with

$$A(\alpha, \gamma) = \frac{2}{3} (1 - 3 \cos^2 \gamma)^2 + \sin^2 2\gamma (1 + \cos \alpha) + \sin^4 \gamma (1 + \cos 2\alpha)$$

$$B(\alpha, \gamma) = \sin^2 2\gamma (1 - \cos \alpha) + \sin^4 \gamma (1 - \cos 2\alpha)$$

$$f(\tau) = \frac{\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2}$$

$$T_2^{-1} = \frac{9}{32} \gamma_I^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \{ J^{(0)}(0) + 10J^{(1)}(\omega) + J^{(2)}(2\omega) \} \\ = \frac{9}{160} \gamma_I^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \{ A(\alpha, \gamma_{ij}) g(\tau_R) + B(\alpha, \gamma_{ij}) g(\tau_t) \} \quad (\text{A10})$$

with

$$g(\tau) = 3\tau + \frac{5\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} + \frac{2\tau}{1 + 4\omega^2 \tau^2}$$

(2) For heteronuclear ( $1/2$ ) spins I and S we have likewise

$$T_1^{-1}(I) = \frac{1}{16} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \{ J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + 18J^{(1)}(\omega_I) + 9J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) \} \\ = \frac{3}{80} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \{ A(\alpha, \gamma) h(\tau_R) + B(\alpha, \gamma) h(\tau_t) \} \quad (\text{A11})$$

with

$$h(\tau) = \frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} + \frac{3\tau}{1 + \omega_I^2 \tau^2} + \frac{6\tau}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau^2}$$

$$T_2^{-1}(I) = \frac{1}{32} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \{ 4J^{(0)}(0) + J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + 18J^{(1)}(\omega_I) + 36J^{(1)}(\omega_S) + 9J^{(2)}(\omega_I + \omega_S) \} \\ = \frac{3}{160} \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 r^{-6} \{ A(\alpha, \gamma) k(\tau_R) + B(\alpha, \gamma) k(\tau_t) \} \quad (\text{A12})$$

with

$$k(\tau) = 4\tau + \frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} + \frac{3\tau}{1 + \omega_I^2 \tau^2} + \frac{6\tau}{1 + \omega_S^2 \tau^2} + \frac{6\tau}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau^2}$$

The nuclear overhauser enhancement is:

$$\text{NOE} = 1 - \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) - 9J^{(2)}(\omega_I + \omega_S)}{J^{(0)}(\omega_I - \omega_S) + 18J^{(1)}(\omega_I) + 9J^{(2)}(\omega_I + \omega_S)} \\ = 1 - \frac{\gamma_S}{\gamma_I} \frac{A(\alpha, \gamma) l(\tau_R) + B(\alpha, \gamma) l(\tau_t)}{A(\alpha, \gamma) h(\tau_R) + B(\alpha, \gamma) h(\tau_t)} \quad (\text{A13})$$

with

$$l(\tau) = \frac{\tau}{1 + (\omega_I - \omega_S)^2 \tau^2} - \frac{6\tau}{1 + (\omega_I + \omega_S)^2 \tau^2}$$

It may be pointed out that when the oscillational motion is much slower than the isotropic rotational motion, i.e.,  $\tau_C \gg \tau_R$ , or when the oscillation amplitude  $\alpha$  is equal to zero, one obtains easily from (A9) to (A13) the well-known corresponding expressions for the case of isotropic rotational motion.

On the other hand, if the isotropic rotational motion is much slower than the oscillational motion, i.e.,  $\tau_R \gg \tau_C$ , one obtains the expressions for the case of a pure oscillational motion.

## References and Notes

- (1) (a) Service de Chimie Physique; (b) Laboratoire de Photophysique Moléculaire, CNRS, Orsay, France.
- (2) (a) A. Allerhand and R. K. Hailstone, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3718 (1972); (b) D. Doddrell, V. Glushko, and A. Allerhand, *ibid.*, **56**, 3683 (1972).
- (3) A. Allerhand and E. Oldfield, *Biochemistry*, **12**, 3428 (1973).
- (4) J. Schaefer and D. F. S. Natusch, *Macromolecules*, **5**, 416 (1972).
- (5) J. Schaefer, E. O. Stejskal, and R. Buchdahl, *Macromolecules*, **8**, 291 (1975).
- (6) Y. Inoue, A. Nishioka, and R. Chûjô, *Makromol. Chem.*, **168**, 163 (1973); *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **11**, 2237 (1973).



## 2 - Etude complémentaire et discussion

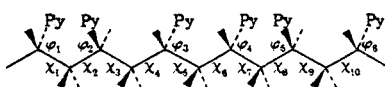
Le travail précédent a été complété par une variation thermique de relaxation protonique à 250 MHz sur une solution de concentration beaucoup plus faible : 0,2 M. Dans la figure V.1 nous avons fait la comparaison entre ces deux concentrations pour les groupes qui nous intéressent,  $T_1(\alpha\beta)$  et  $T_1(H_3)$ . On constate alors qu'il y a un effet remarquable de concentration aux basses températures ; par contre il est très faible autour de 30°C ce qui, compte tenu de la précision expérimentale, est en accord avec notre remarque dans l'article précédent, à savoir : temps de relaxation  $T_1$  indépendants de la concentration à 24°C. Ceci démontre la précarité d'un raisonnement sur une seule température, néanmoins les divers calculs effectués sur ces nouveaux résultats ne changent en rien nos interprétations. En effet, ces variations de  $T_1$  en fonction de la température se sont avérées simulables avec les mêmes paramètres, en diminuant toutefois l'énergie d'activation  $E_R$  du mouvement segmentaire. D'autre part comme nous le verrons dans le chapitre VI, ceci n'a que pour effet l'accroissement de la différence d'énergie  $E_R$  entre la P4VP et la P4VPH<sup>+</sup> considérée à la concentration 1M, ce qui renforce notre conclusion sur l'importante "rigidification" causée par les interactions coulombiennes.

Dès lors, et d'autant plus que la relaxation du carbone-13 (pratiquement indispensable dans une telle étude) n'était pas envisageable à faible concentration nous n'avons pas approfondi l'aspect quantitatif de ce phénomène.

Table I  
Assumed Geometry and Charge Density Distribution of the Pyridinium Ring in P4VPD<sup>+</sup> (from ref 5 and 6)

Distances, nm	Angles, deg	Charge densities $\times 10^3$		
		Model II	Model I	
$C_\alpha C_\beta = C_\alpha C_4 = 0.154$	$\angle C_\beta C_\alpha H_\alpha = \angle C_\beta C_\alpha C_4 = 109.5$	C <sub>4</sub>	+139	-81
$C_4 C_3 = 0.140$	$\angle C_3 C_4 C_3' = 125$	C <sub>3</sub>	-32	-53
$C_3 C_2 = 0.142$	$\angle C_4 C_3 C_2 = 115$	C <sub>2</sub>	+135	+131
$C_2 N = 0.132$	$\angle C_3 C_2 N = 118$	H <sub>3</sub>	+140	+108
$C_\alpha H_\alpha = 0.109$	$\angle C_2 N C_2' = 128$	H <sub>2</sub>	+161	+137
$C_3 H_3 = 0.108$	$\angle NDBr = 180$	N	-262	-275
$C_2 H_2 = 0.111$		D	+313	+336
ND = 0.101		Br	(-1000)	-804
DBr = 0.220				

Table II  
Stable Conformations Given by the SIMPLEX Program for the *rrmrr* Hexad Using the Following Conventions:  $\chi_i = 0$  for Trans-Trans Conformation of the Aliphatic Carbon Backbone and  $\phi_i = 0$  for H<sub>α</sub> and Pyridyl Ring in the Same Plane



	$D^a$	$\Phi_1$	$\chi_1$	$\chi_2$	$\Phi_2$	$\chi_3$	$\chi_4$	$\Phi_3$	$\chi_5$	$\chi_6$	$\Phi_4$	$\chi_7$	$\chi_8$	$\Phi_5$	$\chi_9$	$\chi_{10}$	$\Phi_6$
Model I	3.5	-2	-2	-5	-1	-8	-16	-3	+95	-7	+1	+17	+10	+2	+1	+1	+7
	20	-2	-6	+5	-3	-8	-1	-1	+107	+8	+1	-5	+5	+1	-3	+4	0
Model II	20	-2	-2	-1	0	-1	-1	0	+105	0	0	-2	-2	-1	0	0	3

<sup>a</sup> Dielectric constant.

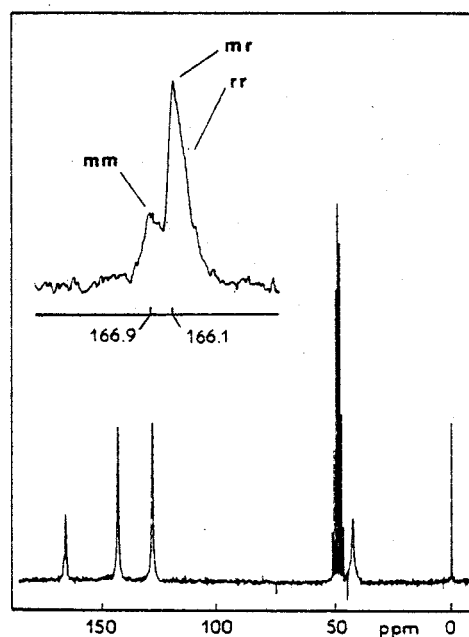


Figure 1. <sup>13</sup>C NMR spectrum of poly(4-vinylpyridinium bromide); 0.6 M in CD<sub>3</sub>OD at 26 °C under complete noise decoupling of protons and with Me<sub>4</sub>Si as internal reference. The expanded part of the spectrum is that of C<sub>4</sub>.

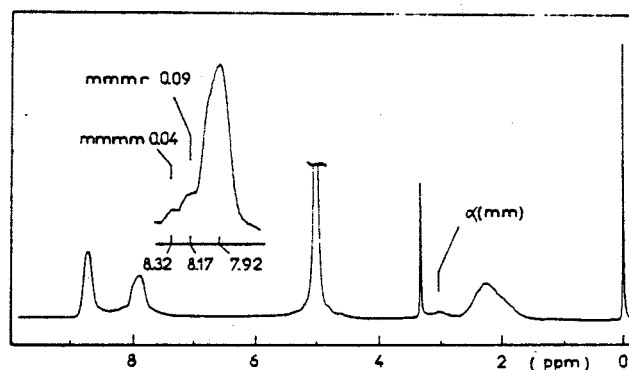


Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of the P4VPD<sup>+</sup> at 250 MHz; 0.6 M solution in CD<sub>3</sub>OD at 22 °C with Me<sub>4</sub>Si as internal reference. Extended spectrum: resonance of H<sub>3</sub>.

comparatively high so that we have taken only  $D = 20$  in this case.

Using the same conventions as in our preceding work<sup>3</sup> we have calculated the equilibrium local conformations of the polymer by the SIMPLX<sup>9</sup> program of minimization taking the *rrmrr* hexad as a model for the atactic P4VPD<sup>+</sup> (Table II). The conformational energy calculations limited to *rm* triads were performed by means of the DESCARTES program by varying the different torsion angles. The minimum energy conformations found with the DESCARTES program are in agreement with those provided by the SIMPLEX program. This latter was used also for the calculation of interproton distances needed for the interpretation of proton relaxation experiments. Table II shows that the conformation of the aliphatic chain in the meso diads is very close to trans-gauche for models I and II taking  $D = 3.5$  or 20 ( $\chi_5 = 95, 107, \text{ and } 105^\circ$ ). For the racemic diads, models I and II with  $D = 20$  indicate a nearly trans-trans conformation of the aliphatic backbone whereas the model I with  $D = 3.5$  deviates markedly from this conformation ( $\chi_4 = -16^\circ$  and  $\chi_7 = +17^\circ$ ).

The interproton distances computed for models I and II with  $D = 20$  are not so different and one cannot expect to

(a) The Br<sup>-</sup> ion is located along the N<sup>+</sup>D axis and forms a charge-transfer complex with the pyridinium ring (model I). In our calculations the D-Br distance was increased with respect to the D-Cl distance by the difference of the van der Waals radii of the two halogen atoms. The dielectric constants were taken equal to 3.5 (standard value) and to 20 as suggested by various works.<sup>7,8</sup>

(b) The Br<sup>-</sup> ion is not at the vicinity of pyridinium counterions (model II) and therefore not taken into account in the calculations. This assumption implies that the polymer is fully ionized and that the dielectric constant of the solution is

VI

ETUDE DU BROMURE DE POLYVINYL-4-PYRIDINIUM  
PAR RELAXATION  $^1\text{H}$  ET  $^{13}\text{C}$

1 - ARTICLE [E]

Table III  
Comparison between the Main Parameters Selected for the Simulation of  $T_1$  vs.  $T^{-1}$  Curves of P4VP<sup>3</sup> and P4VPD<sup>+</sup>

		$\Delta H^\ddagger$ , kcal mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger(300\text{ K})$ , kcal mol <sup>-1</sup>	$\alpha$ , <sup>a</sup> deg	$\beta$ <sup>a</sup>
Aliphatic chain	P4VP	4	5.5		0.75 < $\beta$ < 0.98
	P4VPD <sup>+</sup>	6	5.7		0.72 < $\beta$ < 0.98
Pyridyl Ring	P4VP	3	4.1	60 < $\alpha$ < 85	
	P4VPD <sup>+</sup>	2	4.7	40 < $\alpha$ < 90	

<sup>a</sup> For 250 <  $T$  < 350 K.

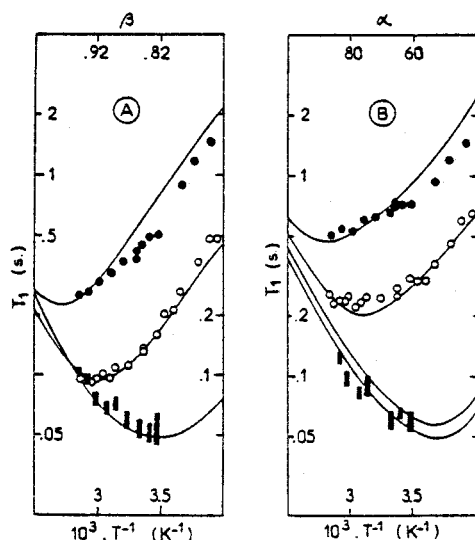


Figure 4. Fitting of  $T_1 = f(T^{-1})$  curves to experimental points: ●, <sup>1</sup>H 250 MHz; ○, <sup>1</sup>H 100 MHz; ■, <sup>13</sup>C at 25.15 MHz. For this latter the height of the heavy vertical bars gives the dispersion of experimental points. The diagram A is relative to the aliphatic chain, the parameters of the theoretical curves being  $\Delta H_R^\ddagger = 6$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $(\tau_R)_0 = 1.05 \times 10^{-13}$  s (isotropic motion assumed). The variation of the parameter of the Fuoss-Kirkwood distribution of  $\tau_R$  indicated on the horizontal scale is linear with  $T^{-1}$ . The diagram B is relative to H<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>, and C<sub>3</sub> from the pyridinium group. The fitting parameters of the theoretical curves for the oscillation motion about the N-C4 axis coupled with the isotropic segmental motion of the aliphatic backbone are  $\Delta H_G^\ddagger = 2$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $(\tau_G)_0 = 1.4 \times 10^{-11}$  s. The amplitude of oscillation  $\alpha$  is assumed to vary linearly with  $T^{-1}$  as indicated in the horizontal scale. The upper and lower curves of <sup>13</sup>C are relative to C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>, respectively.

and

$$h(\tau) = \frac{\tau}{1 + (\omega_H - \omega_C)^2 \tau^2} + \frac{3\tau}{1 + \omega_C^2 \tau^2} + \frac{6\tau}{1 + (\omega_H + \omega_C)^2 \tau^2}$$

where  $\theta$  is the angle between a  $\vec{HH}$  or  $\vec{CH}$  vector and the axis of oscillation and  $\tau_i = (\tau_R^{-1} + \tau_G^{-1})^{-1}$ ,  $\tau_G$  being the correlation time for the oscillation motion.

The theoretical curves of Figure 4B have been obtained by the following process: In a first step the angle  $\alpha$  is kept constant and the  $T_1$  are calculated as a function of  $\tau_G$  for the protons of the central monomer unit of heterotactic triads in the conformation given by the SIMPLEX program to determine the influence of the oscillation motion on the minimum of  $T_1$ . Decreasing  $\tau_G$  or increasing  $\alpha$  brings about a raise of the  $T_1$  minima values expected for a purely isotropic motion ( $\tau_G \gg \tau_R$  or  $\alpha = 0$  in eq 3). To avoid a possible overestimate of  $\alpha$ , exceeding the oscillation amplitudes expected from conformational energy calculations, one selects the proton 3 the  $T_1$  of which is the more dependent on  $\alpha$  and  $\tau_G$ . The  $T_1 = f(T^{-1})$  computed for this proton at 100 and 250 MHz are then fitted to the experimental values by means of an APL program al-

lowing the rapid testing of a wide range of values of the adjustable parameters, namely the enthalpy of activation  $\Delta H_G^\ddagger$ , the preexponential factor  $(\tau_G)_0$ , and the amplitude  $\alpha$  of the oscillation motion. In these calculations  $\tau_R$  is given by the relaxations of H $\alpha$  and C $\alpha$  as mentioned above,  $\theta_{ij}$  and  $\Sigma r_{ij}^{-6}$  being obtained by the SIMPLEX program. The validity of the parameters chosen to fit the experimental  $T_1 = f(T^{-1})$  curves at 100 and 250 MHz needs to be confirmed by the relaxation of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>. For these carbons the orientations and lengths of the CH vectors are assumed to be the same as in the pyridinium cation<sup>5</sup> and only the dipolar interaction with the directly attached proton has to be considered. The experimental  $T_1$ 's of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> are equal within the limits of experimental errors, while the theoretical  $T_1 = f(T^{-1})$  curves computed with C<sub>2</sub>-H<sub>3</sub> = 0.108 nm,  $\theta_{C3} = 60^\circ$  and C<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> = 0.111 nm,  $\theta_{C2} = 57^\circ$  are slightly different (Figure 4B). The best agreement between the experimental  $T_1$ 's and the  $T_1 = f(T^{-1})$  curves computed for the three spectrometer frequencies is achieved by taking  $\Delta H_G^\ddagger = 2$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $(\tau_G)_0 = 1.4 \times 10^{-11}$  s,  $\alpha$  varying linearly as  $T^{-1}$  from 40 to 85° between 250 and 350 K. The enthalpy of activation and the amplitude of the oscillation of the pyridinium ring are in agreement with the relevant values provided by conformational energy calculations (Figure 3).

#### IV. Discussion

One of the main purposes of the present study is to investigate the influence of the coulombic interactions between the positively charged pyridinium rings on the flexibility of P4VPH<sup>+</sup> compared to P4VP. This comparison is summarized in Table III. It is seen that the amplitude of oscillation of the rings and the values of the parameter of the Fuoss-Kirkwood distribution of correlation times  $\tau_R$  are equal or very close for the neutral and quaternized polymers whereas the enthalpies of activation of motions of the aliphatic chain and the pyridine ring are markedly different. These differences are however partially compensated by the entropies of activation so that, on the average, the free energies of activation  $\Delta G_R^\ddagger$  and  $\Delta G_G^\ddagger$  are increased only by ca. 10% upon protonation of the pyridyl group. The corresponding augmentation of the rigidity of the polymer is more explicitly shown by the ratios of correlation times of P4VPD<sup>+</sup> and P4VP at 300 K which are 1.7 for the segmental motion of the aliphatic chain and 2.7 for the oscillation motion of the rings. Similarly the difference between the two forms of this polymer can be pointed out by the respective ratios  $\tau_R/\tau_G$ . For example, at 300 K we have  $\tau_R/\tau_G = 11$  for P4VP and only 6 for P4VPD<sup>+</sup>.

Protonation effects have been reported in the case of poly(2-vinylpyridines)<sup>10</sup> and recently in a preliminary work on poly(4-vinylpyridines).<sup>1</sup> In this latter case the enthalpy of activation of the segmental motion of the chain was found from the ratio of proton  $T_1$ 's at 100 and 250 MHz, equal to  $2.4 \pm 0.2$  kcal mol<sup>-1</sup> for the neutral and quaternized polymers. The present work indicates that this value was most likely underestimated because the distribution of correlation times was not taken into account and the temperature range of measurement was too limited.



# Proton and Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Times Investigation of the Segmental Motion of Poly(4-vinylpyridinium bromide) in Methanol Solution

Denis Ghesquière and Claude Chachaty\*

*Service de Chimie Physique, C.E.N. de Saclay B.P. No. 2, 91190 Gif-sur-Yvette, France.  
 Received September 27, 1977*

**ABSTRACT:** The dynamical behavior of poly(4-vinylpyridine) quaternized by HBr in methanol solution has been investigated by spin-lattice relaxation of  $^1\text{H}$  at 100 and 250 MHz and of  $^{13}\text{C}$  at 25 MHz between 250 and 350 K. As in the case of neutral P4VP, the relaxation data have been interpreted in terms of a quasiisotropic segmental motion of the aliphatic backbone, assuming a temperature-dependent distribution of correlation times and an oscillation of the pyridinium ring about the  $\text{C}_4\text{N}$  axis. The geometrical parameters for the interpretation of the  $^1\text{H}$  relaxation have been obtained by conformational calculations on the *rrmrr* hexad assuming that  $\text{Br}^-$  either remains in the vicinity of the pyridinium ion or it does not. The potential barriers of the different motions were calculated for a *rm* triad considering these two models of charge distribution. The best agreement between the experimental data and the  $T_1$  vs.  $T^{-1}$  curves computed for the three spectrometer frequencies was achieved by taking  $\Delta H^\ddagger_{\text{R}} = 6 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $(\tau_{\text{R}})_0 \approx 10^{-13} \text{ s}$  for the aliphatic backbone,  $\Delta H^\ddagger_{\text{G}} \approx 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,  $(\tau_{\text{G}})_0 \approx 1.4 \times 10^{-11} \text{ s}$  for the pyridinium ring. The amplitude of oscillation increases from 40 to 85° between 250 and 350 K. The increased rigidity of the P4VP upon quaternization is shown by the  $\tau_{\text{R}}$  ratios of correlation times relative to the protonated polymer and to neutral P4VP which are 1.7 for  $\tau_{\text{R}}$  and 2.7 for  $\tau_{\text{G}}$  at 300 K.

## I. Introduction

The poly(vinylpyridines) which can be obtained under a neutral or a protonated cationic form are very convenient for studying the effect of electric charges on the dynamical behavior of a macromolecule in solution.

Work in progress on the molecular motions in poly(4-vinylpyridine) quaternized by *n*-alkyl bromides<sup>1,2</sup> prompted us to examine most particularly the influence of ionic interactions between pyridinium rings. For that purpose we have studied the simplest macromolecular model, that is the poly(4-vinylpyridine) quaternized by hydrogen bromide (P4VPD<sup>+</sup>) in CD<sub>3</sub>OD solution.

In a recent publication<sup>3</sup> we have proposed a theoretical model for the segmental motion of the neutral atactic poly(4-vinylpyridine) (P4VP) in methanol solution. The proton and carbon-13 spin-lattice relaxations in this polymer were interpreted by assuming a quasiisotropic reorientation of the segments of the polymer chain and an anisotropic motion of the pyridyl ring undergoing oscillations of limited amplitude about the  $\text{C}_4\text{N}$  axis.

In the present work we interpret by similar methods the temperature dependence of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation times of P4VPD<sup>+</sup> in the same solvent. The interpretations of relaxation data in terms of molecular motions are supported by conformational energy calculations taking into account the charge distribution on monomer units and the dielectric constant of the solvent, the results being compared with those obtained with P4VP in similar conditions.

## II. Experimental Procedure

The P4VP has been obtained by free-radical polymerization as previously reported.<sup>3</sup> The molecular weights determined by viscosimetry before quaternization were 130 000 and 220 000 for the polymer samples under study. The quaternization was done by dissolution of P4VP in aqueous hydrobromic acid. The quaternized polymer was recovered from aqueous solutions by addition of acetone and purified by successive precipitations by ethyl ether from methanol and dried under vacuum at 50 °C. To obtain comparable results, the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  relaxation time measurements were carried out on solutions of equivalent concentrations, generally 0.5–0.6 M in monomer units. The relaxation times were measured in Fourier transform for magnetic fields of 23.5 kG ( $\nu_{^1\text{H}} = 100 \text{ MHz}$ ,  $\nu_{^{13}\text{C}} = 25.15 \text{ MHz}$ ) with a Varian XL100 spectrometer and of 58.7 kG with a Cameca TSN250 spectrometer ( $\nu_{^1\text{H}} = 250 \text{ MHz}$ ) by means of 180°, *t*, 90° sequences for  $^1\text{H}$  and 90°,  $\tau \gg T_1$ , 180°, *t*, 90° sequences for  $^{13}\text{C}$ . The recovery time be-

tween the sequences was five to eight times the estimated value of  $T_1$ . All experiments were done on polymer solutions in CD<sub>3</sub>OD, the magnetic field being locked on the deuteriomethyl resonance. The  $^{13}\text{C}$  measurements were performed under noise decoupling of protons. The  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  chemical shifts given here are relative to an internal reference of Me<sub>4</sub>Si.

## III. Results

(1)  $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$  NMR Spectra. The  $^{13}\text{C}$  spectrum of P4VPD<sup>+</sup> is shown in Figure 1. It is seen that the resonances of methine and methylene carbons designated hereafter by  $\alpha$  and  $\beta$  are exactly superimposed at 42.5 ppm from Me<sub>4</sub>Si, the resonances of C2 and C3 being located at 143.2 and 128.5 ppm, respectively. The resonance of the quaternary carbon is split into two peaks assigned respectively to *mm* triads (166.9 ppm, relative intensity 0.23) and to *mr* + *rr* triads (166.1 ppm, relative intensity 0.77). These relative intensities are indeed consistent with the tacticity found in the case of P4VP<sup>3</sup> assuming a Bernoullian statistic with  $P_m = 0.47$ . The  $^1\text{H}$  NMR spectrum of P4VPH<sup>+</sup> (Figure 2) does not show the resonance of the proton attached to the nitrogen because of the rapid exchange with deuterons of the hydroxyl group of CD<sub>3</sub>OD in large excess with respect to the polymer (consequently the studied polymer is P4VPD<sup>+</sup>). As in the case of P4VP the resonances of H $\alpha$  and H $\beta$  of the aliphatic chain are collapsed into a single line at 2.27 ppm, whereas the weak resonance of the  $\alpha$  protons included in *mm* triads is observed at 3.05 ppm. These results are actually in full agreement with the recent work of Matsuzaki et al.<sup>4</sup>

The resonances of H<sub>2</sub> and H<sub>3</sub> are located at 8.71 and 7.92 ppm, respectively. The former is a single line and the latter shows partially resolved structures with two peaks at 8.17 and 8.32 ppm, the relative intensities of which are 0.09 and 0.04. These two small peaks are tentatively assigned to *mmmr* and *mmmm* pentads, respectively, their intensities being fairly close to the corresponding values expected from Bernoullian statistic with  $P_m = 0.47$  (0.11 and 0.05).

(2) Conformational Calculations. The local equilibrium conformations of P4VPD<sup>+</sup> and the energy required for the different kinds of segmental motions have been obtained by conformational energy calculations. For the polymer under study we have assumed that the geometry and the charge distribution in the pyridinyl ring are similar to the ones of pyridinium chloride.<sup>5,6</sup> We have considered two limiting cases (Table I):

## 2 - Etude complémentaire et discussion

Comme dans le cas de la P4VP nous avons envisagé l'étude de la relaxation dans la P4VPD<sup>+</sup> à la concentration 0,2 M. Celle-ci a été effectuée à 250 et 100 MHz pour le proton. Les résultats obtenus sont alors comparés à ceux de l'article précédent dans la figure VI.1. Comme pour la P4VP, on constate un effet de concentration considérable à basse température et il nous est apparu que seul un réajustement de l'énergie d'activation  $E_R$  du mouvement isotrope était nécessaire pour compenser cet effet tant sur les  $T_1$  des protons  $\alpha\beta$  que ceux des protons  $H_3$  ; il semble donc que le mouvement interne des cycles pyridiniques ne soit pas perturbé. Les mesures de  $T_1$  du carbone-13 n'étant pas envisageables à cette concentration nous avons été astreints à des considérations qualitatives, toutefois, ces effets sont assez clairs pour montrer que cette variation de concentration n'affecte en rien les conclusions comparatives de l'article précédent. Pour ce faire, nous avons simulé les variations de  $T_1$  à 250 MHz des protons  $\alpha\beta$  de la P4VP et de la P4VPD<sup>+</sup> à la concentration 0,2 M, figure VI.2. Les courbes théoriques ont été obtenues en prenant  $T_{1(\text{minimum})} = 2,339 \frac{\omega_H}{\gamma_H} \frac{h^2}{j} \sum r_{ij}^{-6} = 0,22$  s pour les deux polymères,  $E_R = 2,5$  kcal.mole<sup>-1</sup> avec  $(\tau_0)_R = 1,18 \cdot 10^{-11}$  s pour la P4VP, et  $E_R = 3,8$  kcal.mole<sup>-1</sup> avec  $(\tau_0)_R = 1,92 \cdot 10^{-12}$  s pour la P4VPD<sup>+</sup>. Cette dernière comparaison permet de constater que s'il était possible de déterminer précisément l'énergie d'activation  $E_R$  de la P4VPD<sup>+</sup> à 1M, celle-ci serait nécessairement plus grande que la valeur de 6 kcal.mole<sup>-1</sup> déterminée dans l'article précédent pour la concentration de 0,6 M. Dès lors, ceci démontre et renforce la validité des conclusions de cet article quant à l'effet très important de l'ionisation des cycles pyridines sur la "rigidité" du squelette de la P4VP.

## 3 - Effet de précipitant sur la relaxation

Il nous a paru intéressant de discuter ici d'un phénomène

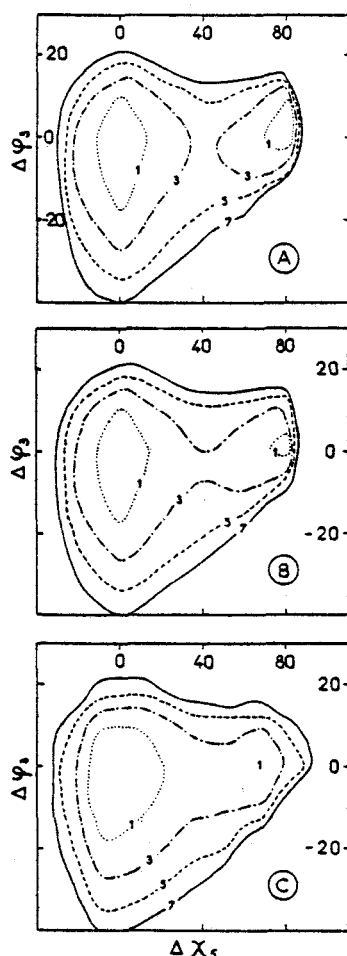


Figure 3. Conformational energy maps obtained with the DESCARTES program for the *rm* triad. The isoenergetic curves are in kcal mol<sup>-1</sup>, the horizontal and vertical scales are the angular deviations in degrees from equilibrium positions, the angles  $\phi_3$  and  $\chi_5$  are defined in Table II: A, model I (charge transfer complex) with  $D = 3.5$ ; B, model I with  $D = 20$ ; C, model II (separation of ions and counterions),  $D = 20$ .

make a discrimination between these two models on the grounds of  $^1\text{H}$   $T_1$  measurements. The theoretical values of proton relaxation times to be compared with the experimental ones have therefore been calculated for model II (separated ions) considering only the central monomer unit of the *rm* triad included in the *rrmrr* hexad. We did find out on the other hand that the model I (charge-transfer complex) with  $D = 3.5$  gives interproton distances appreciably different from those of models I and II with  $D = 20$ . These differences do not imply fundamental changes in our interpretation of relaxation data in terms of molecular motions but only a different choice of values of the parameters involved in the calculation of proton  $T_1$ 's.

The conformational energy maps derived from the DESCARTES program (Figure 3) show two minima for the aliphatic chain corresponding to the *trans-gauche* and *trans-trans* conformations, the former being the deepest one. The separation between these two minima is less marked for model II than for model I and for this latter for  $D = 20$  than for  $D = 3.5$ . On the other hand the oscillation of the central pyridinium ring of the *rm* triad about the C4N axis seems not very dependent upon the chosen model and the dielectric constant. Its rotational freedom is larger in the *tg* than in the *tt* energy minimum and comparable to that of the neutral polymer<sup>3</sup> as confirmed experimentally in the present work.

(3)  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  Spin-Lattice Relaxation. (a) Aliphatic Chain. For resonances of the methine and methylene protons

or carbons being superimposed, it may be shown as in the case of the P4VP<sup>3</sup> that the apparent relaxation rate is nearly that expected for the  $\alpha$  proton or carbon. For the  $\alpha$  proton of P4VPD<sup>+</sup>, the relaxation rate given by the resonance of the *mm* triad at 3.05 ppm is indeed very close to that of the strong  $\alpha\beta$  resonance at 2.27 ppm.

The spin-lattice relaxations of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  in the aliphatic chain have been interpreted in terms of an isotropic segmental motion with a distribution of correlation times  $\tau_R$ . For a Fuoss-Kirkwood distribution characterized by the parameter  $\beta$  ( $\beta = 1$  for a single correlation time), the relaxation rates are given by:

$$(T_1^{-1})_{\text{H}_i} = \frac{3}{10} \gamma_{\text{H}}^4 \hbar^2 \sum_{j \neq i} r_{ij}^{-6} \frac{\beta}{\omega_{\text{H}}} \times \left[ \frac{(\omega_{\text{H}} \tau_R)^\beta}{1 + (\omega_{\text{H}} \tau_R)^{2\beta}} + \frac{2(2\omega_{\text{H}} \tau_R)^\beta}{1 + (2\omega_{\text{H}} \tau_R)^{2\beta}} \right] \quad (1)$$

$$(T_1^{-1})_{\text{C}} = \frac{1}{10} \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 \hbar^2 r_{\text{CH}}^{-6} \tau_R^\beta \left[ \frac{(\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{C}})^{\beta-1}}{1 + (\omega_{\text{H}} - \omega_{\text{C}})^{2\beta} \tau_R^{2\beta}} + \frac{3\omega_{\text{C}}^{\beta-1}}{1 + (\omega_{\text{C}} \tau_R)^{2\beta}} + \frac{6(\omega_{\text{H}} + \omega_{\text{C}})^{\beta-1}}{1 + (\omega_{\text{H}} + \omega_{\text{C}})^{2\beta} \tau_R^{2\beta}} \right] \quad (2)$$

where  $\gamma_{\text{H}}$  and  $\gamma_{\text{C}}$  are the nuclear magnetogyric ratios,  $\omega_{\text{H}}$  and  $\omega_{\text{C}}$  are the Larmor frequencies,  $r_{ij}$  is the distance of proton  $i$  to a proton  $j$  and has been computed by the SIMPLEX program for the  $\alpha$  protons of the *rrmrr* sequence (model II, separation of ions and counterions). We have taken  $r_{\text{CH}} = 0.11$  nm for aliphatic carbons. Equation 1 is strictly valid for like protons. For unlike protons as in the present case, this equation holds only for the initial slope of  $\log [(M_0 - (M_2)_i)/2M_0]$  vs. the time interval following the 180° pulse (see for instance ref 11 and 12).

The optimum consistency between the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  relaxation times computed as a function of  $T^{-1}$  and compared with experimental results has been obtained for an enthalpy of activation  $\Delta H^\ddagger_{\text{R}} = 6$  kcal mol<sup>-1</sup> and a preexponential factor  $(\tau_R)_0 = 10^{-13}$  s. The distribution parameter  $\beta$  was assumed to depend linearly upon  $T^{-1}$  from 0.72 at 250 K to 0.98 at 350 K (Figure 4A).

(b) Pyridinium Group. The correlation between the nuclear relaxation rates and the motion of the pyridinium ring has been established by considering the carbons 2 and 3 and the proton 3. The relaxation of  $\text{H}_2$  of the ring appears as in the case of P4VP to be subjected to dipolar interactions with the protons of remote monomer units, due to the entanglement of the macromolecular chain. These interactions cannot be taken into account since our conformational calculations concern at most six monomer units. On the other hand  $\text{H}_3$  may be assumed to interact predominantly with the protons of the same unit and of the vicinal ones.

As in our preceding work on P4VP<sup>3</sup> we have considered that the motion of the pyridinium ring is an oscillation of amplitude  $\alpha$ , coupled with the quasisotropic motion of the aliphatic chain. The relaxation rates of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  are given by the following equations:<sup>3</sup>

$$(T_1^{-1})_{\text{H}_i} = \frac{9}{80} \gamma_{\text{H}}^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} [A(\alpha, \theta_{ij}) f(\tau_{\text{R}}) + B(\alpha, \theta_{ij}) f(\tau_{\text{C}})] \quad (3)$$

$$(T_1^{-1})_{\text{C}} = \frac{3}{80} \gamma_{\text{H}}^2 \gamma_{\text{C}}^2 \hbar^2 r_{\text{CH}}^{-6} [A(\alpha, \theta) h(\tau_{\text{R}}) + B(\alpha, \theta) h(\tau_{\text{C}})] \quad (4)$$

with  $A = \frac{2}{3}(1 - 3 \cos^2 \theta)^2 + \sin^2 2\theta(1 + \cos \alpha) + \sin^4 \theta(1 + \cos 2\alpha)$ ,  $B = \sin^2 2\theta(1 - \cos \alpha) + \sin^4 \theta(1 - \cos 2\alpha)$ ,

$$f(\tau) = \frac{\tau}{1 + \omega_{\text{H}}^2 \tau^2} + \frac{4\tau}{1 + 4\omega_{\text{H}}^2 \tau^2}$$

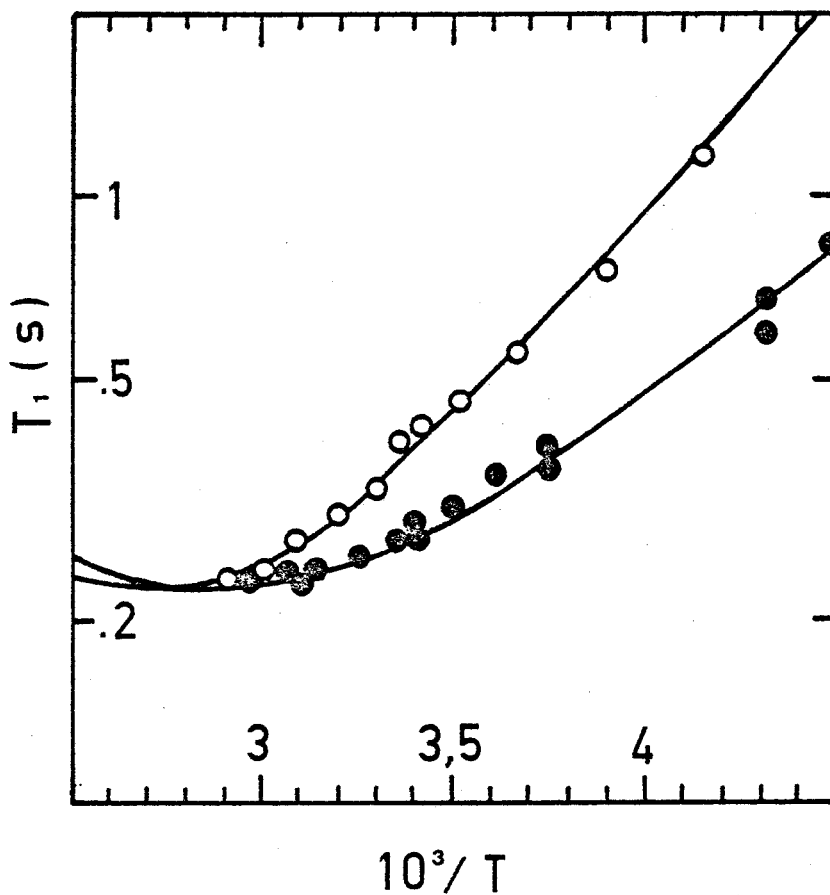


Figure VI.2 - Comparaison des  $T_1(H_{\alpha\beta})$  à 250 MHz de la P4VP(●) et la P4VPD<sup>+</sup> (○) 0,2 M dans le méthanol. Les courbes ont été calculées avec les paramètres suivants :

$T_1(\text{minimum}) = 2,339 \frac{\omega_H}{\gamma_H} \frac{h^2}{\sum r_{ij}^{-6}} = 0,22 \text{ s}$ ;  
 $E_R = 2,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$  et  $(\tau_0)_R^j = 1,18 \cdot 10^{-11} \text{ s}$  pour la P4VP ;  
 $E_R = 3,8 \text{ kcal.mole}^{-1}$  et  $(\tau_0)_R = 1,92 \cdot 10^{-12} \text{ s}$  pour la P4VPD<sup>+</sup>.



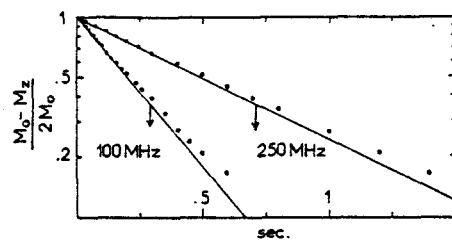


Figure 5. Semilogarithmic plots of typical longitudinal magnetization recovery curves of  $H_3$  at 234 K for the two frequencies. The solid lines are the tangents at  $t = 0$ , and the vertical arrows indicate the value of  $T_1$ .

The influence of the cross relaxation on the determination of the proton relaxation times has been examined in our preceding work of P4VP<sup>3</sup> by simulating the recovery of the longitudinal magnetizations of  $H_\alpha$ ,  $H_\beta$ , and  $H_3$  taking account for the eight nearest neighbor protons. The conformation of the P4VPD<sup>+</sup> being not essentially different from that of P4VP, the conclusions of this previous work may be extended to the present one. As expected from other studies<sup>11,12</sup> it was found that the direction of the deviation of  $\log[(M_0 - M_z)/2M_0]$  vs.  $t$  from the tangent at  $t = 0$  changes from one branch of the  $T_1 = f(T^{-1})$  curve to the other canceling out near the minimum (more exactly at  $\tau_R \approx 1.12 \omega_H^{-1}$  for an isotropic motion). The error introduced by this deviation increases with the spectrometer frequency and may be important, exceeding

20% for correlation times longer than  $5 \times 10^{-9}$  s, i.e., below 250 K for the polymers under study. In the range of temperatures investigated here, this possible cause of error in the determination of  $T_1$  was reduced as far as possible by measuring carefully the initial slope of  $\log[(M_0 - M_z)/2M_0]$  vs.  $t$  in a time interval less than 30% of the estimated value of  $T_1$  as shown in Figure 5. The problems raised by the cross relaxation make it more essential to support the interpretation of proton relaxation experiments by  $^{13}\text{C}$   $T_1$  measurements where this effect is removed by noise decoupling of protons.

**Acknowledgments.** The authors are greatly indebted to Dr. Buu Ban for his help in conformational calculations and for fruitful discussions.

#### References and Notes

- (1) D. Ghesquière, C. Chachaty, Buu Ban, and C. Loucheux, *Makromol. Chem.*, **177**, 1601, 2567 (1976).
- (2) T. Yasukawa, D. Ghesquière, and C. Chachaty, *Chem. Phys. Lett.*, **45**, 279 (1977).
- (3) D. Ghesquière, Buu Ban, and C. Chachaty, *Macromolecules*, **10**, 743 (1977).
- (4) K. Matsuzaki, T. Matsubara, and T. Kanai, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **15**, 1573 (1977).
- (5) C. Rérat, *Acta Crystallogr.*, **15**, 427 (1962).
- (6) F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3330 (1975).
- (7) P. Štrop, F. Mikeš, and J. Kálal, *J. Phys. Chem.*, **80**, 694 (1976).
- (8) Yu. E. Kirsch, O. P. Komarova, and G. M. Lukovkin, *Eur. Polym. J.*, **9**, 1401 (1973).
- (9) E. Ralston and J. L. Decoen, *J. Mol. Biol.*, **83**, 393 (1974).
- (10) C. Chachaty, A. Forchioni, and J. C. Ronfard-Haret, *Makromol. Chem.*, **173**, 213 (1973).
- (11) K. Akasaka, T. Imoto, S. Shibata, and H. Hatano, *J. Magn. Reson.*, **18**, 328 (1975).
- (12) A. Kalk and H. J. C. Berendsen, *J. Magn. Reson.*, **24**, 343 (1976).

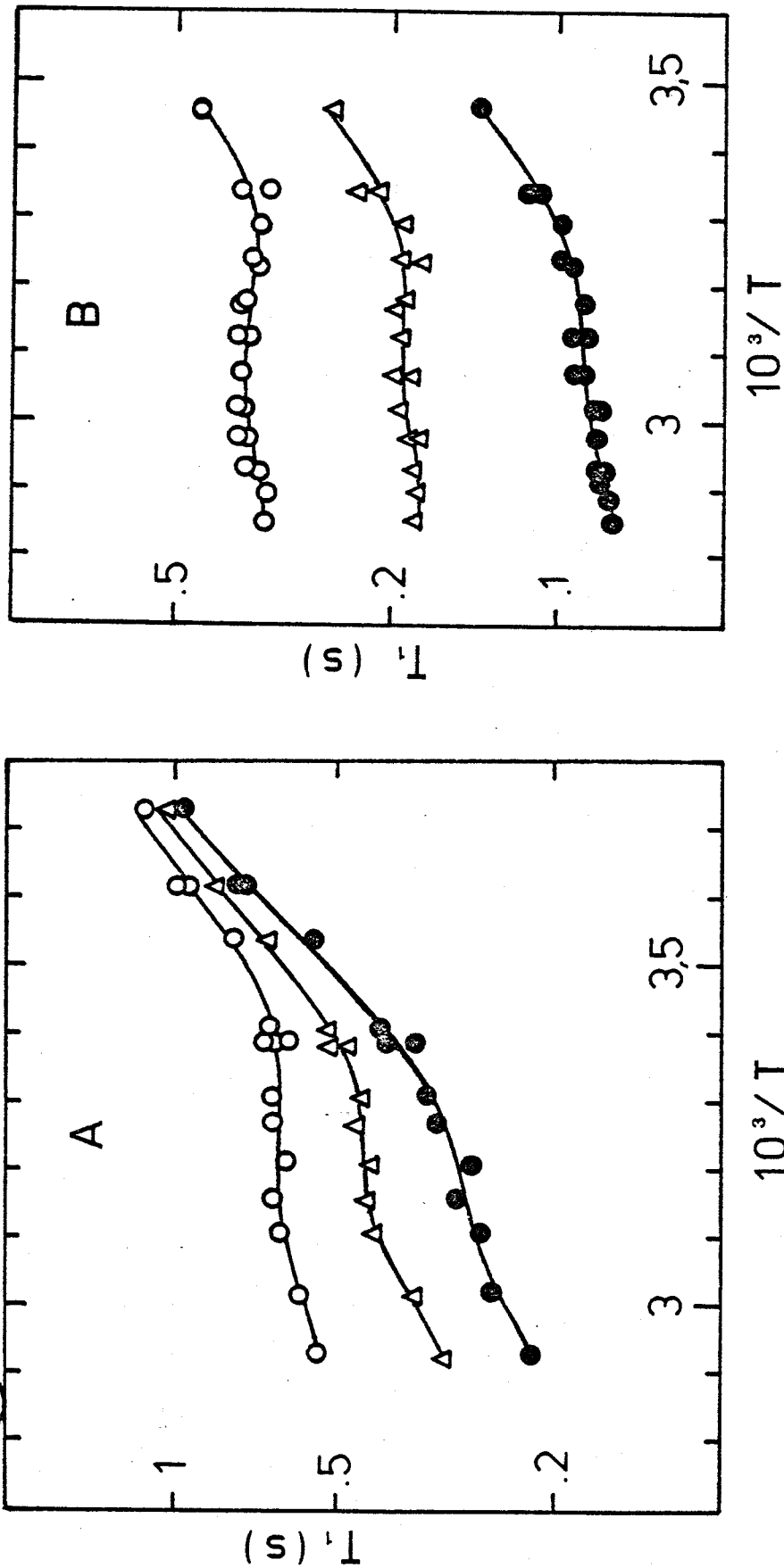


Figure VI.3 - Relaxation spin-réseau à 250 MHz (A) et 100 MHz (B) de la P4VPD<sup>+</sup> contenant des traces d'éther éthylique.

o : protons 2,  $\Delta$  : protons 3, • : protons  $\alpha\beta$ .

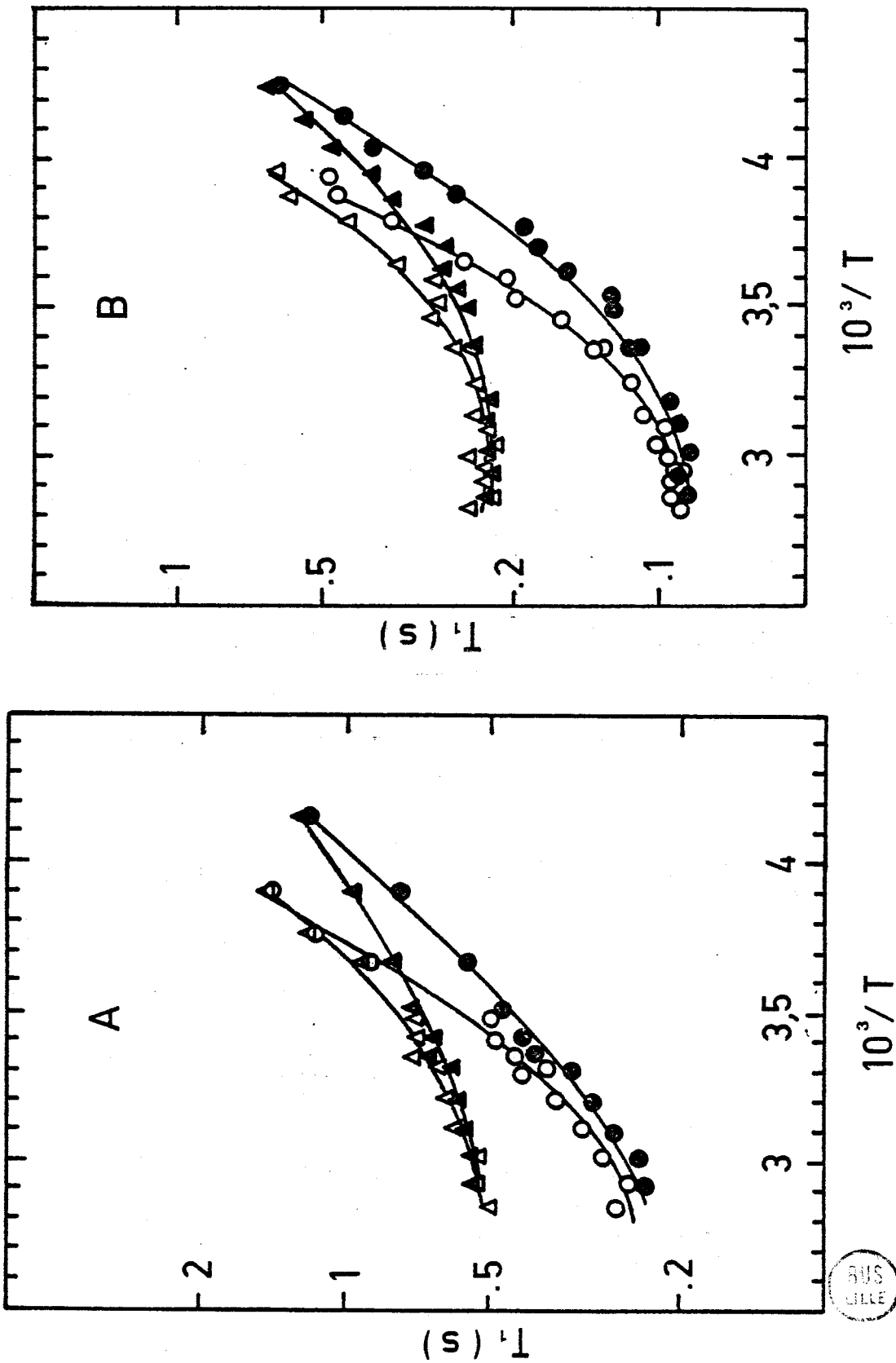


Figure VI.1 : Effet de concentration sur la dépendance en température des  $T_1$  protoniques de la P4VPD<sup>+</sup> à 250 MHz (A) et 100 MHz (B).  
 $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  :  $H_3$  pour  $[P4VPD^+] \approx 0,6$  M et 0,2 M ;  
 $\circ$ ,  $\bullet$  :  $H_{\alpha\beta}$  0,6 et 0,2 M.







fortuit (mais qui pourrait être volontaire) dû à la présence d'éther éthylique, en quantité difficilement détectable par RMN, dans l'une de nos P4VPD<sup>+</sup>. Celui-ci jouant le rôle d'un précipitant (voir partie expérimentale), a alors créé un phénomène que nous allons décrire. La figure VI.3 donne les variations de T<sub>1</sub> protoniques obtenues à 250 (A) et 100 MHz (B) en fonction de la température à la concentration de 0,3 M dans le méthanol. Elle montre un comportement inattendu des temps de relaxation dont l'interprétation qualitative semble assez évidente. En effet, sachant que le pouvoir précipitant d'un liquide est fonction de la température, il existe nécessairement un domaine de "ségrégation" progressive où les macromolécules ont tendance à se recroqueviller sur elles-mêmes sans pour autant précipitées ; dès lors les facteurs  $\sum_j r_{ij}^{-6}$  augmentent ce qui provoque une décroissance des temps de relaxation minima théoriques et donc une discontinuité dans les variations de T<sub>1</sub> en fonction de la température. Ce comportement est schématisé dans la figure VI.4. De la même manière, sachant qu'un tel phénomène dépend de la concentration, notre interprétation est confirmée, figure VI.5, par l'observation d'une transition dans les temps de relaxation en fonction de la concentration. Il est intéressant de noter qu'à 100 MHz (figure VI.5B) les effets de concentration sont moins marqués qu'à 250 MHz et pratiquement inexistants pour les protons αβ. Ceci nous donne l'occasion d'insister sur le fait qu'il est pratiquement indispensable d'étudier tout phénomène à plusieurs fréquences de résonance avant d'en conclure quoi que ce soit.

#### D - Bromures de 3- et 4- éthylpyridiniums-N-éthyles

Ils ont été obtenus par action à reflux du bromure d'éthyle en large excès sur les éthylpyridines correspondantes et récupérés par lavages à l'éther éthylique sec après distillation du bromure en excès. Ils ont été séchés sous vide et gardés à l'abri de l'humidité jusqu'à leur utilisation.

#### E - Polyvinyl-4-pyridine-N-oxyde (P4VPNO) et son dimère analogue

L'oxydation de la P4VP a été conduite dans l'acide acétique glacial par action d'eau oxygénée en excès ( $[H_2O_2] \approx 2[P4VP]$ ) pendant une vingtaine d'heures à 80°C sous bonne agitation. En cours de réaction nous avons effectué deux additions supplémentaires d'eau oxygénée. La solution finale a été passée plusieurs fois par le cycle évaporation sous vide - dilution par  $H_2O$ , et l'on a récupéré la P4VPNO par précipitation dans l'acétone. Après filtration, lavages à l'éther éthylique sec et séchage sous vide la P4VPNO se présente alors sous une forme analogue à du lait en poudre.

L'oxydation du 1,3-di(4-pyridyl) propane (K et K) a été effectuée de façon similaire, la dernière étape étant : évaporation sous vide, dissolution dans du chloroforme et précipitation dans l'éther éthylique. L'aspect du produit obtenu, le DPPNO, est similaire à la P4VPNO. La pureté de ces produits a été vérifiée par RMN.

## 2 - Techniques RMN

Nous avons disposé de trois spectromètres équipés en transformée de Fourier. Nous donnons ici leurs caractéristiques et l'utilisation que nous en avons faite.

#### A - Spectromètre CAMECA TSN 250

C'est un spectromètre à aimant supraconducteur de champ  $H_0 = 58,7$  kgauss. Il a été utilisé pour les études de relaxation protonique ( $\nu_H = 250$  MHz) de la P4VP et de la P4VPH<sup>+</sup>, et l'étude de déplacements chimiques protoniques dans les complexes P4VPNO- et DPPNO-Ni(II). Les temps de relaxation ont été déterminés

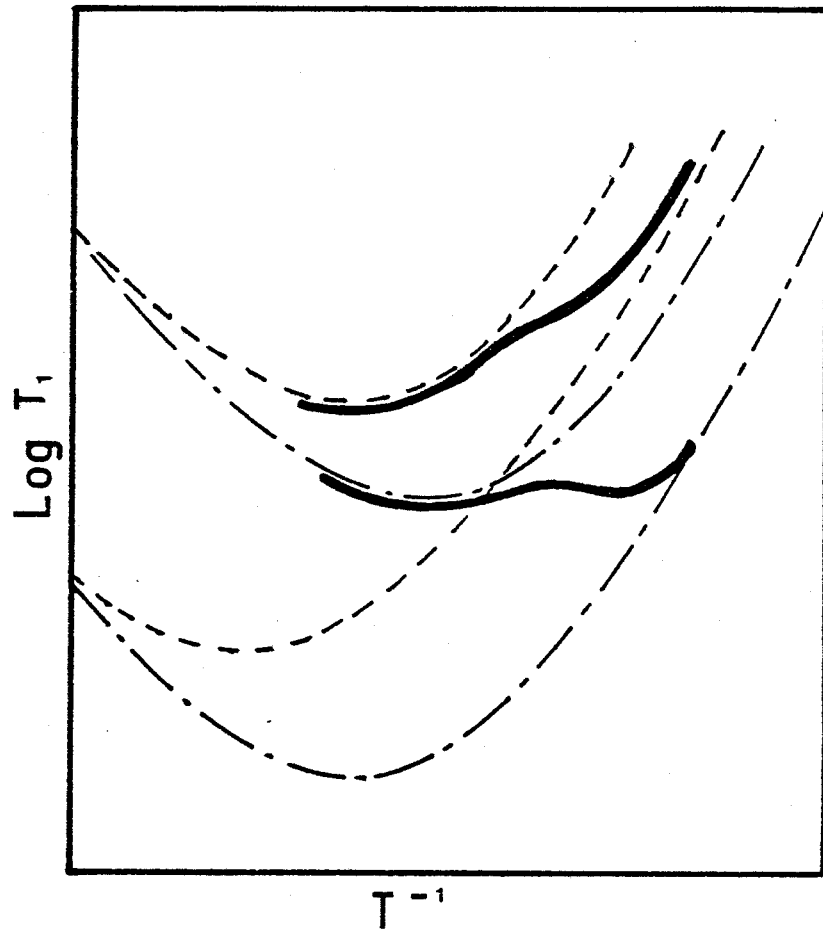


Figure VI.4 - Courbes semi-logarithmiques schématisant le comportement des variations de  $T_1$  observées pour la P4VPD<sup>+</sup> en présence d'éther éthylique.

--- : 250 MHz, -.- : 100 MHz.



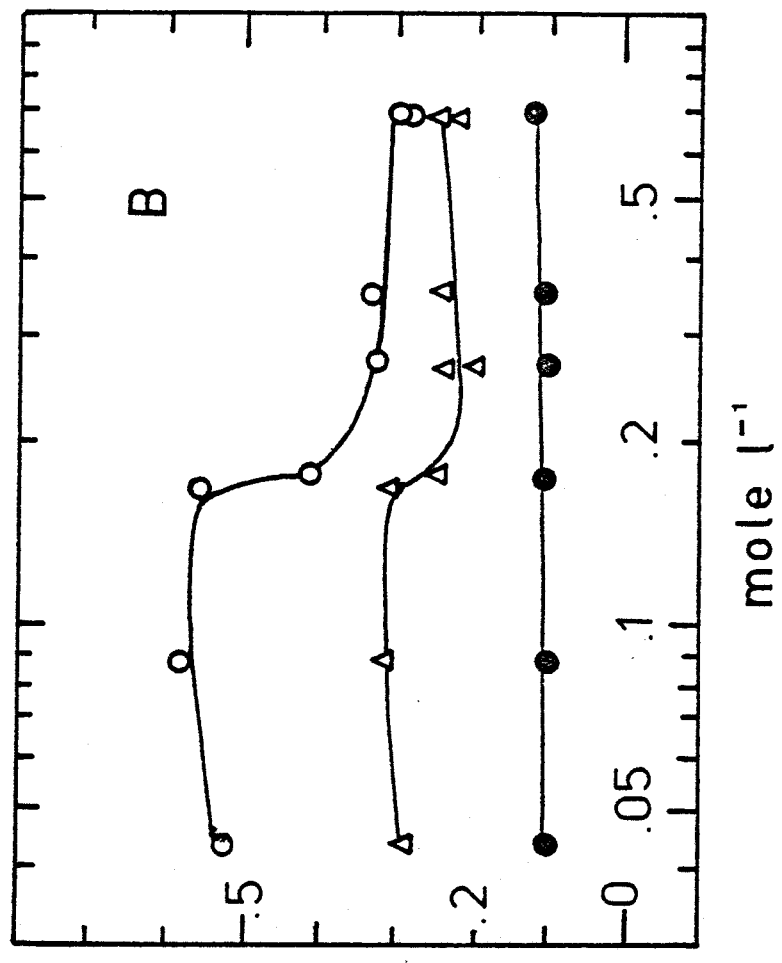
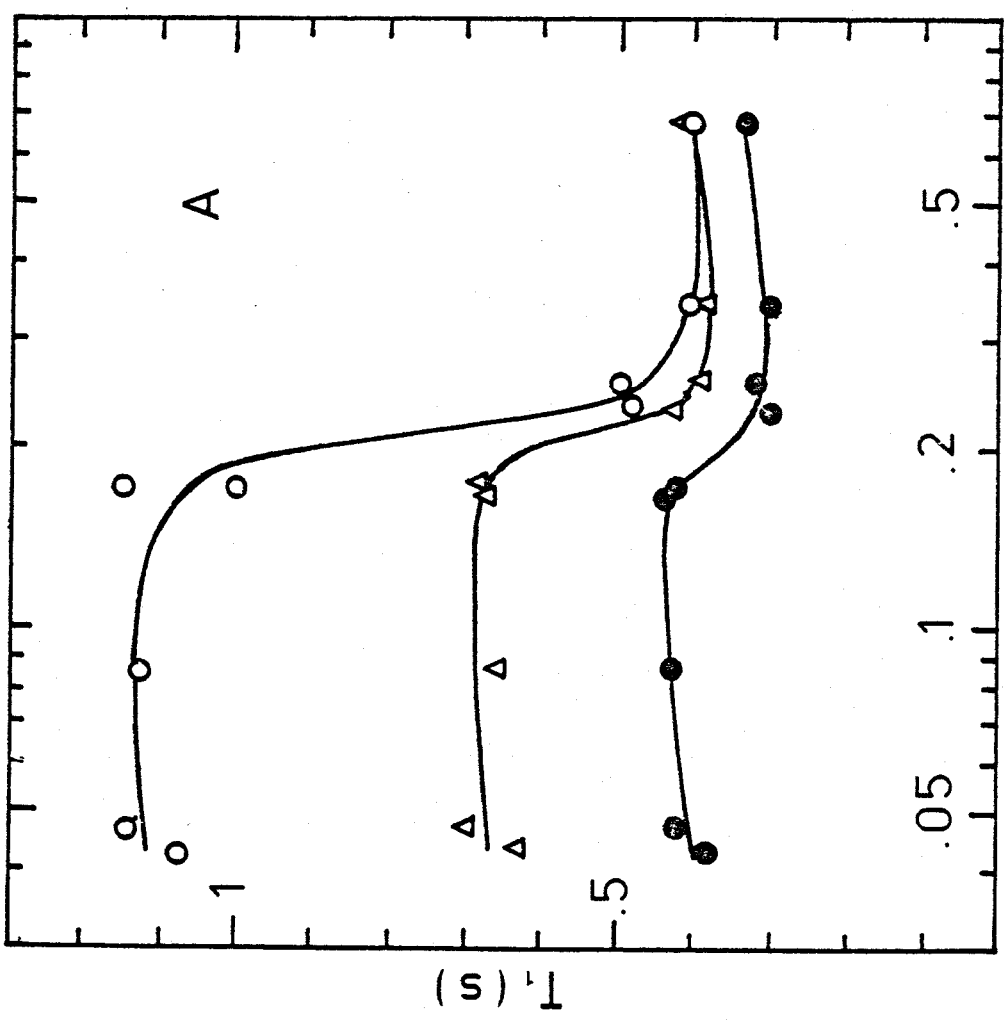


Figure VI.5 - Effet de concentration de la P4VPD<sup>+</sup> avec trace d'éther éthylique dans le méthanol deutéré à 22°C sur la relaxation T<sub>1</sub> protonique à 250 MHz (A) et 100 MHz (B). Les concentrations sont données en unités monomères par litre.

VII

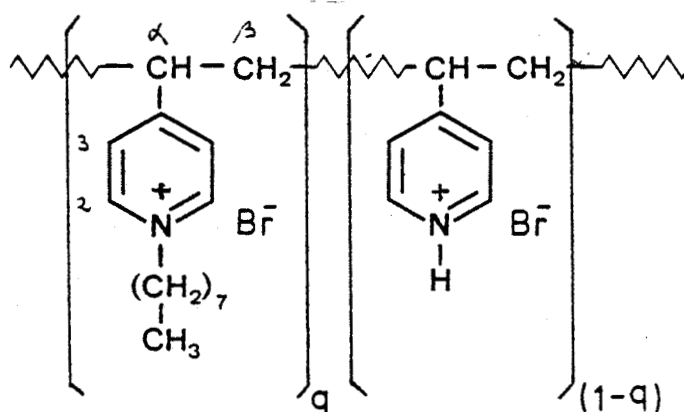
ETUDE PAR RMN DU CARBONE-13 DE POLYVINYL-4-PYRIDINES  
QUATERNISEES PAR DES BROMURES DE n-ALCANES



1 - Transition polyélectrolyte-polysavon en solution aqueuse

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre II, en solution aqueuse les polyvinyl-4-pyridines quaternisées par des chaînes hydrocarbonées sont susceptibles de former des micelles. Dans un premier temps nous avons donc tenté d'effectuer une étude de ces macromolécules dans l'eau.

Il s'est avéré très vite que la relaxation spin-réseau n'était pas exploitable du fait de la largeur excessive des raies de résonance. Ceci nous a conduit à utiliser le méthanol, solvant commun de la P4VP, de la P4VPH<sup>+</sup> et des P4VP-N-alkylées, pour l'étude des mouvements segmentaires ; néanmoins l'exploitation des largeurs de raies en solutions aqueuses nous a permis d'obtenir des résultats qualitatifs intéressants sur les P4VP quaternisées partiellement par le bromure d'octyle [119]. En effet, la transition polyélectrolyte-polysavon fonction du taux de quaternisation correspond à un changement de conformation, il était donc prévisible d'observer un effet sur les temps de relaxation et par le fait même sur la largeur de raie à mi-hauteur,  $\Delta\nu_{1/2}$ , puisque  $\Delta\nu_{1/2} = (\pi T_2)^{-1}$ . Dans la figure VII.1 nous donnons d'une part les viscosités intrinsèques,  $[\eta] = F(q \%)$ , confirmant cette transition, et d'autre part les largeurs de raies obtenues en carbone-13 à 25 MHz avec les mêmes polymères, de formule :



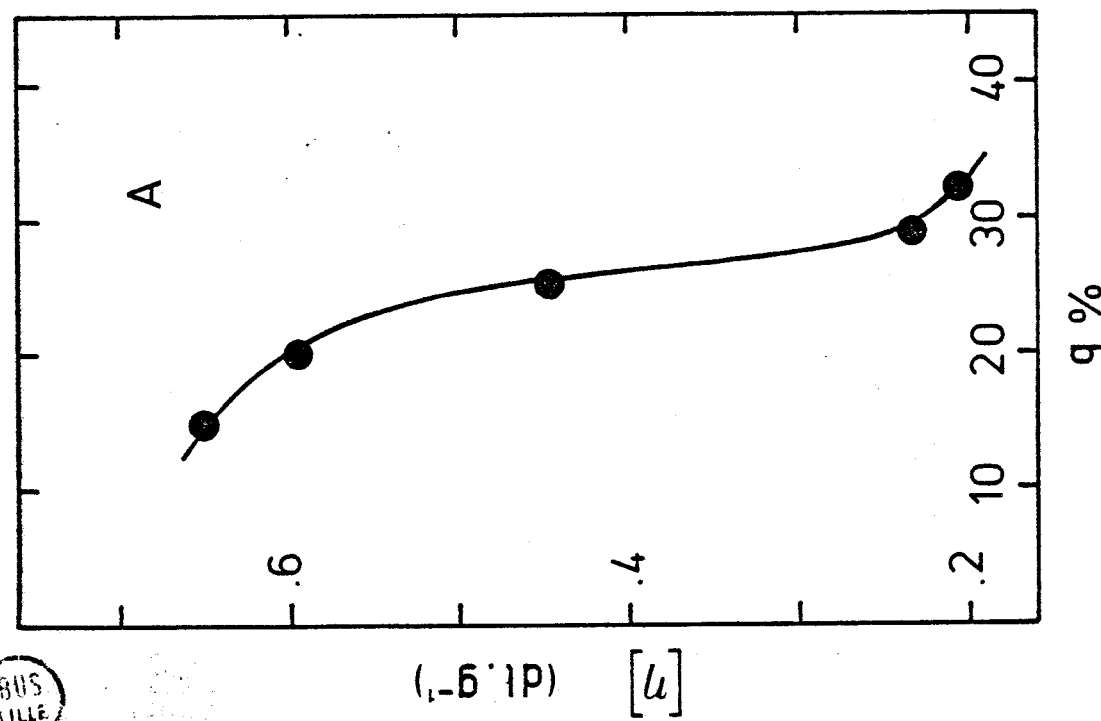
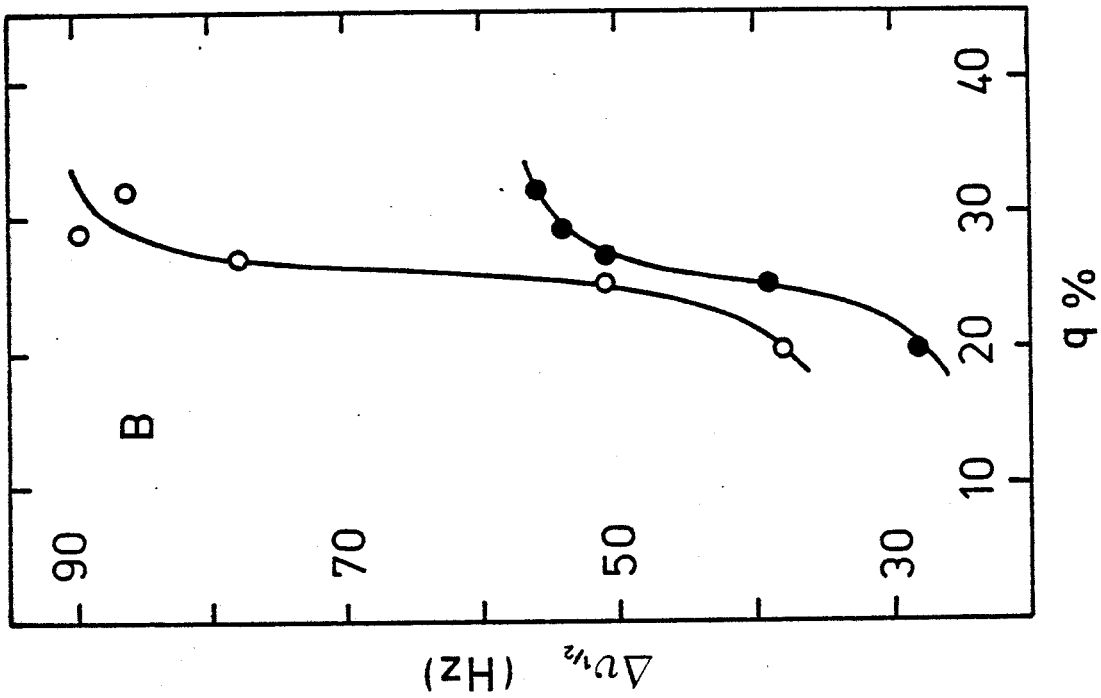


Figure VII.1 - Transition polyélectrolyte-polysavon à 25°C de la P4VP quaternisée partiellement par le bromure d'octane, le résidu étant quaternisé par HBr pour obtenir la solubilité en solution aqueuse. Graphe A : viscosité intrinsèque  $[\eta]$  en fonction du pourcentage de quaternisation q en solution  $H_2O+0,1 M KBr$ . Graphe B : largeurs de raies 15C à 25 MHz pour les mêmes polymères à des concentrations voisines de 1 M dans  $D_2O$ . o : massif des carbones  $\alpha_2$ , ● : moyennes sur les résonances des carbones pyridiniques C2 et C3.

BUS LILLE



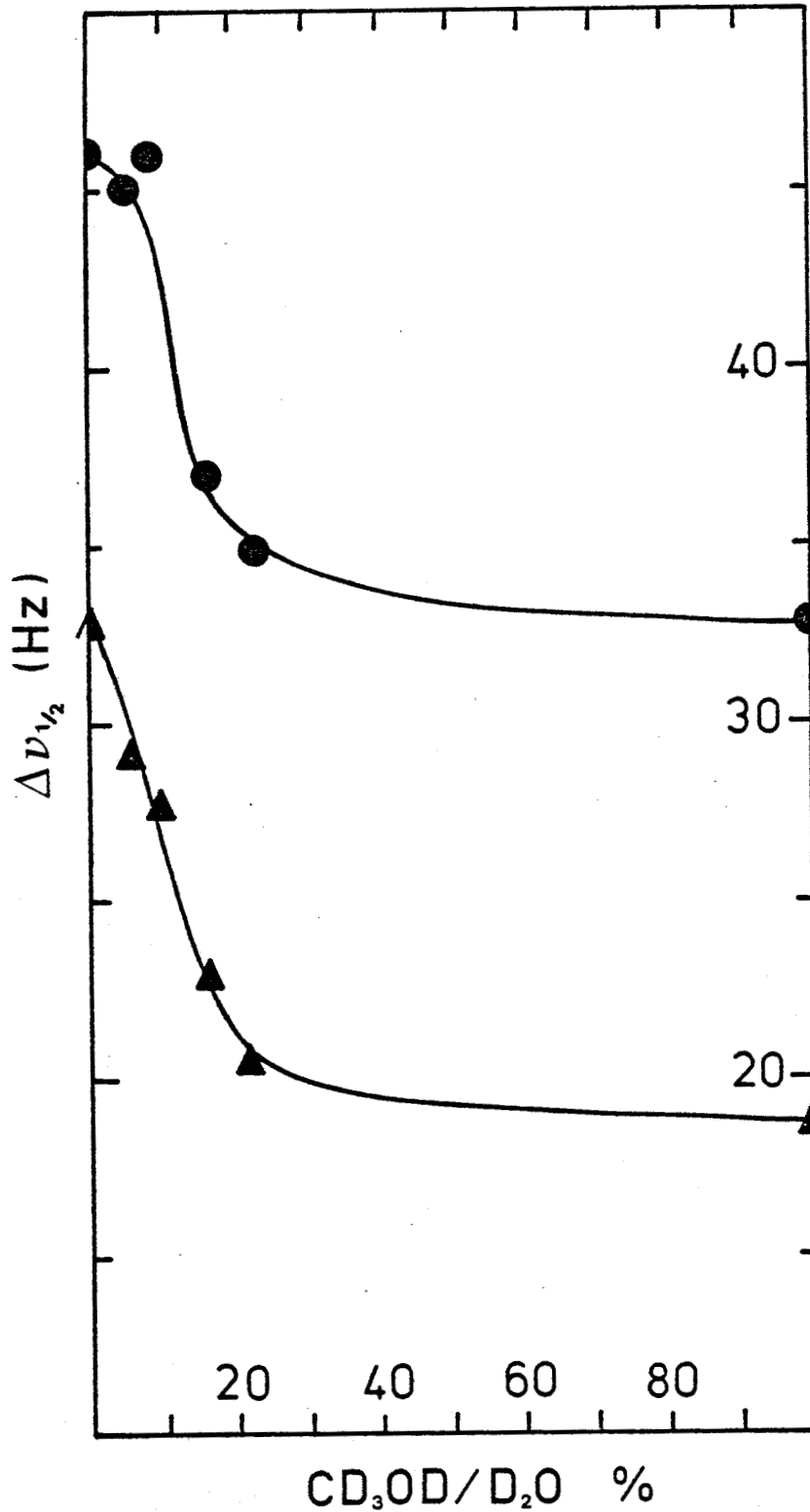


Figure VII.2 - Largeurs de raies  $^{13}\text{C}$  à 20 MHz des résonances  $\alpha\beta$ (●) et pyridiniques (▲) de la poly-4-vinylpyridine quaternisée à 32 % par le bromure d'octane en fonction du rapport volumique  $\text{CD}_3\text{OD}$  sur  $\text{D}_2\text{O}$  à 25°C.



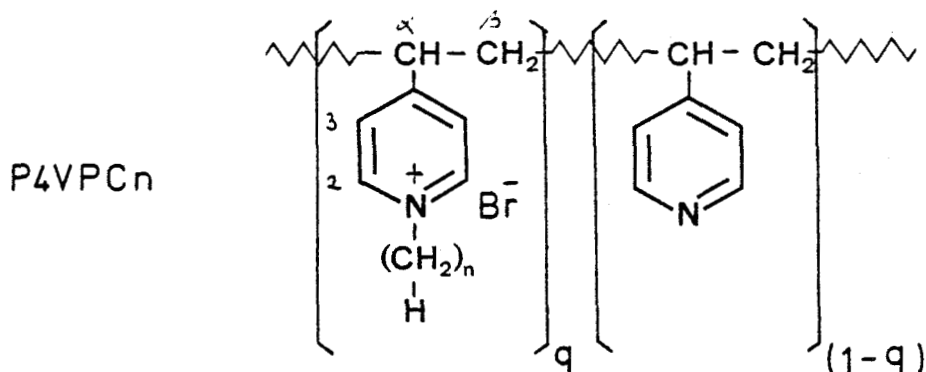
Le diagramme B accuse une chute brutale au même taux de quaternisation que le diagramme A ce qui confirme bien nos prévisions ; de plus il montre que la RMN est très sensible à ce type de phénomène puisque les  $\Delta\nu_{1/2}$  à l'état polysavon sont 2 à 3 fois plus grands qu'à l'état polyélectrolyte.

Accessoirement nous avons profité de cette sensibilité pour examiner la rupture de l'état micellaire par le méthanol. La figure VII.2 donne la variation des largeurs de raies à 20 MHz en fonction du solvant binaire  $CD_3OD/D_2O$  à concentration constante en P4VP quaternisée à 32 % par le bromure d'octyle. Ce résultat nous a paru suffisamment concluant pour être reproduit ici, puisqu'il montre qu'une quantité relativement faible de méthanol (10-15 %) suffit pour détruire la structure micellaire de ce polymère.

## 2 - Relaxation magnétique du $^{13}C$ en solution méthanolique

### A - Effets de quaternisation

Les polymères étudiés dans cette étude répondent à la formule générale :



A titre d'exemple, la figure VII.3 représente le spectre  $^{13}C$  de la P4VPC8 1 M dans  $CD_3OD$ .

Le tableau VII.1 donne les déplacements chimiques du  $^{13}C$  observés dans les P4VP quaternisées pour lesquelles n est égal à 0, 2, 4, 6, 8 et 10. On remarquera que pour  $n > 6$  les déplacements chimiques des carbones extrêmes des chaînes latérales sont pratiquement indépendants de la longueur de celles-ci, ce qui dénote un environnement chimique équivalent.

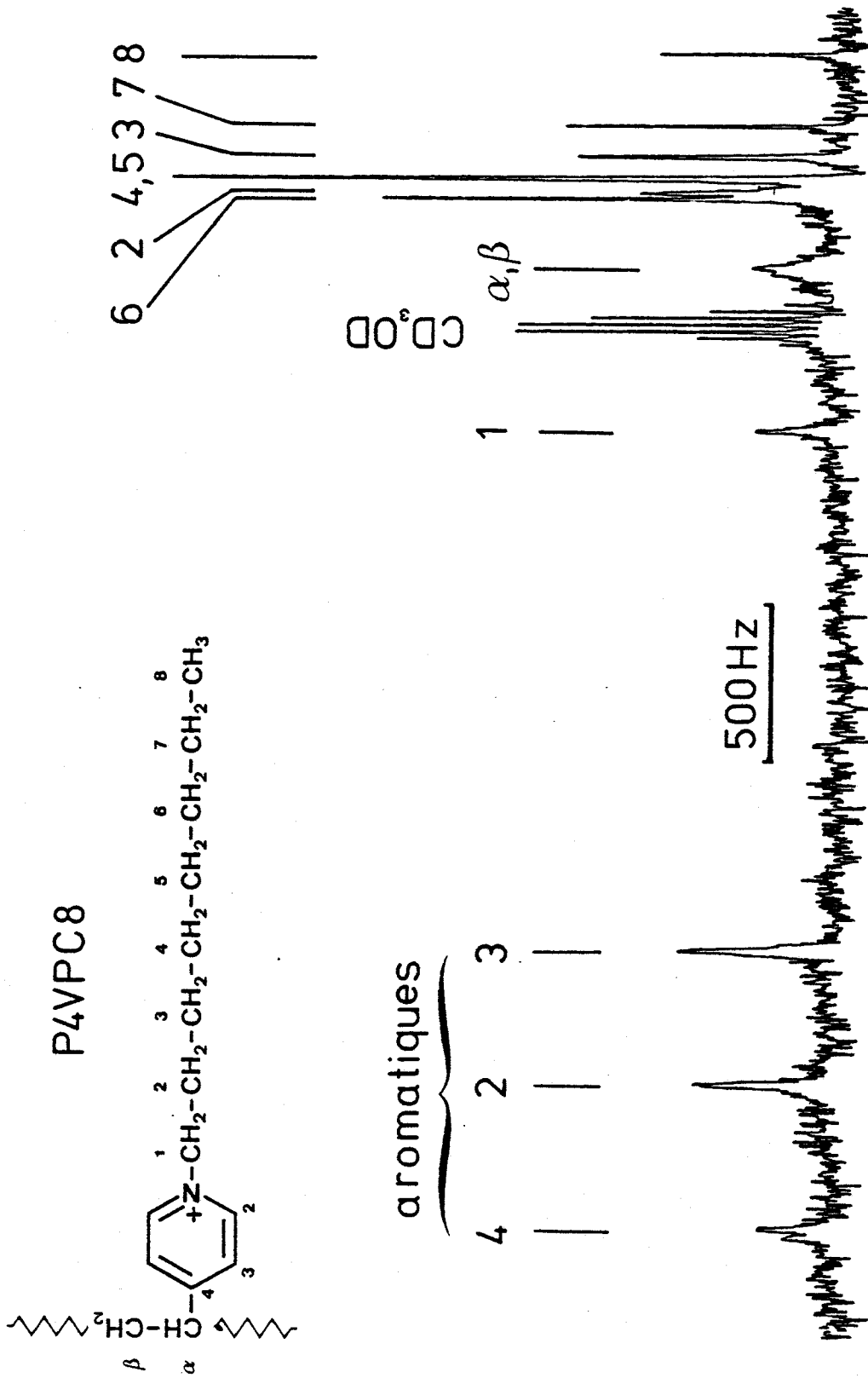


Figure VII.3 - Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  à 25,15 MHz de la P4VP quaternisée à 95 % par le bromure d'octane (P4VPC8) en solution ~ 1 M dans  $\text{CD}_3\text{OD}$  à 27°C.



Tableau VII.1

Déplacements chimiques du  $^{13}\text{C}$ , en ppm par rapport au tétraméthyl-silane, de la P4VP, de la P4VPD<sup>+</sup> et des P4VPCn en solution méthalonique 1 M à 27°C.

Polymères	$\alpha\beta$	Aromatiques			Chaînes latérales										
		2	3	4	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
P4VP	40,5	150,3	125,1	154,4											
P4VPD <sup>+</sup>	42,5	143,2	128,5	166,1											
P4VPC2	41,8	145,2	128,8	164,1	57,7	16,7									
P4VPC4	41,8	145,6	128,7	164,0	62,3	33,8	20,6	13,9							
P4VPC6	42,6	145,5	128,4	164,0	62,2	32,1	26,7	32,1	23,4	14,3					
P4VPC8	42,1	145,6	128,6	164,4	62,4	32,0	27,3	30,3	30,1	32,8	23,6	14,4			
P4VPC10	42,3	145,4	128,5	164,6	62,4	32,2	27,3	30,5	30,5	30,5	30,5	32,9	23,6	14,4	

De la même manière nous donnons dans le tableau VII.2 les  $T_1$   $^{13}\text{C}$  à 25,15 MHz de ces polymères pour des pourcentages de quaternisation  $q$  variables. Les valeurs de  $T_1$  données pour les cycles pyridiniques correspondent aux moyennes des  $T_1$  obtenus pour les carbones 2 et 3 qui sont égaux aux erreurs d'expérience près ; rappelons également que les valeurs données pour le massif de résonance des carbones  $\alpha\beta$  correspondent pratiquement aux  $T_1$  des carbones  $\alpha$  comme nous l'avons précédemment montré pour la P4VP et la P4VPD<sup>+</sup>. Trois faits ressortent de ces résultats :

- Les effets de la quaternisation sur les  $T_1$  de la chaîne macromoléculaire et des cycles sont peu évidents.

- Le  $T_1$  du carbone 1 augmente légèrement avec le pourcentage de quaternisation.

- Le  $T_1$  des carbones aliphatiques terminaux décroît avec le pourcentage de quaternisation. Cela se traduit également par une diminution du gradient de  $T_1$  dans les chaînes latérales.

Le premier point s'explique aisément à partir de l'allure prévisible des variations de  $T_1$  sachant de par l'étude de la P4VP et de la P4VPD<sup>+</sup> que les  $T_1$  des carbones  $\alpha$  et pyridiniques sont dans des zones minima de fonctions théoriques  $T_1 = F(\tau)$  et que la quaternisation a pour effet d'augmenter les temps de corrélation. La figure VII.4 illustre ce fait avec les résultats de la P4VPC4 (A) et la P4VPC8 (B). De la même manière, s'il existe un effet stérique des chaînes latérales sur la "rigidité" du squelette macromoléculaire on peut prévoir, pour  $\omega\tau > 1$ , un accroissement de  $T_1$  en fonction de la longueur de celles-ci à pourcentage de quaternisation identique. Ceci est bien le cas des poly-vinyl-4-pyridines quaternisées comme le montre la figure VII.5 représentant les  $T_1$  expérimentaux des carbones  $\alpha$  et pyridiniques en fonction du nombre  $n$  de carbones dans les chaînes latérales à  $q$  voisin de 100 %. Ces différents points et observations qualitatives trouveront une signification plus quantitative dans la partie suivante de ce travail, où nous examinerons successivement la relaxation des carbones du squelette, des cycles pyridiniques et des chaînes latérales en fonction de la température.

Tableau VII.2

Temps de relaxation spin-réseau à 25 MHz des carbones de la P4VP, de la P4VPD<sup>+</sup> et des P4VPCn à pourcentage de quaternisation q variables en solution méthanolique 1M à 27°C. Précision : ± 10 % pour T<sub>1</sub> < 0,1 s., ± 5 % pour T<sub>1</sub> > 0,1 s.

Polymère	q %	α β	Cycles	Chaînes latérales																
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10							
P4VP	0	0,080	0,095																	
P4VPD <sup>+</sup>	100	0,055	0,065																	
P4VPC2	~100	0,063	0,073	0,108	0,70															
P4VPC4	37	0,054	0,075	0,057	0,22	0,58	1,28													
	66	0,058	0,074	0,085	0,21	0,50	1,21													
P4VPC6	~100	0,060	0,070	0,087	0,21	0,45	1,03													
	73	0,060	0,065	0,071	0,34	0,41	0,99	1,52	2,35											
P4VPC8	25	0,068	0,074	0,044	0,25	0,36	0,66	0,82	1,48	2,7	3,9									
	30	0,058	0,068	0,039	0,25	0,39	0,70	0,80	-	-	-									
P4VPC8	47	0,066	0,076	0,070	0,20	0,38	0,64*	0,64*	1,42	2,5	3,4									
	56	0,060	0,072	0,074	0,22	0,31	0,67*	0,67*	1,33	2,2	3,0									
P4VPC10	95	0,069	0,079	0,084	0,22	0,25	0,54*	0,54*	1,02	1,8	2,7									
	44	0,066	0,083	0,062	0,20	0,20	0,80*	0,80*	0,80*	0,8*	1,6	2,4	3,4							

\* résonances confondues.

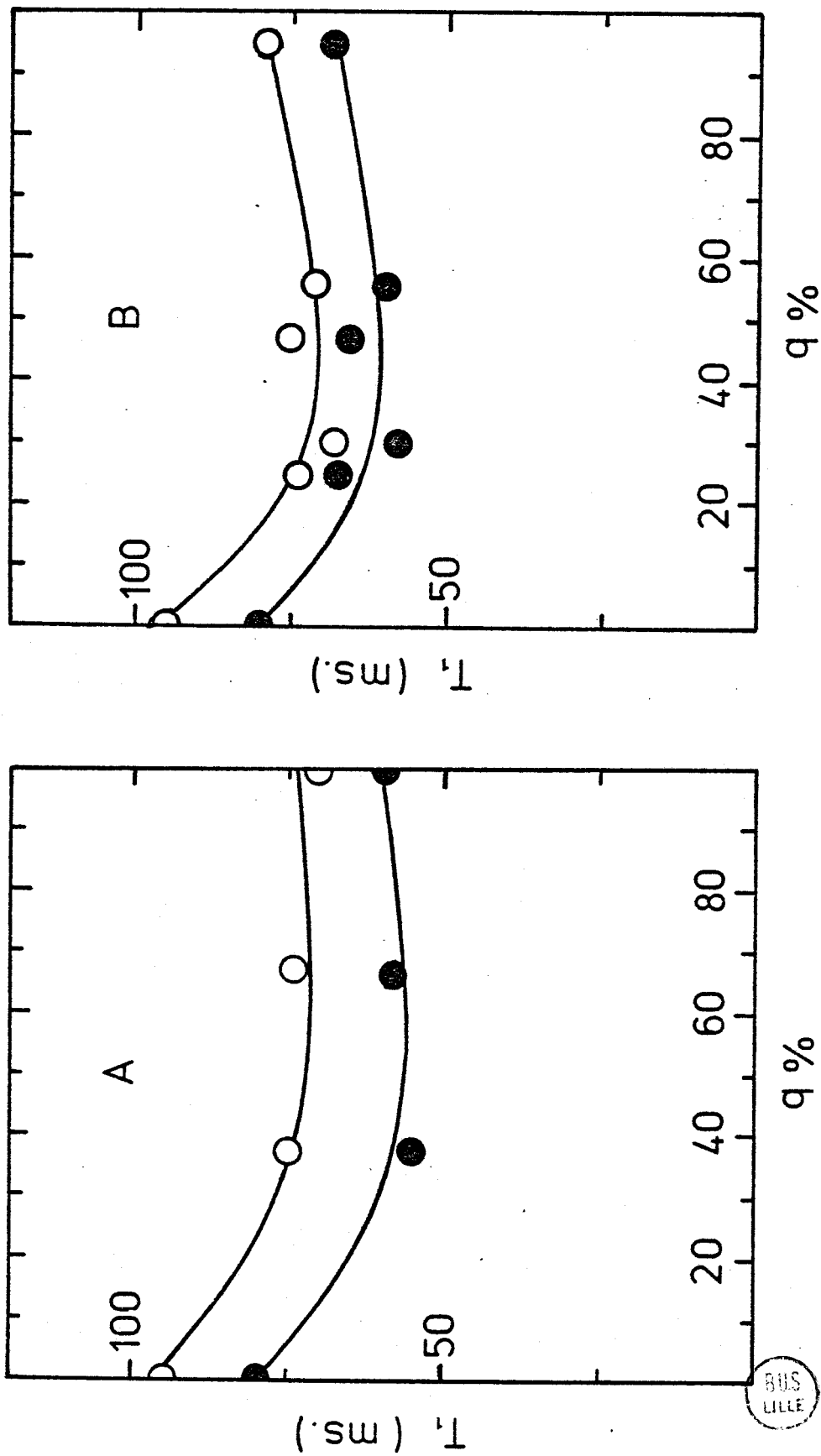


Figure VII.4 - Interprétation qualitative des variations expérimentales de  $T_1$ , apparemment peu cohérentes, des carbones  $\alpha$  (●) et pyridiniques (o) en fonction du pourcentage de quaternisation q par les bromures de butane (A) et d'octane (B).  $T = 300^\circ\text{K}$ .

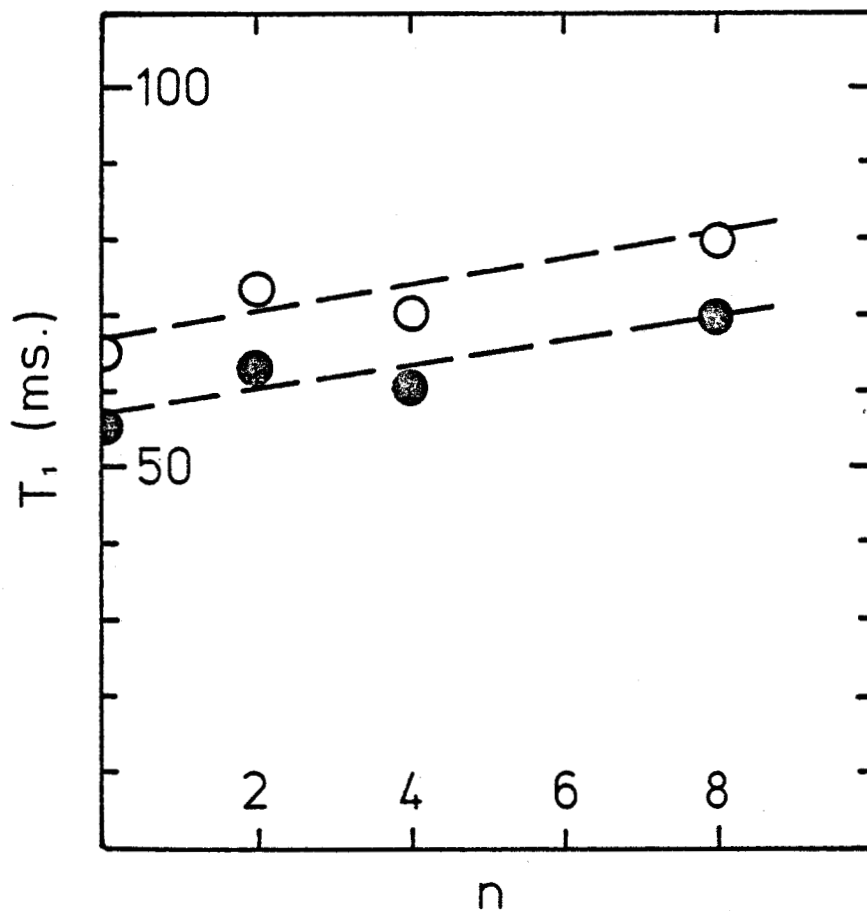


Figure VII.5 -  $T_1$  des carbones  $\alpha$  (●) et pyridiniques (○) en fonction du nombre  $n$  de carbones dans les chaînes latérales.  $q = 100\%$  pour la P4VPD<sup>+</sup>, la P4VPC2 et la P4VPC4,  $q = 95\%$  pour la P4VPC8.  $T = 300^\circ\text{K}$ .





## B - Interprétations et discussions

### a - Mouvement segmentaire du squelette macromoléculaire.

La relaxation des carbones  $\alpha$  a été déterminée en fonction de la température pour la P4VPC2 quaternisée à 100 % et la P4VPC8 quaternisée à 47 et 95 %. La relaxation protonique n'étant pas réalisable précisément (recouvrement de résonances) et les interprétations relatives à une seule fréquence d'observation n'étant pas univoques comme nous l'avons signalé lors de l'étude de la P4VP, il a été nécessaire de définir une paramétrisation simplifiée permettant une description raisonnable de nos résultats. Pour ce faire nous avons analysé les variations de  $T_1$  des carbones  $\alpha$  en termes de mouvement isotrope en introduisant une distribution de temps de corrélation de largeur constante, et non plus variable en fonction de la température ce qui n'est plus justifiable au regard d'une seule fréquence de résonance. Dans le cas d'une distribution de FUOSS-KIRKWOOD la relaxation spin-réseau s'écrit alors :

$$\frac{1}{T_1(\alpha)} = \frac{\pi^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2}{10 r_{CH}^6} \beta \tau_R^\beta \left[ \frac{(\omega_H - \omega_C)^{\beta-1}}{1 + (\omega_H - \omega_C)^{2\beta} \tau_R^{2\beta}} + \frac{\omega_C^{\beta-1}}{1 + \omega_C^{2\beta} \tau_R^{2\beta}} + \frac{(\omega_H + \omega_C)^{\beta-1}}{1 + (\omega_H + \omega_C)^{2\beta} \tau_R^{2\beta}} \right]$$

Pour nos simulations nous avons pris la distance  $^{13}\text{C-H}$  égale à 1,1 Å, et les temps de corrélation ont été définis par une loi d'Arrhénius  $\tau_R = (\tau_0)_R \cdot \exp(E_R/RT)$  où  $E_R$  est l'énergie d'activation et  $(\tau_0)_R = 5 \cdot 10^{-9} \cdot \exp(RT_{\text{mini}}/E_R)$  à 25 MHz,  $T_{\text{mini}}$  étant la température au minimum de  $T_1$ . La figure VII.6 montre les corrélations obtenues à l'aide de ce traitement pour la P4VPC2 et les P4VPC8. De même, afin d'obtenir une comparaison cohérente entre tous les polymères nous donnons également dans cette figure une réinterprétation des  $T_1(C_\alpha)$  de la P4VP et de la P4VPD<sup>+</sup> par le même traitement, sans tenir compte de la relaxation protonique, ceci étant un artifice qui ne contredit en aucune manière les paramétrisations précédentes plus élaborées. Le tableau VII.3 regroupent les différentes valeurs de paramètres utilisées pour ces simulations.

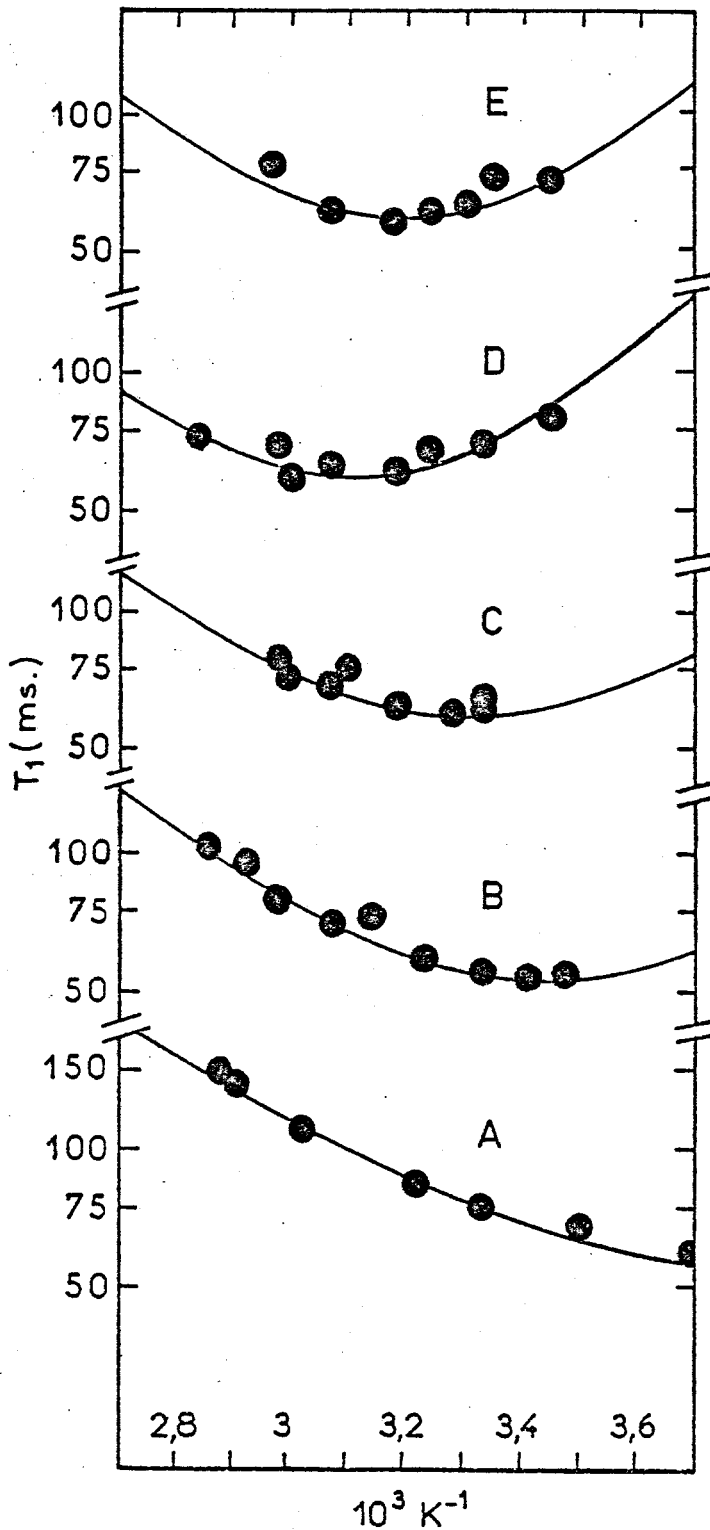


Figure VII.6 - Simulation de la dépendance en température des  $T_1$  des carbones  $\alpha$  de la P4VP (A), de la P4VPD<sup>+</sup> (B), de la P4VPC8 quaternisée à 45 (C) et 95 % (D), et de la P4VPC2 quaternisée à 100 % (E). Les paramètres utilisés sont résumés dans le tableau VII.3. Concentrations  $\approx$  1M sauf pour la P4VPD<sup>+</sup>  $\approx$  0,6 M.

Tableau VII.3

Paramètres de simulation des  $T_1$  des carbones  $\alpha$  des différents polymères en solution 1M dans  $CD_3OD$ , sauf pour la  $P4VPD^+$  : 0,6 M.

Polymère (réf. figure VII.6)	$\beta$	$E_R$ kcal.mole <sup>-1</sup>	$(\tau_o)_R$ s.	$T_{mini}$ K
P4VP (A)	0,75	5	$2,1 \cdot 10^{-13}$	250
$P4VPD^+$ (B)	0,75	7	$2,1 \cdot 10^{-14}$	286
P4VPC8 47 % (C)	0,65	8	$6,2 \cdot 10^{-15}$	297
P4VPC8 95 % (D)	0,65	9	$3,0 \cdot 10^{-15}$	317
P4VPC2 100 % (E)	0,65	9	$2,0 \cdot 10^{-15}$	308

On dispose alors de trois points de comparaison entre nos polymères. Le premier, issu de la distribution de temps de corrélation, est difficilement exploitable puisqu'il n'a pas de sens physique rigoureux. La valeur de  $\beta$  plus faible pour les polymères porteurs de chaînes latérales peut néanmoins s'interpréter comme un écart croissant au modèle de réorientation isotrope. Le second point, l'énergie d'activation  $E_R$ , est plus significatif puisqu'il nous donne en quelque sorte une échelle de liberté de réorientation des segments macromoléculaires. Ainsi, compte tenu de la précision de  $0,5 \text{ kcal.mole}^{-1}$  sur  $E_R$  et des remarques faites au paragraphe VI.2, on perçoit bien l'effet coulombien et l'effet stérique. Ceci est encore plus apparent au regard du troisième point de comparaison qui nous semble le plus significatif : la position en température du  $T_1$  minimum. En effet, on obtient ainsi la température à laquelle le temps de corrélation  $\tau_R$  est égal à  $5 \cdot 10^{-9}$  s. (à 25 MHz) indépendamment de tout autre paramètre arbitraire. La figure VII.6 et le tableau VII.3 montrent alors qu'il faut des températures de plus en plus élevées pour atteindre ce temps de corrélation lorsque l'on compare la P4VP, la  $P4VPD^+$  et les P4VP quaternisées par des chaînes alkyles. Ceci nous permet de discerner les effets de la quaternisation sur la rigidité du

squelette puisque les P4VPC8 quaternisées à 47 et 95 % nous donnent l'effet conjugué des interactions stériques et coulombiennes, la P4VPD<sup>+</sup> nous donne l'effet électrostatique uniquement et la P4VPC2 l'influence de la longueur de la chaîne quaternisante sur l'effet stérique. Ainsi, l'effet coulombien produit un accroissement de T<sub>mini</sub> de 36° et la présence d'une chaîne quaternisante éthyle et octyle provoque respectivement une nouvelle augmentation de T<sub>mini</sub> de 22 et 31°. Ces résultats établissent clairement que les interactions électrostatiques ont un effet prédominant sur la mobilité segmentaire du squelette de la P4VP lors de la quaternisation par une chaîne hydrocarbonée.

b - Mouvement interne des cycles pyridiniques

L'hypothèse d'un mouvement d'oscillation couplé au mouvement isotrope des segments macromoléculaires ayant donnée satisfaction dans l'interprétation des résultats de la P4VP et de la P4VPD<sup>+</sup>, nous avons appliqué ce traitement à la relaxation des carbones pyridiniques de la P4VP quaternisée par les bromures d'éthyle et d'octyle. Pour les raisons déjà exposées plus haut (paragraphe VII.2.B.a) nous avons simplifié la paramétrisation de ce traitement ; ainsi nous avons appliqué globalement aux deux mouvements la distribution de temps de corrélation précédemment déterminée par la relaxation des carbones α, et nous avons imposé pour tous les polymères une même variation linéaire en 1/T de l'amplitude d'oscillation. L'expression de la relaxation spin-réseau s'écrit alors :

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3\hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2}{10 r_{CH}^6} \left\{ \left[ \frac{2}{3} (1-3\cos^2\gamma)^2 + \sin^2 2\gamma (1+\cos\alpha) + \sin^4\gamma (1+\cos 2\alpha) \right] H(\tau_R) + \left[ \sin^2 2\gamma (1-\cos\alpha) + \sin^4\gamma (1-\cos 2\alpha) \right] H(\tau_t) \right\}$$

$$\text{avec } H(\tau) = \beta\tau^\beta \left[ \frac{(\omega_H - \omega_C)^{\beta-1}}{1 + (\omega_H - \omega_C)^{2\beta} \tau^{2\beta}} + \frac{3\omega_C^{\beta-1}}{1 + \omega_C^{2\beta} \tau^{2\beta}} + \frac{6(\omega_H + \omega_C)^{\beta-1}}{1 + (\omega_H + \omega_C)^{2\beta} \tau^{2\beta}} \right]$$

où γ est l'angle de la liaison <sup>13</sup>C-H avec l'axe d'oscillation

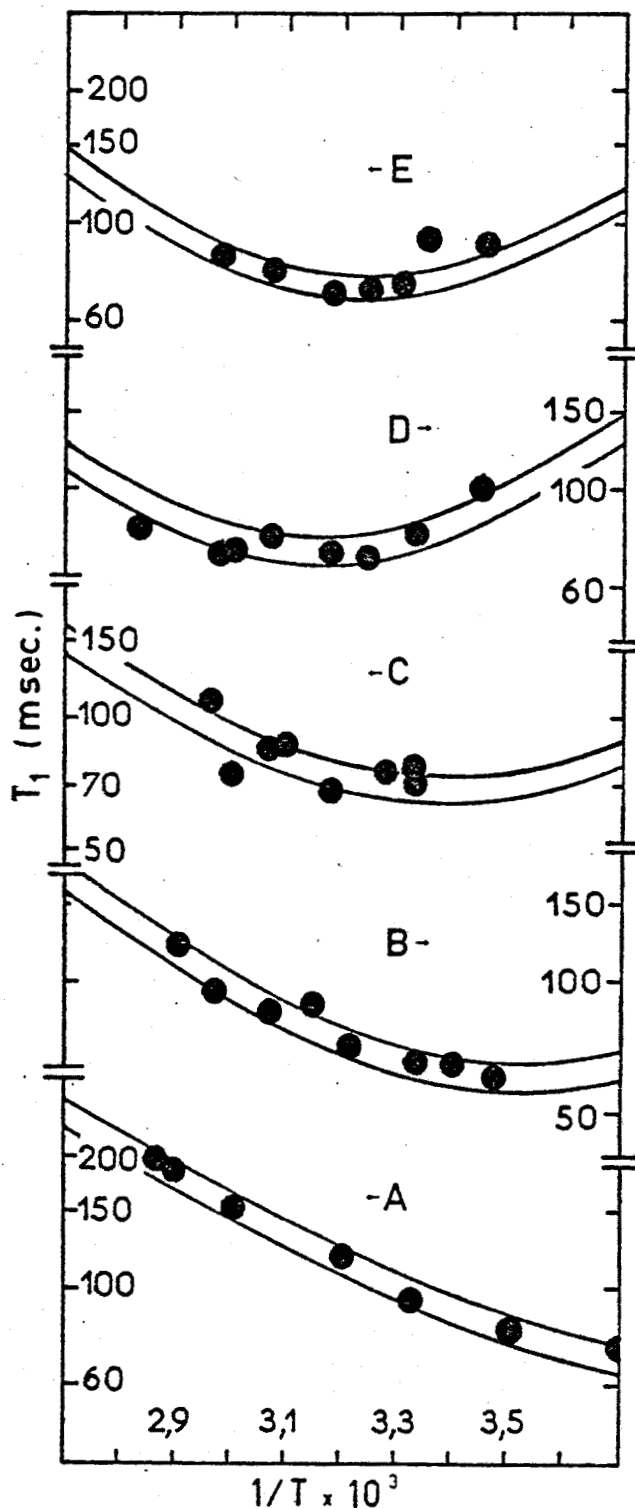


Figure VII.7 - Simulation de la dépendance en température des  $T_1$  des carbones pyridiniques de la P4VP (A), de la P4VPD<sup>+</sup> (B), de la P4VPC8 quaternisée à 47 % (C) et 95 % (D) et de la P4VPC2 quaternisée à 100 % (E), en prenant  $E_G = 2 \text{ kcal.mole}^{-1}$ . Les facteurs  $(\tau_0)_G$  et les amplitudes  $\alpha$  d'oscillation sont donnés dans le tableau VII.4. Pour chaque polymère la courbe supérieure est relative au carbone 2, la courbe inférieure au carbone 3. Les points expérimentaux sont la moyenne des  $T_1$  de ces deux carbones égaux aux erreurs d'expérience près.

$(C_\alpha - C_4)$ ,  $\alpha$  l'amplitude d'oscillation et  $\tau_t = (\tau_R^{-1} + \tau_G^{-1})^{-1}$ ,  $\tau_G$  étant le temps de corrélation du mouvement d'oscillation défini comme  $\tau_R$  par une loi d'Arrhénius  $\tau_G = (\tau_0)_G \exp(E_G/RT)$ .

Pour la P4VP et la P4VPD<sup>+</sup> nous avons trouvé  $E_G$  respectivement égal à 3 et 2 kcal.mole<sup>-1</sup>. Ce nouveau traitement imposant une distribution sur les deux mouvements a fait apparaître que cette différence n'est pas très significative, aussi nous avons tenté d'imposer une énergie d'activation  $E_G$  commune à tous nos polymères. Ceci semble raisonnable puisque les calculs conformationnels et énergétiques [106, 120] ont montré que les cycles ont un comportement voisin dans la P4VP et la P4VPD<sup>+</sup>. Comme le montre la figure VII.7 ce traitement rend compte d'une manière satisfaisante des résultats expérimentaux de tous nos polymères en prenant  $E_G = 2$  kcal.mole<sup>-1</sup>. Les paramètres correspondants à ces simulations sont regroupés dans le tableau VII.4. Dans cette figure les deux courbes données pour chaque polymère correspondent respectivement aux carbones 2 et 3 qui ont théoriquement des relaxations distinctes du fait de la géométrie des cycles pyridiniques. Nous avons utilisé  $C_2-H_2 = 1,11$  Å avec  $\gamma = 57^\circ$  (courbe supérieure) et  $C_3-H_3 = 1,08$  Å avec  $\gamma = 60^\circ$  (courbe inférieure) comme pour la P4VPD<sup>+</sup>.

Tableau VII.4

Valeurs des paramètres  $(\tau_0)_G$  et  $\alpha$  du mouvement d'oscillation des cycles pyridiniques dans les différents polymères avec  $E_G = 2$  kcal.mole<sup>-1</sup>

Polymère	$(\tau_0)_G$ s.	Amplitude d'oscillation pour $2,7 \leq 10^3/T \leq 3,7$
P4VP (A)	$9,65 \cdot 10^{-12}$	$74 \geq \alpha \geq 54$
P4VPD <sup>+</sup> (B)	$1,39 \cdot 10^{-11}$	$62 \geq \alpha \geq 42$
P4VPC8 47 % (C)	$1,39 \cdot 10^{-11}$	$62 \geq \alpha \geq 42$
P4VPC8 95 % (D)	$9,65 \cdot 10^{-12}$	$58 \geq \alpha \geq 38$
P4VPC2 100 % (E)	$9,65 \cdot 10^{-12}$	$58 \geq \alpha \geq 38$

Les résultats du tableau VII.4 montrent d'une part que les  $(\tau_0)_G$  ne subissent pas de variations significatives et d'autre part, que pour une même variation des amplitudes ( $20^\circ$  pour  $10^3/T$  variant de 2,7 à 3,7) celles-ci deviennent légèrement plus faibles en fonction du taux de quaternisation. Le premier point est d'importance puisqu'il signifie que les temps de corrélation de réorientation des cycles sont pratiquement indépendants de l'état de ces derniers. Par contre, le second point relativement arbitraire compte tenu de la précision expérimentale doit être considéré avec précaution. En conclusion, il semble bien que la quaternisation n'a qu'une très faible influence sur le mouvement propre des cycles pyridiniques.

c) Rotation des chaînes alkyles selon  $\overset{+}{N}-C$

Dans le tableau VII.2 nous avons noté un accroissement du  $T_1$  du carbone  $C_1$  adjacent à l'azote en fonction du degré de quaternisation. Ce résultat est assez imprévu compte tenu du comportement des  $T_1$  des autres groupes méthyléniques, ainsi, comme pour le squelette et le cycle, nous avons étudié la dépendance en température du  $T_1$  du carbone 1 dans la P4VPC2 et la P4VPC8.

Le groupe méthylénique  $C_1$  possède vraisemblablement un mouvement de rotation autour de la liaison  $\overset{+}{N}-C$  selon le même axe que le mouvement d'oscillation du cycle. On peut donc considérer que la relaxation de ce carbone est induite par une rotation interne diffusionnelle couplée au mouvement isotrope des segments macromoléculaires. Si l'on tient compte de la distribution de temps de corrélation déterminée précédemment par la relaxation des carbones  $\alpha$ , l'expression du  $T_1$  donnée par DODDRELL et collaborateurs [105] s'écrit :

$$\frac{1}{NT_1} = \frac{\hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2}{40 r_{CH}^6} \left[ (3\cos^2\theta - 1)^2 \cdot H(\tau_R) + 3\sin^2 2\theta \cdot H(\tau_D) + 3\sin^4\theta \cdot H(\tau_E) \right]$$

où  $H(\tau)$  est l'expression définie au paragraphe VII.2.B.b),

$$\tau_D = \left[ \tau_R^{-1} + (6\tau_I)^{-1} \right]^{-1} \quad \text{et} \quad \tau_E = \left[ \tau_R^{-1} + 2(3\tau_I)^{-1} \right]^{-1}$$

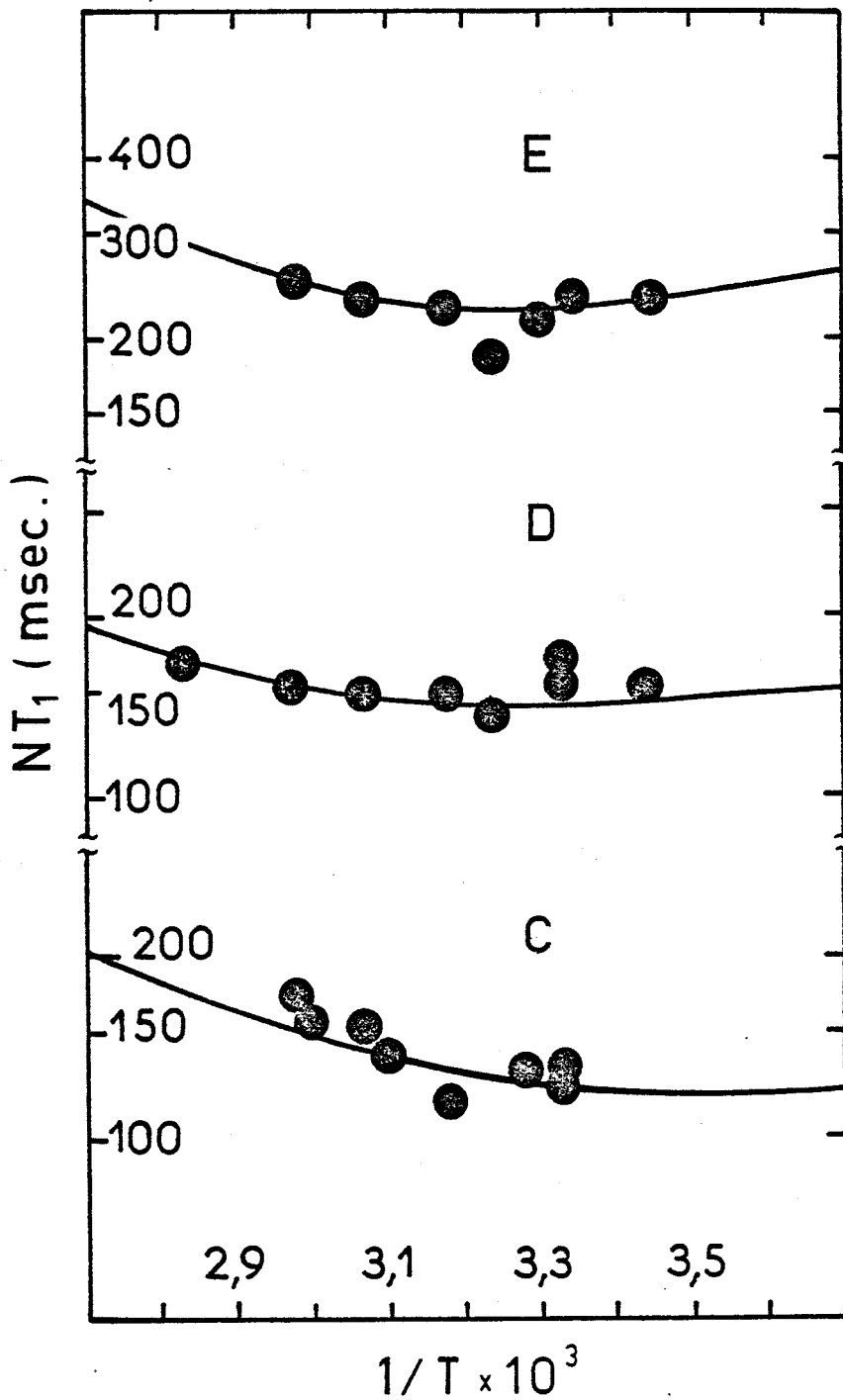


Figure VII.8 - Simulation de la dépendance en température de la relaxation du carbone adjacent à l'azote dans la P4VPC2 quaternisée à 100 % (E) et les P4VPC8 quaternisées à 47 % (C) et 95 % (D).  $E_I = 1 \text{ kcal.mole}^{-1}$ , les  $(\tau_0)_I$  sont regroupés dans le tableau VII.5.



$\tau_I$  étant le temps de corrélation du mouvement interne de rotation défini par une loi d'Arrhénius  $\tau_I = (\tau_o)_I \cdot \exp(E_I/RT)$  ;  $\theta = 109,5^\circ$  est l'angle  $^{13}\text{C-H}$  avec l'axe de rotation  $\text{N-C}$  et  $N = 2$  est le nombre de protons directement liés au carbone 1.  $r_{\text{CH}}$  a été pris égal à 1,10 Å.

Compte tenu de la seule fréquence de mesure ( $\nu_{^{13}\text{C}} = 25 \text{ MHz}$ ) et de la précision expérimentale, il n'est pas possible de déterminer une paramétrisation univoque, toutefois il s'est avéré impossible de corréler nos résultats avec une énergie d'activation de rotation  $E_I$  supérieure à 2 kcal.mole $^{-1}$ . Nous avons alors envisagé deux paramétrisations avec  $E_I$  égale à 1 et 2 kcal.mole $^{-1}$  et nous verrons que cette incertitude n'influe en rien les phénomènes relatifs mis en évidence par ce traitement théorique. La figure VII.8 représente à titre d'exemple les corrélations satisfaisantes obtenues avec  $E_I = 1 \text{ kcal.mole}^{-1}$  pour la P4VPC2 quaternisée à 100 % (E) et les P4VPC8 quaternisées à 47 % (C) et 95 % (D). Les facteurs  $(\tau_o)_I$  correspondants à ce cas de figure, de même que ceux obtenus avec  $E_I$  égale à 2 kcal.mole $^{-1}$  sont donnés dans le tableau VII.5.

Tableau VII.5

Paramétrisations du mouvement de rotation du groupe méthylénique lié à l'azote.

Polymère	$(\tau_o)_I$ s.	
	$E_I = 1 \text{ kcal.mole}^{-1}$ (figure VII.8)	$E_I = 2 \text{ kcal.mole}^{-1}$
P4VPC8 47 %	$1,83 \cdot 10^{-11}$	$3,68 \cdot 10^{-12}$
P4VPC8 95 %	$1,31 \cdot 10^{-11}$	$2,47 \cdot 10^{-12}$
P4VPC2 100 %	$3,68 \cdot 10^{-12}$	$7,66 \cdot 10^{-13}$

Indépendamment de  $E_I$ , on constate alors que le temps de corrélation  $\tau_I$  subit une variation négligeable entre les P4VPC8 quaternisées à 47 et 95 %, et un net relèvement lorsque l'on compare la P4VPC2 et la P4VPC8 quaternisées à des taux voisins de 100 %.

Comme on s'y attendait, il apparaît donc que la réorientation d'une chaîne latérale est d'autant plus aisée que sa longueur est courte. Le premier point, associé aux résultats précédemment décrits au paragraphe VII.2.A, nous a permis de déceler un phénomène nouveau en fonction du degré de quaternisation.

Les différents modèles théoriques proposés rendant compte d'une manière satisfaisante des variations thermiques des  $T_1$ , nous avons dès lors appliqué ces traitements aux variations de  $T_1$  avec le taux de quaternisation du tableau VII.2. Examinons le cas des P4VPC8 où nous avons le plus de résultats expérimentaux. En admettant  $\beta = 0,75$  pour la P4VP,  $\beta = 0,7$  pour les P4VPC8 quaternisées à 25 et 30 %, et  $\beta = 0,65$  pour les P4VPC8 quaternisées à 47, 56 et 95 %, l'expression du paragraphe VII.2.B.a permet de déterminer les  $\tau_R$ , et ceux-ci connus l'expression donnée au début de ce paragraphe permet de déterminer les  $\tau_I$  relatifs à la rotation autour de  $^+N-C$ . Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans la figure VII.9. La rigidification du squelette macromoléculaire est de nouveau mise en évidence par l'accroissement de  $\tau_R$  en fonction de  $q$ , par contre on observe une décroissance inattendue de  $\tau_i$ . Nous pensons que cette variation correspond bien à un phénomène réel. Notre interprétation est la suivante : à faible taux de quaternisation la liberté de réorientation des chaînes latérales est faible du fait des enchevêtrements macromoléculaires ; par contre, lorsque  $q$  augmente, les interactions coulombiennes provoquent une expansion des macromolécules ce qui permettrait une plus grande liberté de réorientation des chaînes au voisinage du squelette. Comme nous le verrons cette hypothèse est compatible avec tous nos résultats.

Les interactions coulombiennes devenant très fortes lorsque deux cycles consécutifs sont quaternisés, on peut prévoir en fonction du pourcentage de quaternisation une expansion importante du squelette macromoléculaire, et donc une libération importante de la rotation autour de  $^+N-C$ , lorsque le taux de quaternisation croît de 1/3 à 2/3. Ceci est particulièrement cohérent avec la variation de  $\tau_I$  observée dans les P4VPC8, figure VII.9 :  $\tau_I$  décroît brusquement de  $4-5 \cdot 10^{-10}$  s à  $7-8 \cdot 10^{-11}$  s

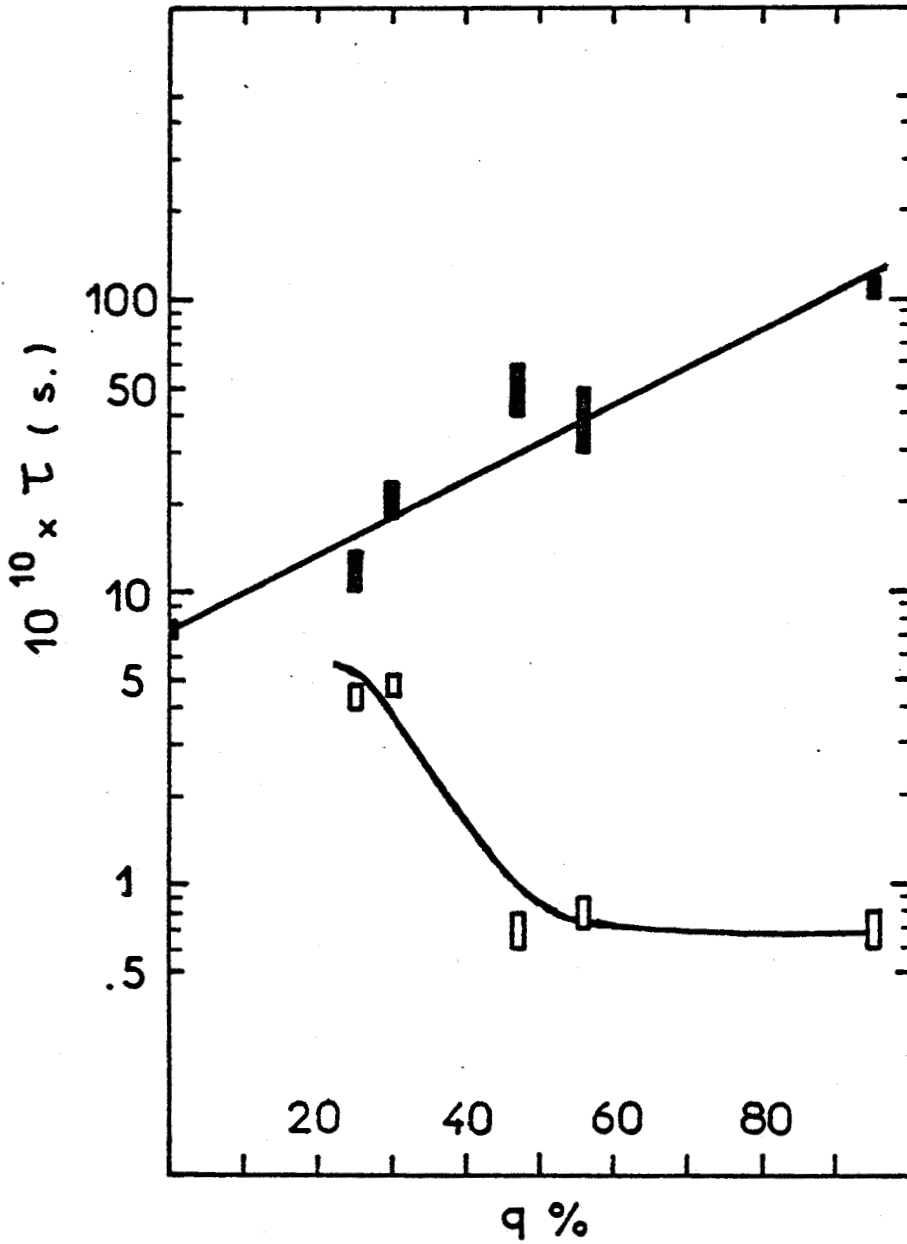


Figure VII.9 - Variations de  $\tau_R$  (■) et de  $\tau_I$  (□) avec le pourcentage de quaternisation  $q$  par le bromure d'octane, à 300 K.

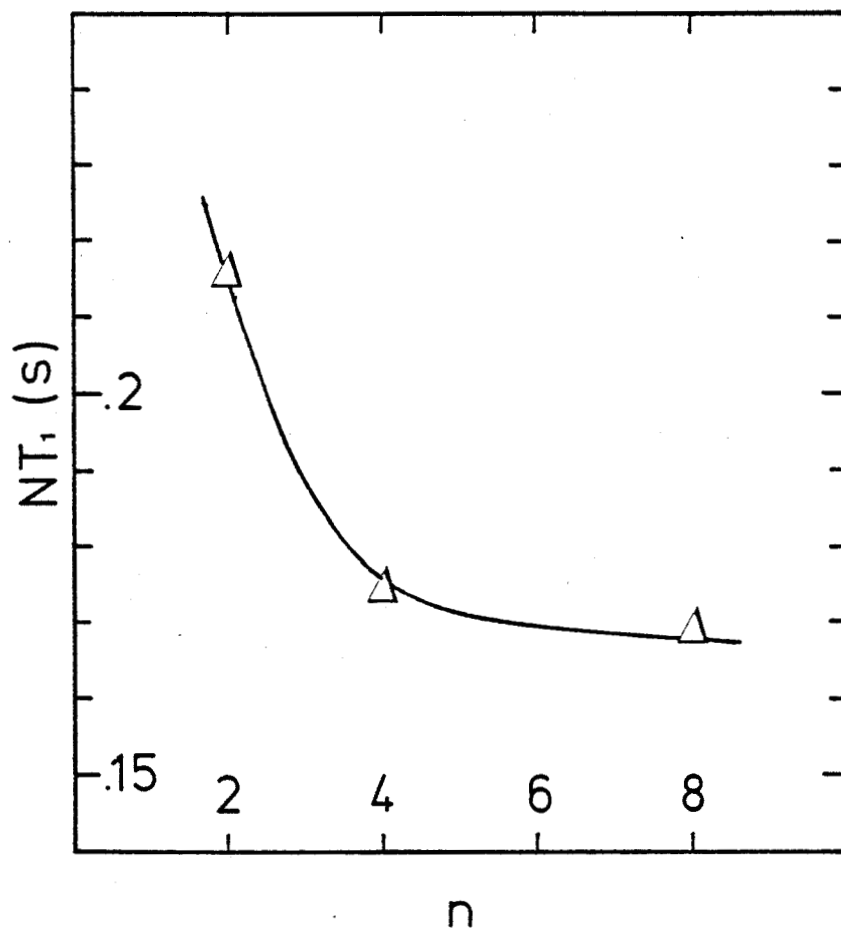


Figure VII.10 - Valeurs du  $T_1$  du carbone adjacent à l'azote en fonction du nombre n de carbones dans les chaînes quaternisantes.



lorsque  $q$  varie de 30 à 50 %. Dès lors, l'accroissement de  $T_1$  du carbone 1 des P4VPC4 en fonction du pourcentage de quaternisation (tableau VII.2) s'explique de la même manière.

Notre interprétation laisse prévoir que ce phénomène sera d'autant plus marqué que la chaîne latérale est courte. Ceci est également cohérent avec nos résultats puisque l'on observe une décroissance du  $T_1$  des carbones 1 lorsque l'on considère successivement la P4VP quaternisée, à des taux voisins de 100 %, par les bromures d'éthyle, de butyle et d'octyle, figure VII.10.

Remarque : Il est intéressant de signaler que nos valeurs de  $\tau_R$  (figure VII.9) sont en très bon accord avec celles que KOKORIN et collaborateurs [95] ont obtenues par marquage paramagnétique pour la P4VP et la P4VP quaternisée à 40 % par le bromure de méthyle. En solution éthanolique à 25°C ils ont respectivement trouvé  $\tau$  égal à  $6,5 \cdot 10^{-10}$  s et  $1,1 \cdot 10^{-9}$  s.

#### d - Mouvements internes des chaînes latérales

Nous nous sommes proposés d'analyser les  $T_1$  des carbones des chaînes greffées d'une part à l'aide du traitement empirique de LEVINE et collaborateurs [116], d'autre part à l'aide d'une méthode Monte Carlo proposée par YASUKAWA [121].

#### $\alpha$ - Traitement de LEVINE et collaborateurs

Celui-ci consiste à évaluer les coefficients de diffusion rotationnelle  $D_i$  autour des liaisons  $C_{i-1}-C_i$  par l'équation empirique :

$$D_i = \frac{1}{2} (\tau_i^{-1} - \tau_{i-1}^{-1})$$

où  $\tau_i$  et  $\tau_{i-1}$  sont les temps de corrélation apparents des carbones méthyléniques calculés à partir de l'équation :

$$(T_1^{-1})_i = 2 \frac{\hbar^2 \gamma_C^2 \gamma_H^2 r_{CH}^{-6}}{\tau_i}$$

qui n'est valable que dans le cas d'une réorientation isotrope des vecteurs C-H considérée en conditions de rétrécissement extrême  $((\omega_H + \omega_C)\tau \ll 1)$ .

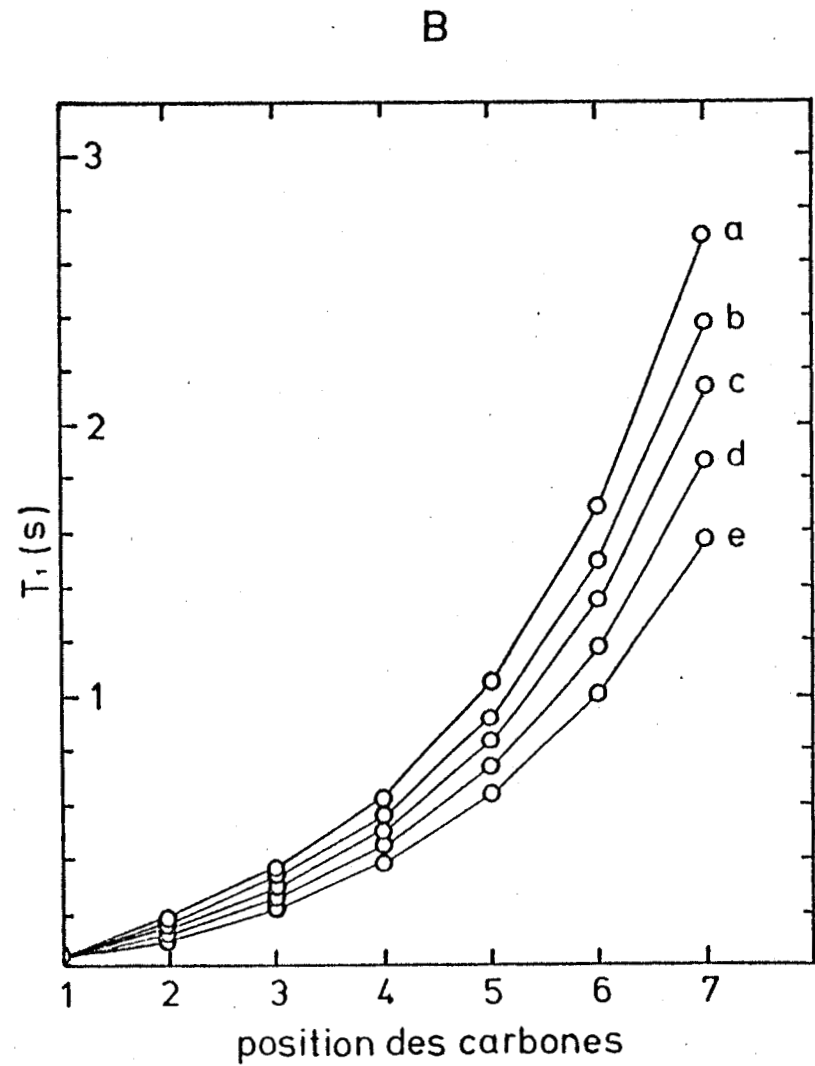
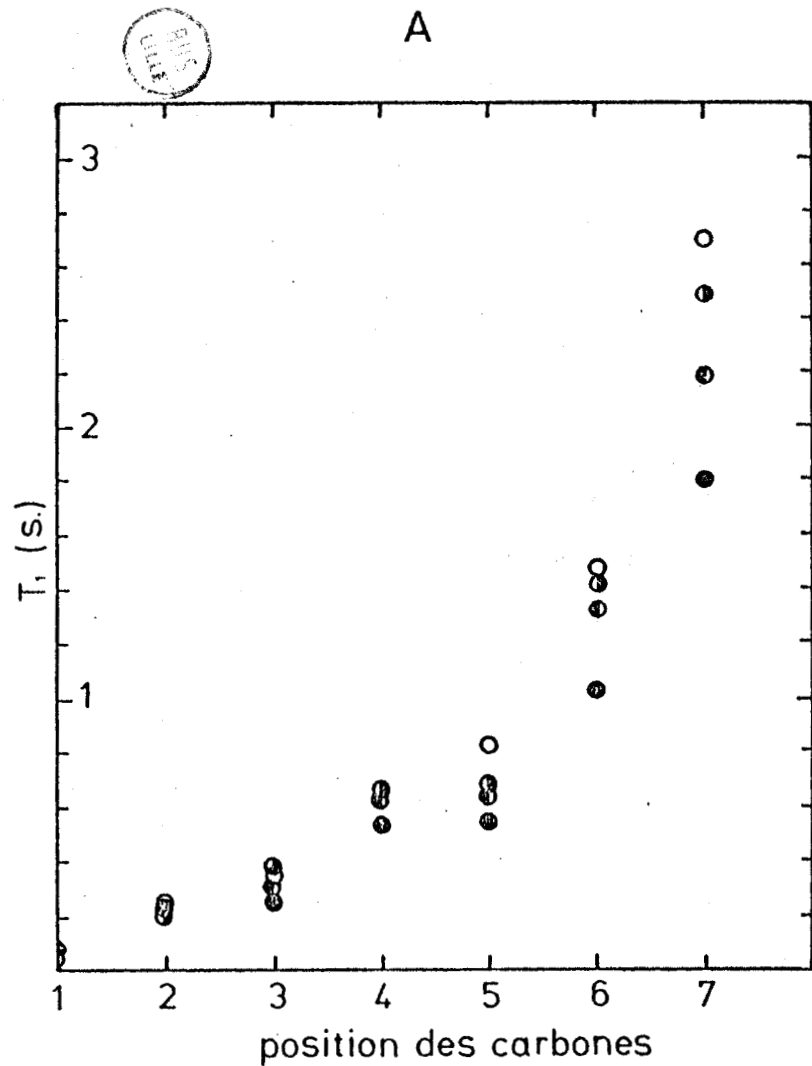


Figure VII.11 - Variations des  $T_1$  des carbones méthyléniques dans les chaînes octyles des P4VPC8 en fonction du pourcentage de quaternisation. La numérotation des carbones est celle des tableaux VII.1 et 2. Le diagramme A donne les valeurs expérimentales correspondant à 25 (o) 47 (◐), 56 (◑) et 95 % (●) de quaternisation. Le diagramme B représente les variations de  $T_1$  calculées par la méthode de LEVINE et collaborateurs en prenant  $\lambda = 0,02$  et successivement  $D_1$  égal à 1,62 (a), 1,43 (b), 1,30 (c), 1,14 (d) et  $0,98 \cdot 10^9 \text{ s}^{-4}$ (e).

LEVINE et collaborateurs [116] ont ainsi calculé les variations théoriques de  $T_1$  le long d'une chaîne hydrocarbonée dans trois cas distincts : (i) tous les coefficients de diffusion sont égaux. (ii) les coefficients de diffusion augmentent linéairement vers le groupe méthyle. (iii) les  $D_i$  croissent exponentiellement. L'application de ces modèles aux chaînes latérales des P4VPC8 montre qu'une corrélation satisfaisante des  $T_1$  expérimentaux s'obtient en supposant un accroissement de coefficient de diffusion  $D_i$  de la forme :

$$D_i = D_1^{(1+\lambda i)}$$

$D_1$  étant le coefficient de diffusion rotationnelle autour de  $\text{>N-C}_1$ . La figure VII.11 compare nos valeurs expérimentales (diagramme A) aux variations théoriques de  $T_1$  (diagramme B). Ces dernières ont été obtenues en prenant  $\lambda = 0,02$  indépendamment du taux de quaternisation. On constate alors que le coefficient de diffusion  $D_1$  décroît avec le pourcentage de quaternisation. Dans le cas présent  $D_1$  est assimilé au coefficient de diffusion globale de la molécule ainsi ce résultat reflète bien l'accroissement du temps de corrélation du mouvement segmentaire ( $\tau_R = 1/6D$ ) observé en fonction du taux de quaternisation dans les paragraphes précédents (en particulier figure VII.9).

Ce traitement ne permet pas une description quantitative du mouvement global des segments macromoléculaires et du fait même ne peut rendre compte du phénomène relatif à la rotation  $\text{>N-C}$  observé précédemment, néanmoins il donne une idée raisonnable de la mobilité interne des chaînes latérales et de plus il conduit à des  $\tau_1$  ( $= 1/6D_1$ ) de l'ordre de  $10^{-10}$  s ce qui est en bon accord avec les  $\tau_1$  obtenus d'une manière différente au paragraphe VII.2B.c pour des taux de quaternisation supérieurs à 40 %.

#### $\beta$ - Simulation par méthode Monte Carlo.

Dans les chaînes aliphatiques les rotations autour des liaisons C-C ne sont pas réellement libres. Il existe trois positions préférentielles, trans (t), gauche<sup>+</sup> ( $g^+$ ) et gauche<sup>-</sup> ( $g^-$ ), dont les transitions entr'elles sont gouvernées par de

nombreux facteurs stériques : l'énergie potentielle de la position t est 500 calories plus basse que celles des positions  $g^+$  et  $g^-$ , la transition entre  $g^+$  et  $g^-$  est très limitée par une barrière de potentielle voisine de 10 kcal. et les formes locales  $g^+g^-$  et  $g^-g^+$  qui impliquent un repliement de la chaîne sont peu probables (effet pentane). Récemment, YASUKAWA [121] a construit un programme Fortran permettant de calculer les densités spectrales à partir d'une simulation, par la méthode Monte Carlo, des fluctuations du champ local résultant du mouvement brownien et des changements conformationnels d'une chaîne hydrocarbonée. Avec sa collaboration, nous avons tenté de rendre compte de la relaxation longitudinale des carbones latéraux de la P4VP quaternisée par le bromure d'hexyle, P4VPC6 [122]. Nous avons envisagé trois modèles : (A) les transitions entre t,  $g^+$  et  $g^-$  se produisent aléatoirement avec la même probabilité, (B) la probabilité des transitions  $t \rightarrow g^+$  (ou  $g^-$ ) est la moitié de celle des transitions  $g^+$  (ou  $g^-$ )  $\rightarrow$  t, (C) modèle B avec interdiction des formes locales  $g^+g^-$  et  $g^-g^+$  du fait d'encombrement stérique (effet pentane) [123]. Le principe de la simulation est le suivant : les changements conformationnels aléatoires sont générés par deux séries indépendantes de nombres aléatoires, l'une détermine la liaison C-C à transformer et l'autre le mode de transition. Le mouvement brownien des segments macromoléculaires est généré par trois séries de nombres aléatoires  $\Delta\xi_i$  selon une distribution gaussienne. Les coefficients rotationels de diffusion sont définis par  $\langle(\Delta\xi)^2\rangle = 2D \Delta t$ . Dans le cas présent nous avons considéré une symétrie sphérique sans tenir compte du mouvement des cycles pyridyls. Toutes les liaisons C-C sont supposées équivalentes avec une fréquence de transition conformationnelle de l'ordre de  $10^{10} \text{ s}^{-1}$  [121, 122, 125], et le coefficient de diffusion rotationel isotrope  $D_R$  est pris égal à  $5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$  compte tenu des résultats décrits précédemment. Le calcul est effectué de la manière suivante : après chaque changement conformationnel de la chaîne hexyle et chaque déplacement rotationel du segment macromoléculaire, les coordonnées de chaque vecteur C-H sont déterminées ; les champs magnétiques locaux  $H_{10c}$  sont calculés 2048 fois et les densités spectrales sont obtenues par transformée de Fourier rapide [124] de ces différentes séries de résultats



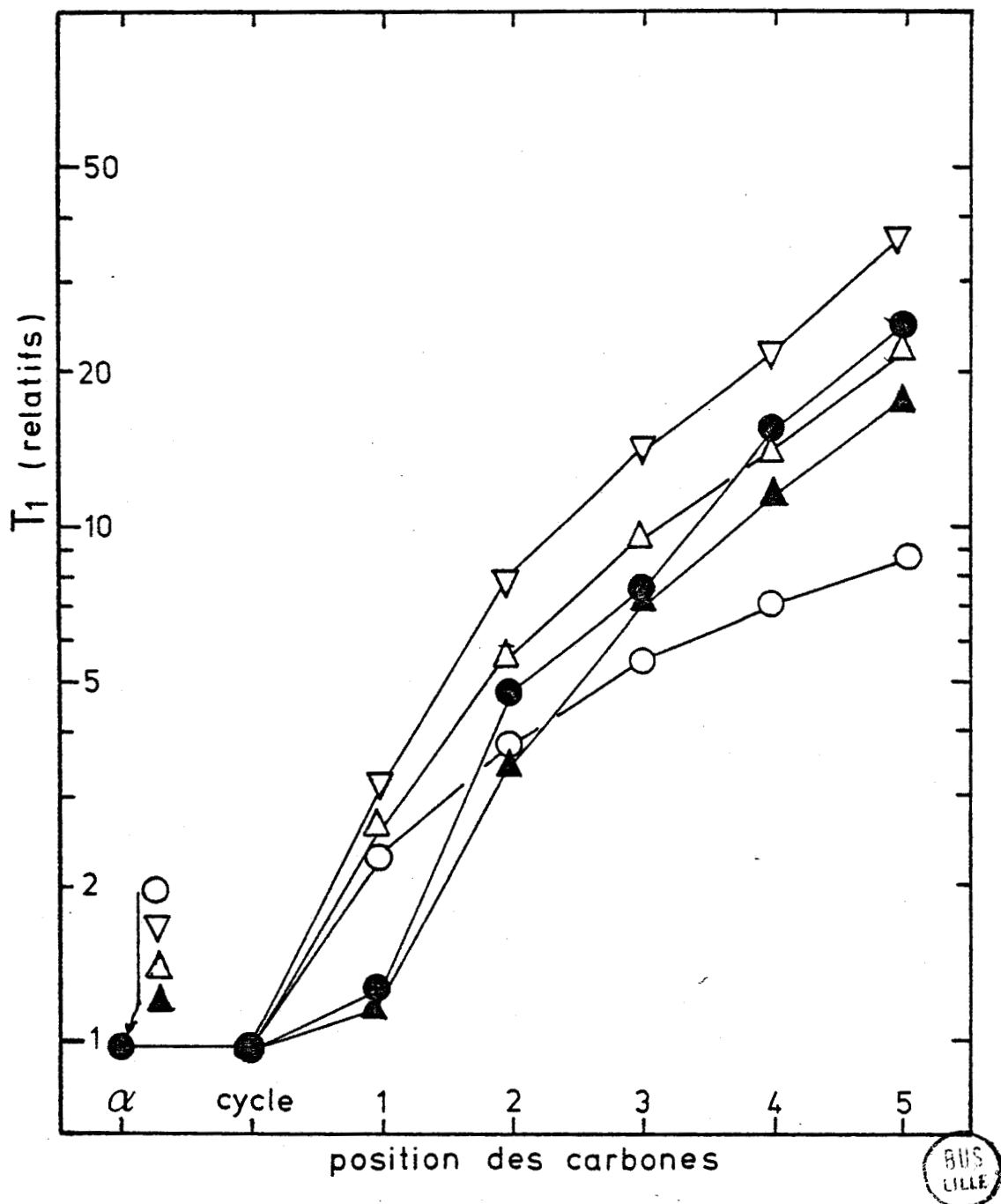


Figure VII.12 - Temps de relaxation spin-réseau des carbonnes de la P4VPC6 à 25,15 MHz en valeurs relatives par rapport au carbone  $\alpha$ .  $\nabla$ ,  $\Delta$ ,  $\circ$  : valeurs obtenues respectivement avec le modèle A, B et C, les probabilités de transitions autour des liaisons C-C et  $^+N-C$  étant égales ;  $\blacktriangle$  : valeurs obtenues avec le modèle B et une probabilité de rotation autour de  $^+N-C$  dix fois plus faible qu'autour de C-C (modèle B') ;  $\bullet$  : valeurs expérimentales à 27°C en solution méthanolique  $\approx 1$  M.

fonctions du temps. Les densités spectrales sont calculées dans le domaine  $10^7$ - $10^{10}$  Hz et moyennées sur cinq simulations consécutives. Dès lors le temps de relaxation spin-réseau de chaque carbone s'obtient à l'aide de l'équation (III.2). Les résultats obtenus avec les trois modèles A, B et C, et nos valeurs expérimentales sont donnés dans la figure VII.12. Il apparaît alors que le modèle B donne les valeurs de  $T_1$  les plus proches de l'expérience sauf pour le carbone 1, ce qui est commun aux trois modèles. Ce problème a été résolu en définissant un modèle B' où la probabilité de rotation autour de  $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-C}$  est plus faible que la probabilité de rotation autour de C-C. Cette hypothèse est justifiée par l'étude de la relaxation  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{N}$  que nous avons effectué sur les 1,3- et 1,4- diéthylpyridinium. Les résultats de ce travail donné en annexe ont montré que l'énergie d'activation de rotation autour de  $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-C}$  a une valeur supérieure au double de l'énergie de rotation observée pour la liaison C-C. Une bonne corrélation a alors été obtenue pour tous les carbones avec le modèle B' en prenant la probabilité de transition autour de  $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-C}$  égale à un dixième de la probabilité de transition autour de C-C, voir figure VII.12.

Ces résultats appellent plusieurs remarques :

- Il semble qu'un gradient de  $T_1$  ne corresponde pas nécessairement à un gradient de coefficients de diffusion ; ceci demande à être confirmé, néanmoins divers auteurs ont récemment observé le même phénomène [125, 126] et ce traitement est appliqué avec succès par YASUKAWA et collaborateurs à divers complexes paramagnétiques d'amines aliphatiques [121, 127].

- Il apparaît que ce traitement puisse rendre compte du comportement particulier de la relaxation du carbone 1 discuté au paragraphe VII.2Bc; en effet, il est clair que l'augmentation du  $T_1$  en fonction du pourcentage de quaternisation s'explique ici par une probabilité de transition croissante autour de la liaison  $\overset{\text{H}}{\text{N}}\text{-C}$ .

VIII

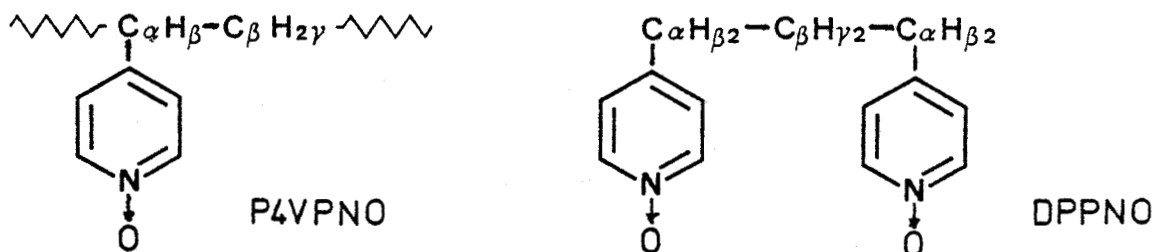
ETUDE DE LA POLYVINYL-4-PYRIDINE-N-OXYDE  
PAR DEPLACEMENTS DE CONTACT PARAMAGNETIQUES  $^1\text{H}$  ET  $^{13}\text{C}$   
INDUITS PAR LE NICKEL(II) EN SOLUTION AQUEUSE



## 1 - Introduction

Les études structurales par relaxation et déplacements de contact induits par des ions paramagnétiques sont actuellement très nombreuses [128, 129]. Ainsi, CHACHATY et collaborateurs [130, 133] ont appliqué ces techniques à l'étude d'alkylanilines et de divers dérivés de la pyridine et de la pyridine-N-oxyde. Il nous a paru intéressant d'appliquer cette méthode encore peu utilisée dans le domaine macromoléculaire, à l'étude de la polyvinyl-4-pyridine-N-oxyde (P4VPNO), en particulier pour confirmer certains de nos résultats précédents (en effet, vu le peu de différence existant entre la P4VP et la P4VPD<sup>+</sup>, il est fort probable que la P4VPNO ait un comportement semblable à ces deux polymères). En outre, ce travail représente une contribution à l'étude plus générale des propriétés des polyvinyl-pyridine-N-oxydes qui notamment sont des inhibiteurs de la cytotoxicité des poussières de quartz [93, 134, 135].

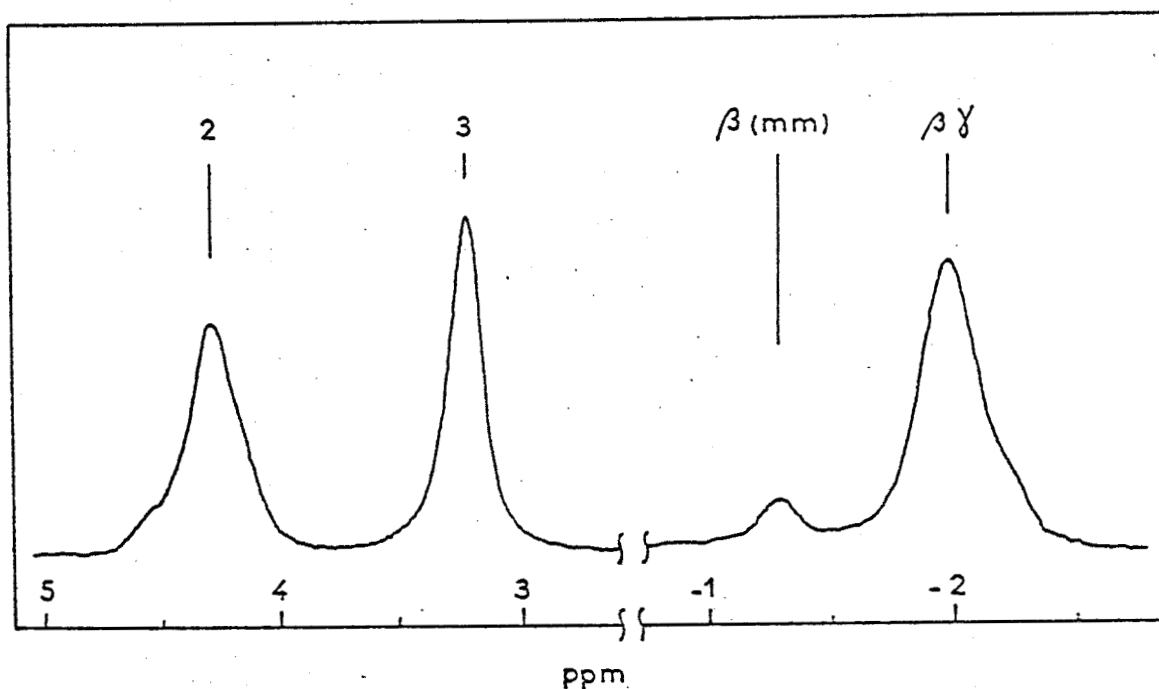
L'interprétation de nos résultats a été facilitée par l'étude parallèle de la complexation du 1,3-di(4-pyridyl) propane-NN'-oxyde (DPPNO), dimère modèle de la P4VPNO.



## 2 - Spectres RMN et attributions

Le DPPNO donne des spectres de RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C particulièrement simples et les déplacements chimiques correspondant sont donnés dans le tableau VIII.1. Les spectres de la P4VPNO sont par contre plus complexes puisqu'ils sont constitués de raies très larges. Le spectre de RMN <sup>1</sup>H (figure VIII.1A) est tout-à-fait similaire à ceux de la P4VP et de la P4VPD<sup>+</sup>, ainsi les

A



B

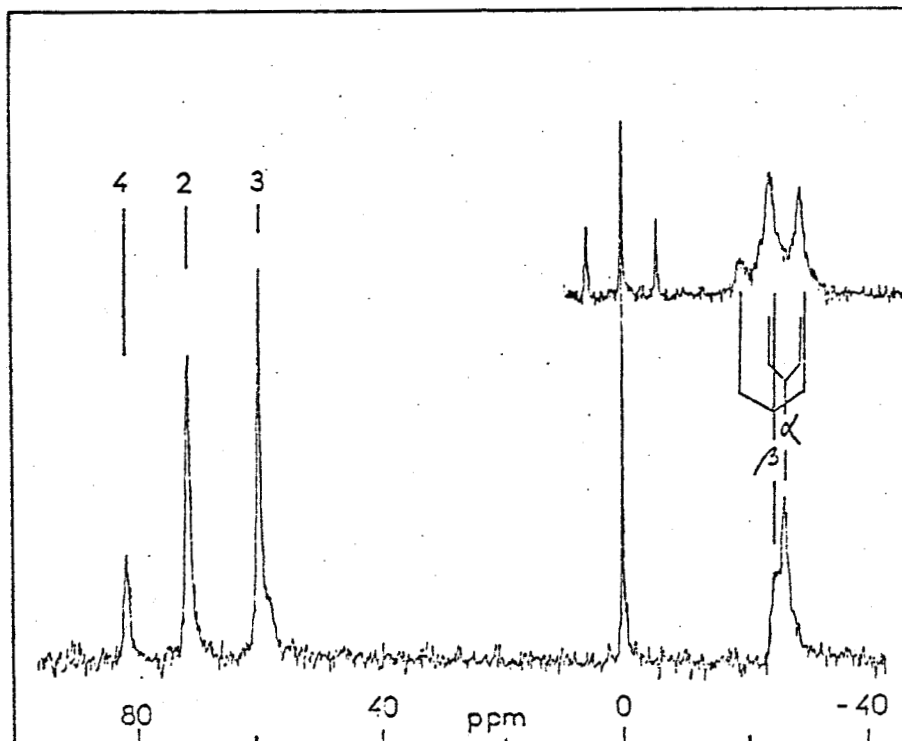


Figure VIII.1 - Spectres RMN  $^1\text{H}$  à 250 MHz (A) et  $^{13}\text{C}$  à 25,15 MHz (B) de la P4VPNO en solution aqueuse deutérée. Les concentrations en unités monomères et les températures sont respectivement : 0,5 M ; 293 K et 1 M ; 299 K. La trace supérieure du diagramme B correspond au spectre  $^{13}\text{C}$  sans découplage des protons.

protons  $\beta$  et  $\gamma$  donnent un large massif et un léger pic de résonance attribuable aux protons  $\beta$  inclus dans les triades mm. C'est ce dernier pic qui nous a permis de déterminer le couplage hyperfin des protons  $\beta$  de la P4VPNO en présence de  $\text{Ni}^{2+}$ . Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (figure VIII.1.B) est par contre plus résolu que ceux de la P4VP et de la P4VPD<sup>+</sup>, ainsi à 80°C les déplacements de contact des carbones  $\alpha$  et  $\beta$  ont pu être observés séparément. Le tableau VIII.1 regroupe les différentes attributions.

Tableau VIII.1

Déplacements chimiques en ppm par rapport au dioxanne en référence interne.

a) - DPPNO dans  $\text{D}_2\text{O}$  à 0,5 mole  $\text{l}^{-1}$   
 T = 293 K pour  $^1\text{H}$  et 299 K pour  $^{13}\text{C}$

	2	3	4	$\text{C}_\alpha\text{H}_\beta$	$\text{C}_\beta\text{H}_\gamma$
$^1\text{H}$	4,47	3,70		-1,00	-1,75
$^{13}\text{C}$	71,8	60,5	81,5	-33,5	-37,2

b) - P4VPNO dans  $\text{D}_2\text{O}$  à 0,6 mole $^{-1}$  en unités monomères. T = 353 K.

	2	3	4	$\text{C}_\alpha ; \text{H}_\beta$ (mm)	$\text{C}_\beta ; \text{H}_{\beta\gamma}$
$^1\text{H}$	4,30	3,16		-1,37	-2,05
$^{13}\text{C}$	72,1	59,6	81,6	-26,3	-24,6

### 3 - Couplages hyperfins et densités de spin

La constante de couplage hyperfin  $a_i$  (couplage électron-noyau) d'un noyau  $i$  est reliée au déplacement de contact  $(\Delta\nu_M)_i$  dans la sphère de coordination d'un complexe par la relation [136, 137] :

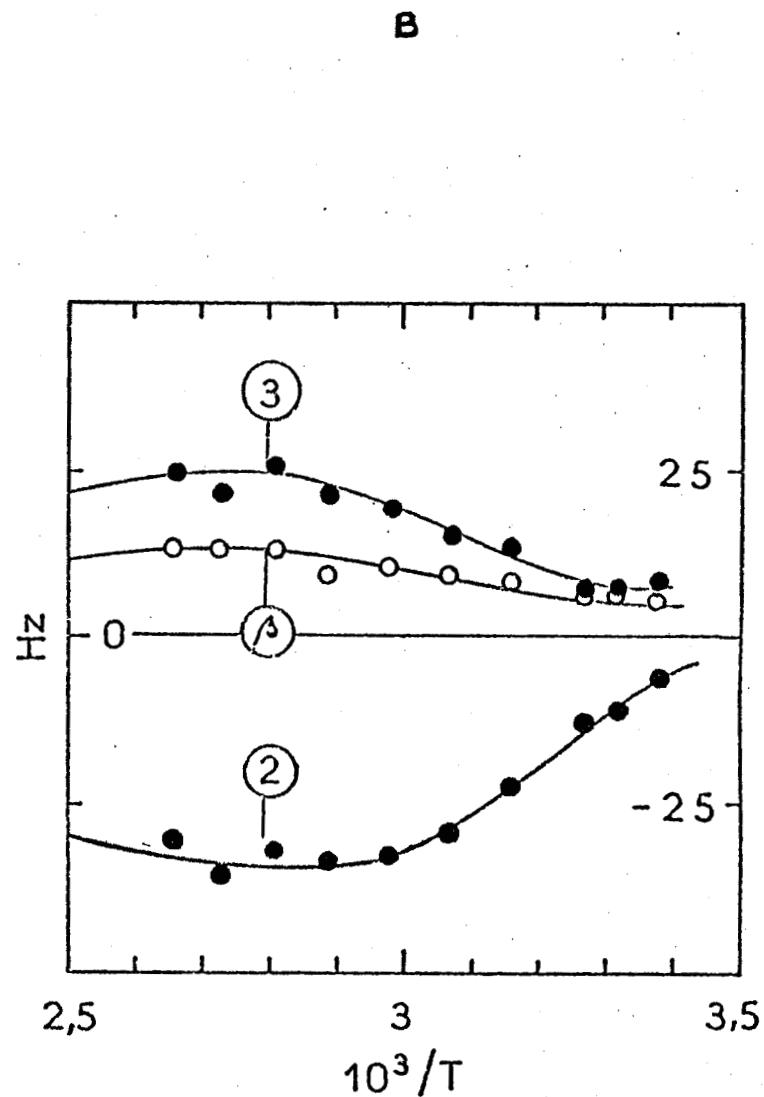
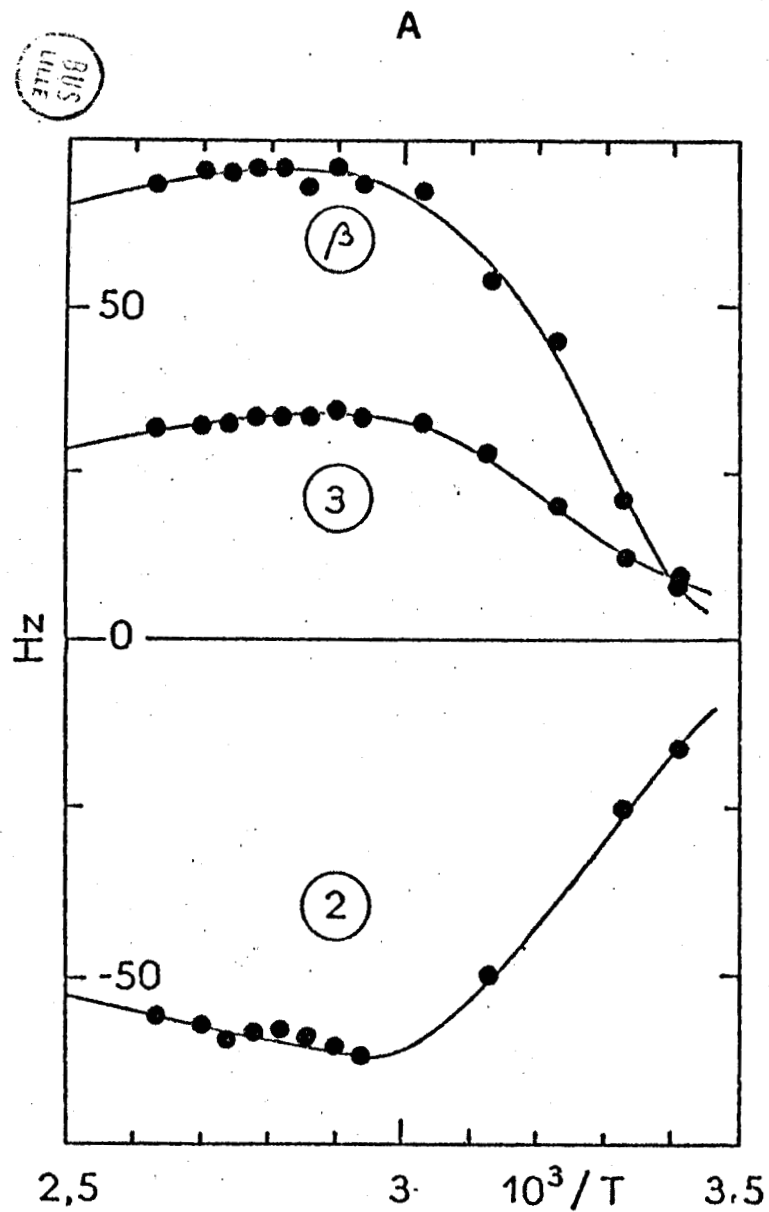


Figure VIII.2 - Dépendance en température des déplacements de contact paramagnétiques des protons à 250 MHz. Les valeurs positives correspondent à des déplacements vers les bas champs. Les conditions expérimentales sont les suivantes :  $p = 0,1$  et  $[\text{PyNO}] = 1$  mole par litre pour le DPPNO (graphe A) ;  $p = 0,1$  et  $[\text{PyNO}] = 0,6$  mole  $l^{-1}$  pour la P4VPNO (graphe B). Dans ce dernier cas les déplacements des protons  $\beta$  sont ceux des triades mm, voir le texte.



$$\frac{(\Delta\nu_M)_i}{\nu_0} = \frac{a_i g_e^2 \beta_e^2 S(S+1)}{3 g_i \beta_n kT} \quad (\text{VIII.1})$$

où  $\nu_0$  est la fréquence du spectromètre,  $S = 1$  le spin électronique total,  $g_e$  et  $g_i$  les facteurs de décomposition spectroscopique de l'électron et du noyau ;  $g_e$  a été pris égal à 2,2 par similitude avec des complexes voisins [130, 131] ;  $\beta_e$  et  $\beta_n$  sont les magnétons électronique et nucléaire,  $k$  la constante de Boltzmann.

Dans les conditions d'échange rapide, c'est-à-dire lorsque le temps de résidence  $\tau_h$  du ligand dans la sphère de coordination du métal satisfait la condition  $\tau_h^{-1} \gg \pi \Delta\nu_M$ , le déplacement de contact dans le complexe pur est relié au déplacement de contact  $\Delta\nu_{\text{obs}}$  observé en solution par la relation :

$$(\Delta\nu_M)_i = (\Delta_{\text{obs}})_i / pq \quad (\text{VIII.2})$$

où  $q$  est le nombre de coordination des groupes pyridine-N-oxydes (PyNO) au  $\text{Ni}^{2+}$  et  $p$  le rapport des concentrations  $[\text{Ni}^{2+}]/[\text{PyNO}]$ . L'étude des déplacements de contact protoniques à 250 MHz en fonction de la température montre que ces conditions sont remplies pour des températures supérieures à 350°K, figure VIII.2. Ceci est également vérifié par le fait que les déplacements de contact de  $^1\text{H}$  et de  $^{13}\text{C}$  sont indépendants de la fréquence  $\nu_0$  à 353°K, température que nous avons adoptée pour la détermination des constantes de couplage hyperfin.

CHACHATY et collaborateurs [132, 133] ont montré que la pyridine-N-oxyde et l'eau possèdent des affinités comparables pour l'ion  $\text{Ni}^{2+}$ , ainsi le degré de coordination effectivement observable en solution aqueuse deutérée est donnée par la relation :

$$q = \zeta \frac{[\text{PyNO}]}{[\text{PyNO}] + [\text{D}_2\text{O}]} \quad (\text{VIII.3})$$

avec  $\zeta = 6,4 \pm 0,4$ , valeur très voisine de la valeur statistique égale au nombre de coordination totale de l'ion  $\text{Ni}^{2+}$  : 6. La combinaison des équations VIII.2 et 3 laisse alors prévoir une

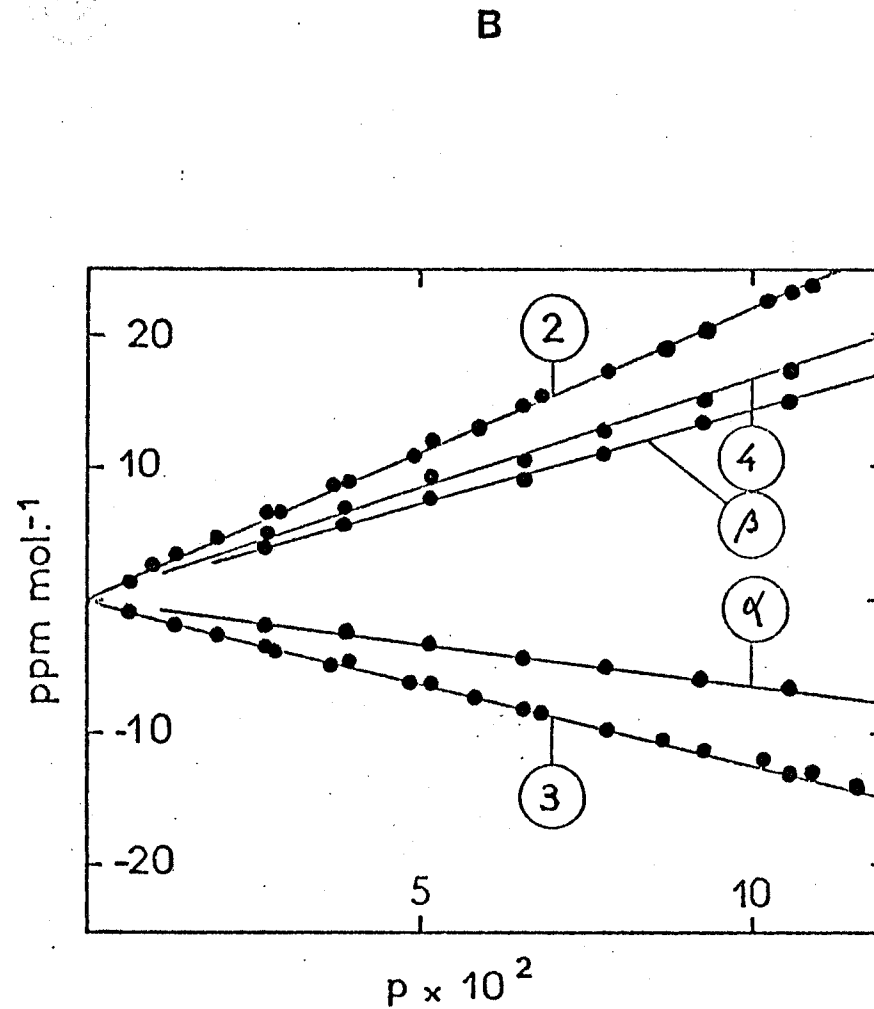
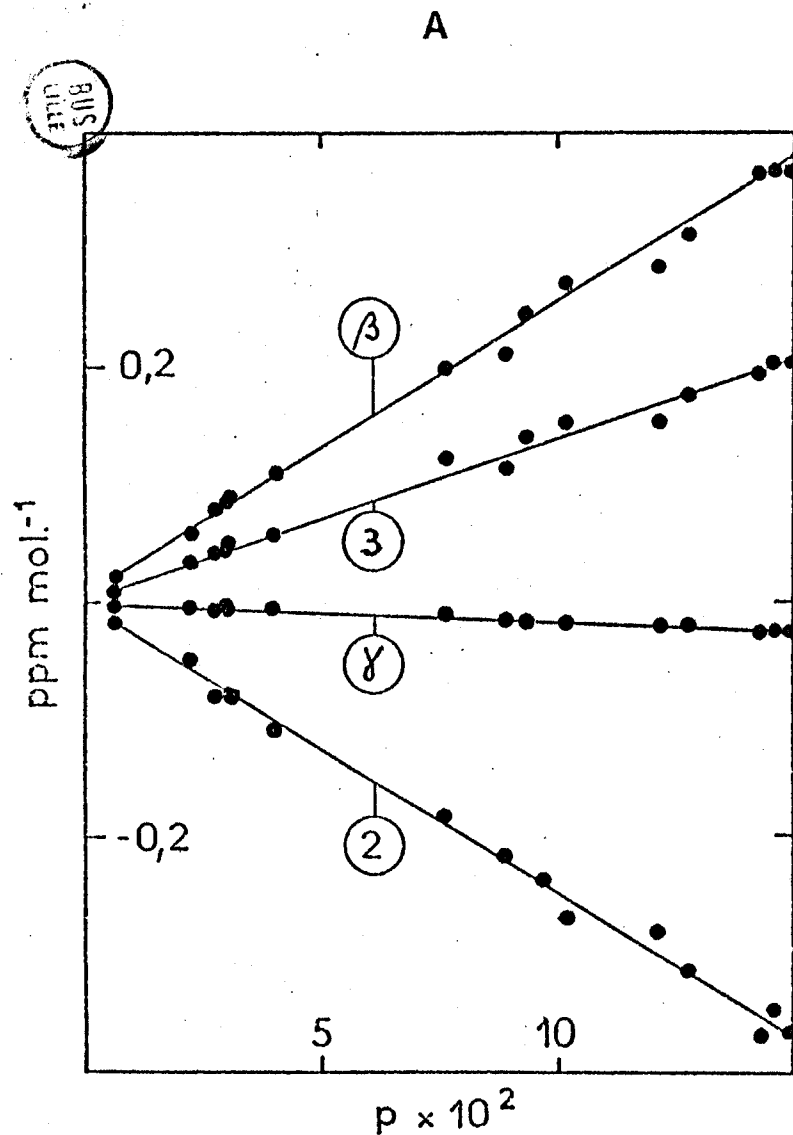


Figure VIII.3 - Diagrammes des déplacements de contact  $^1\text{H}$  (A) et  $^{13}\text{C}$  (B), normalisés par la concentration en groupes N-Oxydes, en fonction de  $p = [\text{Ni}^{2+}] / [\text{PyNO}]$  pour la complexation DPPNO- $\text{Ni}^{2+}$  à 353 K. Pour clarifier le diagramme (B) nous n'avons donné qu'une partie des points expérimentaux pour les carbones  $\text{C}_\alpha$ ,  $\text{C}_\beta$  et  $\text{C}_4$ .

dépendance linéaire des déplacements de contact en fonction de la concentration pour  $[\text{PyNO}] \ll [\text{D}_2\text{O}]$ . Ceci est en effet observé pour le DPPNO et la P4VPNO, ainsi les déterminations expérimentales des constantes de couplage ont été effectuées à partir de la pente des droites d'équation :

$$\frac{(\Delta_{\text{obs}})_i}{\nu_0 [\text{PyNO}]} = \frac{a_i g_e^2 \beta_e^2 S(S+1) \tau}{3 g_i \beta_n kT [\text{D}_2\text{O}]} \cdot p$$

A titre d'exemple, la figure VIII.3 représente les variations correspondantes aux protons et aux carbones du DPPNO à 353°K.

Les constantes de couplage hyperfin de la P4VPNO et du DPPNO sont groupées dans le tableau VIII.2 à côté de celles de la pyridine-N-oxyde (PyNO) déterminées par RONFARD-HARET et CHACHATY [132, 133]. Ces valeurs sont cohérentes et du même ordre de grandeur ce qui confirme la validité de notre traitement. Dans un tel traitement il est important de remarquer que l'obtention de  $\Delta\nu_M$  correspond à l'extrapolation de  $\Delta_{\text{obs}}$  au cas où tous les groupes N-oxydes sont complexés. Dès lors les constantes de couplage des carbones  $\beta$  correspondent au cas où ceux-ci "voient" deux cycles complexés et seront deux fois plus élevées que celles de carbones  $\beta$  associés à un seul groupe N-oxyde complexé. Dans nos conditions expérimentales, la probabilité d'avoir deux cycles consécutifs complexés par un ion différent étant infime, les couplages hyperfins des carbones (tableau VIII.2) ont été normalisés par rapport à un seul groupe pyridine-N-oxyde. Ceci n'est valable que pour un complexe monodentate et nous discuterons plus loin du cas d'un complexe bidentate.

BIS  
LILLE

L'affinité comparable de l'eau et de la pyridine-N-oxyde vis-à-vis des ions  $\text{Ni}^{2+}$  conduit à la formation de plusieurs complexes définis par la formule générale :  $\text{Ni}^{2+}, (\text{PyNO})_n, (\text{D}_2\text{O})_{6-n}$  avec  $0 \leq n \leq 6$ . On montre alors aisément [132, 133] que la concentration de chacun d'eux peut s'exprimer de la façon suivante :

$$[\text{Ni}^{2+}, (\text{PyNO})_n, (\text{D}_2\text{O})_{6-n}] = [\text{Ni}^{2+}] \frac{\left(\frac{X}{1-X}\right)^n \prod_{j=1}^n K_j}{1 + \sum_{i=1}^6 \left[ \left(\frac{X}{1-X}\right)^i \prod_{j=1}^i K_j \right]}$$

Tableau VIII.2

Constantes de couplage hyperfin  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  en gauss

		$C_{\alpha H_{\beta}}$	$C_{\beta}$	2	3	4
DPPNO	$a^H$	0,105		-0,103	0,056	
	$a^C$	-0,062	0,075	0,233	-0,128	0,171
P4VPNO	$a^H$	0,046		-0,085	0,043	
	$a^C$	-0,045 ( $\pm 0,01$ )	0,06	0,201	-0,092	0,189
PyNO	$a^H$			-0,074	0,044	-0,080
	$a^C$			0,208	-0,090	0,143

Tableau VIII.3

Densités de spin électronique  $\pi$  ( $\times 10^3$ ).

	C2	C3	C4
DPPNO	3,7	-2,0	3,8
P4VPNO	3,0	-1,5	3,15
PyNO (réf. 132, 133)	2,65	-1,57	3,14



où X est la fraction molaire  $[\text{PyNO}]/([\text{PyNO}] + [\text{D}_2\text{O}])$

et  $K_j = \frac{\zeta-j+1}{j}$ , la constante d'équilibre entre les complexes  $n = j-1$  et  $n = j$ . On constate alors que les complexes correspondants à  $n > 1$  sont en concentrations négligeables dans nos conditions expérimentales pour lesquelles nous avons toujours pris  $X \leq 0,02$ . Cette hypothèse a été utilisée dans l'étude présente du DPPNO et de la P4VPNO.

Dans les complexes pyridine-N-oxyde- $\text{Ni}^{2+}$ , la densité de spin électronique est délocalisée dans le système  $\pi$  du cycle aromatique. La densité de spin dans l'orbitale  $2p_z$  des carbones pyridiniques,  $\rho_{C_i}^\pi$ , est alors donnée par la relation [138] :

$$a_i^H = Q_{CH}^H \rho_{C_i}^\pi \quad (\text{VIII.4})$$

de même, pour les carbones C3, C4 et C5 ( $\equiv$  C3) on a la relation [139] :

$$a_i^C = Q_C^C \rho_{C_i}^\pi + Q_{CC}^C (\rho_{C_{i+1}}^\pi + \rho_{C_{i-1}}^\pi) \quad (\text{VIII.5})$$

où les constantes de polarisation de spin sont :

$Q_{CH}^H = -28$  gauss,  $Q_C^C = 35$  gauss et  $Q_{CC}^C = -8$  gauss, comme l'on montré de récents travaux sur les complexes pyridine-N-oxydes [132, 133].

Pour de tels complexes, la densité de spin  $\pi$  sur les carbones C4 est également reliée à la constante de couplage hyperfin des carbones  $C_\alpha$  :

$$a_\alpha^C = Q_\alpha^C \rho_{C4}^\pi \quad (\text{VIII.6})$$

avec  $Q_\alpha^C = -16$  gauss [140].

Le tableau VIII.3 donne les densités de spin déterminées à l'aide de ces trois équations. Les valeurs de  $\rho_{C4}$  sont les moyennes des valeurs calculées à partir des équations (VIII.5 et 6), la première permettant deux déterminations distinctes avec  $C_i \equiv C_4$  et  $C_i \equiv C_3$ .

#### 4 - Conformation locale

Le couplage hyperfin d'un noyau  $\beta$  dépend de l'orientation de la liaison  $C_\alpha-C(H)_\beta$  avec le système  $\pi$ , ce qui se traduit par les équations [141, 142] :

$$a_\beta^H = B_H \cos^2 \theta_H \rho_{C_4}^\pi \quad (\text{VIII.7})$$

$$a_\beta^C = B_C \cos^2 \theta_C \rho_{C_4}^\pi \quad (\text{VIII.8})$$

où  $\theta_H$  et  $\theta_C$  sont les angles respectifs des plans  $C_4-C_\alpha/H_\beta$  et  $C_4-C_\alpha/C_\beta$  avec l'orbitale  $2p_z$  du carbone  $C_4$  ;  $B_H$  et  $B_C$  sont des constantes.

Dans le cas de DPPNO on a un carbon  $\beta$  et deux protons  $\beta$  indistinguables, on peut alors écrire :

$$\cos^2 \theta_H = \frac{1}{2} \left[ \cos^2(\theta_C+120) + \cos^2(\theta_C-120) \right] = \frac{3-2\cos^2 \theta_C}{2} \quad (\text{VIII.9})$$

De même pour la P4VPNO où on a un proton  $\beta$  et deux carbones  $\beta$  :

$$\cos^2 \theta_C = \frac{3-2\cos^2 \theta_H}{2} \quad (\text{VIII.10})$$

La détermination des angles  $\theta_H$  et  $\theta_C$  nécessite la connaissance des paramètres  $B_H$  et  $B_C$  pour lesquels la résonance paramagnétique électronique de radicaux libres et la RMN de complexes paramagnétiques nous fournissent seulement des domaines de valeurs :

$$50 \leq B_H \leq 65 \text{ gauss} \quad \text{et} \quad 25 \leq B_C \leq 33 \text{ gauss.}$$

L'ajustement des valeurs a été effectué à partir des résultats expérimentaux du DPPNO. Les équations (VIII.7, 8 et 9) permettent de mettre en évidence l'interdépendance existant entre  $B_H$  et  $B_C$  :

$$B_H = \frac{4 a_\beta^H B_C}{3 \rho_{C_4}^\pi B_C - 2 a_\beta^C}$$

dès lors le domaine de compatibilité de ces paramètres se trouve restreint à  $B_H \approx 64$  gauss et  $B_C \approx 31$  gauss. Nous avons utilisé

ces valeurs dans les calculs suivants. Elles nous paraissent d'autant plus raisonnables qu'elles sont proches des valeurs trouvées pour des complexes pyridine-N-oxydes-Ni(II) dans  $\text{CDCl}_3$  [130] ( $B_H = 60$  gauss,  $B_C = 30$  gauss).

Dans les équations (VIII.7 et 8) il faut tenir compte du fait que les  $\cos^2\theta$  sont moyennés par le mouvement du cycle N-oxyde autour de  $C_4-C_\alpha$  ; ainsi si l'on suppose qu'il s'effectue selon un potentiel d'ordre deux,  $V(\theta)$ , on a [143] :

$$\langle \cos^2\theta \rangle = \frac{\int_0^{2\pi} \cos^2\theta \exp(-V(\theta)/RT) d\theta}{\int_0^{2\pi} \exp(-V(\theta)/RT) d\theta} \quad (\text{VIII.11})$$

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

où  $\alpha$  est l'angle définissant la position d'équilibre du noyau  $\beta$ .

A ce stade il est important de différencier un complexe monodentate d'un bidentate. Dans ce dernier cas deux cycles adjacents seraient complexés simultanément par le même ion  $\text{Ni}^{2+}$ , ainsi la densité de spin délocalisée sur chacun d'eux appartiendrait à la même orbitale moléculaire. Dans le cas similaire du radical cyclohexadiényle WHIFFEN [144] a montré que la densité de spin "vue" par le carbone  $\beta$  est donnée par

$$\rho_{C_4}^* = (\rho_{C_4}^{1/2} + \rho_{C_4'}^{1/2})^2 = 4 \rho_{C_4}$$

Dans cette hypothèse les équations (VIII.7 et 8) conduisent alors à  $\langle \cos^2\theta_H \rangle = 0,108$  et  $\langle \cos^2\theta_C \rangle = 0,160$  pour le DPPNO, ce qui ne vérifie pas l'équation (VIII.9). Par contre si l'on considère l'hypothèse la plus probable d'un complexe monodentate les valeurs de  $\langle \cos^2\theta_H \rangle$  et  $\langle \cos^2\theta_C \rangle$  données dans le tableau VIII.4 vérifient exactement l'équation (VIII.9). De la même manière, l'équation (VIII.10) conduit à la même conclusion pour la P4VPNO malgré une précision moins bonne sur la détermination des constantes de couplage et des densités de spin. Il apparaît donc que les complexes DPPNO- et P4VPNO- $\text{Ni}^{2+}$  sont monodentates.

Tableau VIII.4

Valeurs des  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  déduites des équations (VIII.7-10) dans l'hypothèse d'un complexe monodentate.

	$\langle \cos^2 \theta_H \rangle$	$\langle \cos^2 \theta_C \rangle$
DPPNO	0,432	0,641
P4VPNO	0,228	0,614

Les  $\cos^2 \theta$  moyens ainsi déterminés, l'équation (VIII.11) peut nous renseigner sur la position préférentielle des cycles pyridiniques à condition de connaître la barrière de potentiel  $V_0$ . Dans le cas du DPPNO les résultats expérimentaux permettent de définir des limites :  $V_0 \geq 0,7 \text{ kcal.mole}^{-1}$  et  $0 \leq |\alpha_C| \leq 37^\circ$ . Si de plus on se base sur la valeur des barrières de potentiel trouvée dans des composés similaires [131, 145],  $V_0 \sim 1,5$  à  $2 \text{ kcal mole}^{-1}$ , la position d'équilibre peut se définir par  $25 < \alpha_C < 30^\circ$  (figure VIII.4A).

Pour la P4VPNO il apparaît de même que  $V_0/RT \geq 2,7$  et  $62 < |\alpha_H| < 90^\circ$ . Nos études précédentes de la P4VP et des P4VP quaternisées (chapitres V - VII) ont montré que l'énergie d'activation du mouvement d'oscillation des cycles pyridiniques dans de tels polymères est de l'ordre de  $2-3 \text{ kcal mole}^{-1}$ , dès lors la conformation préférentielle est définie par  $70^\circ < \alpha_H < 85^\circ$  (figure VIII.4B).



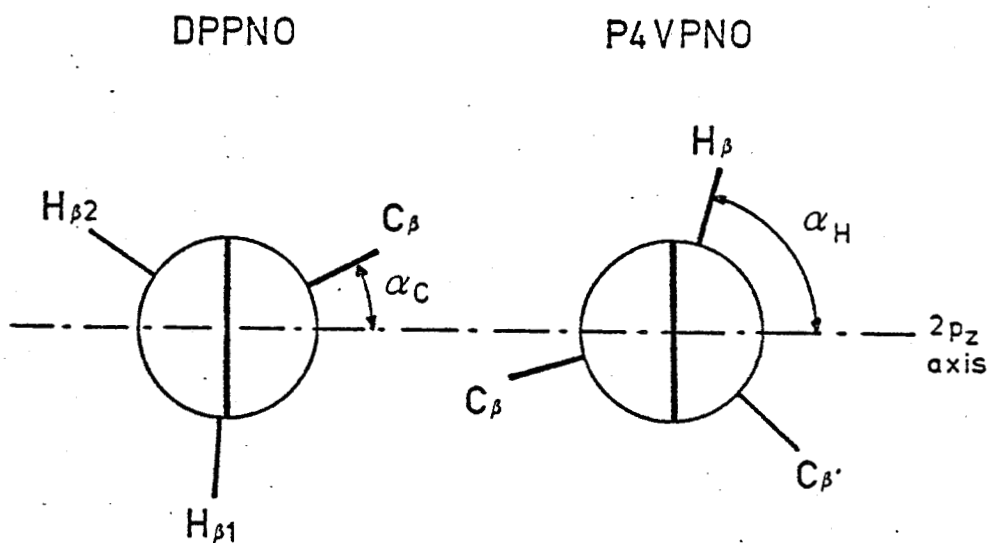


Figure VIII.4 - Conformations locales déduites des couplages hyperfins des protons et des carbones  $\beta$ . Le cycle pyridine-N-Oxyde est représenté par le trait épais vertical.

## 5 - Conclusion

Comme le montre la figure VIII.4, il apparaît que le cycle pyridine-N-oxyde est pratiquement perpendiculaire aux segments aliphatiques de la chaîne macromoléculaire. Cette orientation a été trouvée dans bon nombre de polymères analogues par calculs conformationnels [106,120,146-148] et dans les polyvinyl-2-pyridines par résonance paramagnétique électronique [45]. Cette étude est dès lors concluante et pourrait être étendue à bon nombre de macromolécules contenant des groupes aromatiques N-oxydes.



IX

CONCLUSION GENERALE



Dans ce travail nous nous sommes proposés d'appliquer les techniques de la Résonance Magnétique Nucléaire à l'étude de la structure et de la dynamique de macromolécules en solution. La P4VP et ses dérivés nous ont permis de traiter un certain nombre de problèmes d'intérêt général pour la dynamique des macromolécules en solution. Les différents points de ce travail ont donné lieu à des conclusions partielles dans chaque chapitre aussi nous bornerons nous à relever quelques faits importants.

La relaxation spin-réseau des segments macromoléculaires de tous nos polymères s'est avérée interprétable par un mouvement rotationnel isotrope en introduisant une distribution de temps de corrélation. Dans ce mémoire nous avons utilisé une distribution de FUOSS-KIRKWOOD ; ce choix est arbitraire et d'autres distributions de temps de corrélation permettent également de rendre compte de nos résultats sans qu'il soit possible de faire une discrimination entr'elles comme l'ont observé HEATLEY and BEGUM [34] pour divers polymères. Pour notre part ce point a été vérifié avec les distributions gaussienne et de COLE-COLE [108, 109].

La relaxation des noyaux des cycles pyridyls a été raisonnablement décrite par un modèle de mouvement d'oscillation d'amplitude limitée couplé au mouvement isotrope des segments macromoléculaires. Ce modèle a permis d'obtenir des paramétrisations du mouvement des cycles en bon accord avec les calculs conformationnels et énergétiques de la P4VP et de la P4VPD<sup>+</sup>. L'extension de ce modèle aux polymères quaternisés par des bromures de n-alcanes a montré que le mouvement propre des noyaux pyridiniques n'est pratiquement pas influencé par la quaternisation de l'azote, tandis que le squelette macromoléculaire subit une "rigidification" dominée par les interactions coulombiennes.

Par une méthode très différente, l'observation de déplacements de contact induits par un ion paramagnétique, l'étude de la polyvinyl-4-pyridine-N-oxyde nous a permis de confirmer les paramètres conformationnels et énergétiques des cycles de la P4VP et de la P4VPD<sup>+</sup>.

La relaxation du carbone-13 dans les chaînes latérales des polymères quaternisés a fait apparaître une mobilité croissante de celles-ci autour de la liaison  $\text{N-C}$  lorsque le pourcentage de quaternisation augmente. Il semble dès lors que la liaison  $\text{N-C}$  joue un rôle de charnière dont le mouvement est libéré lorsque les interactions coulombiennes provoquent une expansion suffisante des macromolécules ( $q > 30 \%$ ). Nous avons proposé plusieurs interprétations de la variation de  $T_1$  observée le long des chaînes latérales alkyles. Il est actuellement difficile d'opter pour l'une ou l'autre, comme l'indique les nombreux travaux en cours sur ce genre de problèmes [107, 126, 149] ; il est néanmoins acquis que la décroissance du gradient avec le pourcentage de quaternisation est un effet direct de l'augmentation du temps de corrélation des segments macromoléculaires. Il semble que des mesures de  $T_1$  à des champs très différents puissent apporter des informations nouvelles sur ce problème [149].

ANNEXE

Article [C] :

Mouvements moléculaires dans les 1,3- et 1,4-  
diethylpyridines.





# Study of Molecular Motions and $^{14}\text{N}$ Quadrupolar Coupling in 1,3- and 1,4-Diethylpyridinium Bromides Using $^{13}\text{C}$ and $^{14}\text{N}$ Relaxation Time Measurements

Denis Ghesquière and Claude Chachaty\*

Service de Chimie Physique, C.E.N. de Saclay, B.P. n° 2, 91190 Gif sur Yvette, France

The internal and overall motions of 1,3- and 1,4-diethylpyridinium bromides have been studied by  $^{13}\text{C}$  relaxation. The enthalpies of activation for the rotation of the ethyl groups in positions 1 and 3 are deduced from the temperature dependence of the  $T_1$  values of the methylene and methine carbons. The  $^{14}\text{N}$  quadrupolar relaxation time,  $T_q$ , together with  $^{13}\text{C}$  relaxation data provide an estimate of the  $^{14}\text{N}$  quadrupolar coupling constants.

## INTRODUCTION

Work in progress on the segmental motions in poly(4-vinylpyridine), quaternized by *n*-alkyl bromides of different length,<sup>1</sup> led us to study the  $^{13}\text{C}$  relaxation in small model molecules. In order to compare the rotation rates of an alkyl group about C—C and C—N bonds adjacent to an aromatic ring we were particularly interested in 1,3- and 1,4-diethylpyridinium bromides (1,3- and 1,4-DEPB). The  $^{13}\text{C}$  n.m.r. spectra of both compounds in methanol solution show an unusually well resolved structure due to  $^1J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N})$  (Figs. 1 and 2), indicative of a comparatively long  $^{14}\text{N}$  quadrupolar relaxation time. This has been determined by different methods.

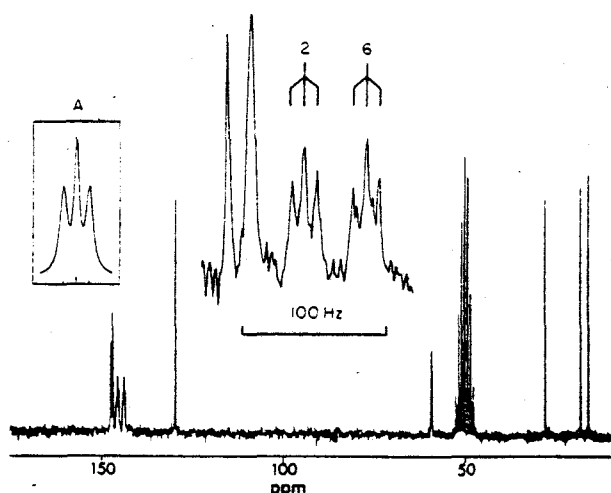


Figure 1.  $^{13}\text{C}$  n.m.r. spectrum of 1,3-DEPB in  $\text{CD}_3\text{OD}$  at 300 K. A is the simulated spectrum for carbons 2 and 6.

\* Author to whom correspondence should be addressed.

© Heyden & Son Ltd, 1977

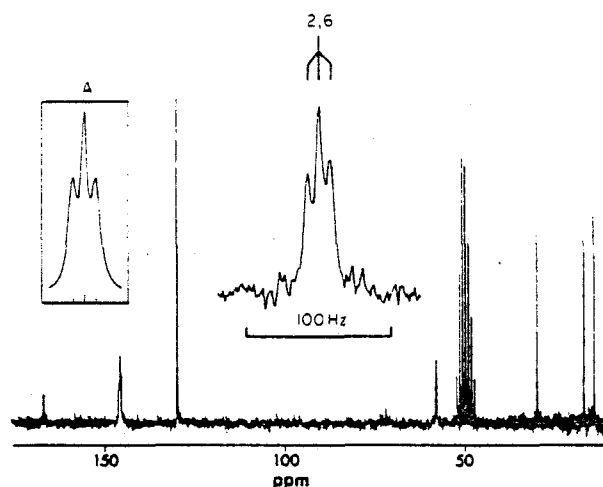


Figure 2.  $^{13}\text{C}$  n.m.r. spectrum of 1,4-DEPB in  $\text{CD}_3\text{OD}$  at 330 K. A is the simulated spectrum of carbons 2 and 6.

## RESULTS AND DISCUSSION

The most significant results will be reported on 1,3-DEPB which has no symmetry axes and is expected to reorient isotropically. This is shown, indeed, by the methine  $^{13}\text{C}$  spin-lattice relaxation times,  $T_{1R}$ , which are found to be equivalent within the limits of experimental error ( $\pm 5$ – $10\%$ ). In the extreme narrowing condition, the overall isotropic reorientation correlation time  $\tau_R$  is given by:

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

where  $r_{CH} = 0.109$  nm, and  $\gamma_H$  and  $\gamma_C$  are the nuclear gyromagnetic ratios.  $\tau_R$  was calculated from the average of the  $T_1$  values of the four methine carbons of 1,3-DEPB ( $3.71 \pm 0.28$  s see Table 1). The  $^{14}\text{N}$  quadrupolar relaxation time  $T_q$  is given under the same conditions by:

$$T_{1q}^{-1} = T_{2q}^{-1} = \frac{3}{8} \chi_q^2 \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right) \tau_q \quad (2)$$

STUDY OF MOLECULAR MOTIONS AND  $^{14}\text{N}$  QUADRUPOLEAR COUPLING

where  $\chi_q = e^2qQ/h$  is the quadrupolar coupling constant,  $\eta \leq 1$  the asymmetry parameter and  $\tau_q$  the quadrupolar correlation time.  $T_{1q}$  and  $T_{2q}$  have been simultaneously determined at room temperature by inversion recovery and  $^{14}\text{N}$  linewidth measurements, and found to be nearly equivalent. The temperature dependence of  $T_{2q}$  (more reliable than  $T_{1q}$ ) is the same as that of  $T_{1R}$  with an enthalpy of activation of  $11.3 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Fig. 3). Taking therefore  $\tau_q = \tau_R$  one finds  $\chi_q \approx 2.5 \pm 0.1 \text{ MHz}$  assuming  $\eta = 0$  for 1,3-DEPB.

In this compound the C-2 and C-6 resonances are well resolved triplets which have been simulated by superimposing three Lorentzian curves of equal area and of relative width  $\frac{2}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3}$  (see for example Ref. 2), taking  $^1J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}) = 9.0 \text{ Hz}$  and  $\Delta\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$  for the  $M_N = 0$  line, with a contribution from the magnetic field inhomogeneity of c. 0.5 Hz. The quadrupolar broadening of this line (3.5 Hz) is given by<sup>2</sup>

$$(\Delta\nu_{1/2})^{13}\text{C} = \frac{2}{5\pi T_q} \quad (3)$$

and yields  $T_q = 0.036 \text{ s}$ , in good agreement with the two other determinations (see Table 1).

In the case of the 1,4-DEPB, the preferential reorientation of the molecule is most likely to occur about the C-4, N axis and the anisotropy of the motion may explain the 50% increase of the relaxation times of the methine carbons compared with those observed for 1,3-DEPB. Due to the  $\frac{1}{4}(3 \cos^2 \theta - 1)^2$  dependence of the relaxation rate the effect of the anisotropic overall motion of the molecule is less marked for the methylene carbons of the ethyl groups where  $\theta = 109^\circ.5$  as opposed to  $\theta = 120^\circ$  for the methine carbons, and their relaxation times are comparable to those of the same carbons in 1,3-DEPB (see Table 1). Taking the same isotropic correlation time  $\tau_q = \tau_R$ , as in the case of 1,3-DEPB, one finds  $\chi_q = 3.05 \pm 0.1 \text{ MHz}$  [Eqn (2)].

The C-2 and C-6 resonances at 330 K have been simulated with  $^1J(^{13}\text{C}, ^{14}\text{N}) = 8 \text{ Hz}$ , a total width of 5 Hz for the  $M_N = 0$  line (Fig. 2), i.e.  $(\Delta\nu_{1/2})^{13}\text{C} = 4.5 \text{ Hz}$  in Eqn (3) which gives  $T_q = 0.028 \text{ s}$ , again in good agreement with  $^{14}\text{N}$  linewidth measurements

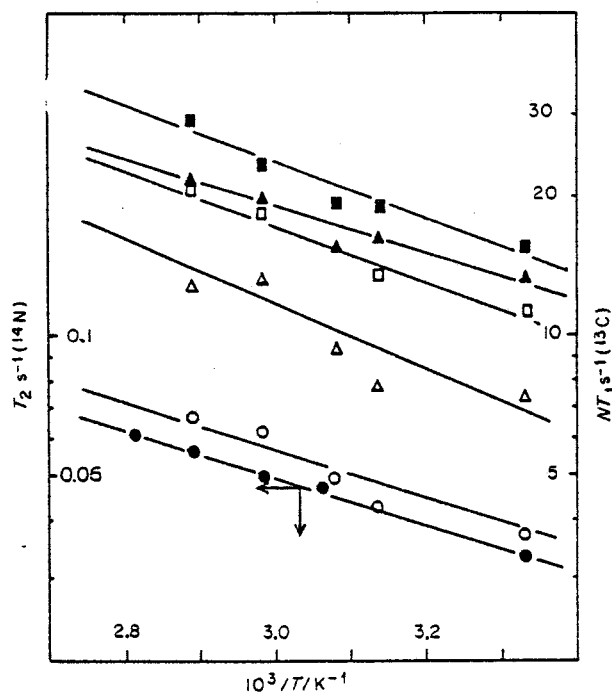


Figure 3. Temperature dependence of the relaxation times for 1,3-DEPB: ●  $^{14}\text{N}$ , ○ methine  $^{13}\text{C}$ , methylene  $^{13}\text{C}$  in position Δ 1 and Δ 3, methyl  $^{13}\text{C}$  in position □ 1 and ■ 3.  $N$  is the number of attached protons to the different carbons.

( $T_2 = 0.033 \text{ s}$  at 330 K). The temperature dependence of the  $^{14}\text{N}$   $T_2$  corresponds to an enthalpy of activation  $\Delta H^\ddagger = 10.0 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  for the overall reorientation of the molecule. A previous estimate of  $T_q$  from  $^1\text{H}$  linewidth measurement at room temperature<sup>3</sup> gave 0.04 s instead of the 0.024 s found in our experiments at 298 K (Table 1).

The correlation time  $\tau_G$  for the rotation of the ethyl group about the C—C and C—N bonds attached to the ring is related to the relaxation time of the methylene carbon by Eqn<sup>4</sup>:

$$\frac{T_{1R}}{2(T_1)_{\text{CH}_2}} = \frac{1}{4}(3 \cos^2 \theta - 1)^2 + 3 \sin^2 \theta \cos^2 \theta \times \frac{6\tau_G}{6\tau_G + \tau_R} + \frac{3}{4} \sin^4 \theta \times \frac{3\tau_G}{3\tau_G + 2\tau_R} \quad (4)$$

where  $\theta = 109^\circ.5$ . In the case of 1,3-DEPB where the

Table 1. Chemical shifts<sup>a</sup> and relaxation times<sup>b</sup>

Chemical Shift	$^{14}\text{N}$	$^{13}\text{C}$			Methylene $^{13}\text{C}$		Methyl $^{13}\text{C}$				
		2	3	4	5	6	1	3			
	$\delta$ (ppm)	163.7	144.8	146.9	146.3	129.2	143.0	58.3	27.3	16.9	14.7
	$T_1$ (s)	0.040	3.70	—	3.45	4.10	3.60	3.65	6.70	3.75	5.15
	$T_2$ (s)	0.033									
	$\delta$ (ppm)	-169.3	144.9	128.8	166.2	128.8	144.9	57.5	29.6	16.6	13.7
	$T_1$ (s)	0.025	5.7	5.3	—	5.3	5.7	3.3	7.0	3.6	5.0
	$T_2$ (s)	0.023									

<sup>a</sup>  $^{14}\text{N}$ : upfield from  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ,  $^{13}\text{C}$ : downfield from TMS.

<sup>b</sup> At 300 K (in seconds).

## D. GHESQUIÈRE AND C. CHACHATY

overall motion is nearly isotropic,  $\tau_R$  is given by Eqn (1). The temperature dependence of  $\tau_G$  gives an enthalpy of activation  $\Delta H^\ddagger = 13.8 \pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1}$  for the rotation about the C—N bond ( $\Delta G_{300\text{K}}^\ddagger = 8.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and  $\Delta H^\ddagger = 5.9 \pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1}$  for the rotation about the C—C bond ( $\Delta G_{300\text{K}}^\ddagger = 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). The latter value of  $\Delta H^\ddagger$  is in agreement with our previous determination by  $^{13}\text{C}$  relaxation in 4-ethylaniline and by measurements of  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  hyperfine couplings in a 4-ethylaniline-Ni acetylacetonate paramagnetic complex.<sup>5</sup>

**EXPERIMENTAL**

3- and 4-ethylpyridines were quaternized by refluxing for several hours with an excess of ethyl bromide

which was removed by distillation. 1,3- and 1,4-DEPB were washed several times with ethyl ether, dried under vacuum and kept in a dry atmosphere. All n.m.r. experiments were performed on 1.5 M solutions in  $\text{CD}_3\text{OD}$  with a Varian XL100-12WG spectrometer operating at 25.15 MHz ( $^{13}\text{C}$ ) and 7.22 MHz ( $^{14}\text{N}$ ) in the Fourier transform mode. The  $T_1$  values were determined by inversion recovery ( $180^\circ - \tau - 90^\circ$  pulse sequences). The spectra were recorded for complete decoupling of protons with a noise bandwidth of c. 2000 Hz. The delay between two sequences was five to seven times the estimated value of  $T_1$ . The  $90^\circ$  pulse widths were 15  $\mu\text{s}$  and 38  $\mu\text{s}$  in the  $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{N}$  experiments respectively, using a 1 kW pulse amplifier.

**REFERENCES**

1. D. Ghesquière, C. Chachaty, Buu Ban and C. Loucheux, *Makromol. Chem.* **177**, 1601 (1976).
2. J. M. Lehn and J. P. Kintzinger, in *Nitrogen NMR*, edited by M. Witanowski and G. A. Webb Chap. 3. Plenum Press, New York (1973).
3. J. F. Biellmann and H. Callot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **397** (1967).
4. D. Doddrell, V. Glushko and A. Allerhand, *J. Chem. Phys.* **56**, 3683 (1972).
5. C. Chachaty, A. Forchioni and J. C. Ronfard-Haret, *Mol. Phys.* **31**, 325 (1976).

Received 22 September 1976; accepted 11 November 1976

© Hayden & Son Ltd, 1977



REFERENCES

- [1] F.A. BOVEY, "High Resolution NMR of Macromolecules", Academic Press, New York (1972)
- [2] A. ALLERHAND, "Natural-Abundance Carbon-13 Fourier Transform NMR Studies of Large Molecules", Pure and Appl. Chem. 41, 247 (1975)
- [3] N.A. PLATE and L.B. STROGANOV, "Use of NMR Spectroscopy for Analysis of the Microstructure of Polymer Chains". Vysokomol. soyed., A18, 955 (1976)
- [4] "Structural Studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods". Ed. by K.J. IVIN, Wiley Interscience, London (1976), Chapters 10-13.
- [5] "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Nuclei Other Than Protons". Ed. by T. AXENROD and G.A. WEBB, Wiley Interscience, New York (1974)
- [6] "Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy" Ed. by L.M. JACKMAN and F.A. COTTON, Academic Press, New York (1975)
- [7] "Polyelectrolytes", Charged and Reactives Polymers, Vol. 1, Ed. by E. SELEGNY, D. REIDEL Publishing Company, Holland (1974) p. 371-418
- [8] J.E. ANDERSON, K.J. LIU and R. ULLMAN, "Nuclear Magnetic Relaxation in Polymer Solutions", Disc. Farad. Soc., 49, 257 (1970)
- [9] J.A. GLASEL, "Participation of Water in Conformation Changes of Biopolymers as Studied by Deuteron Magnetic Relaxation"., J. Am. Chem. Soc., 92, 375 (1970)
- [10] J.D. CUTNELL and J.A. GLASEL, "<sup>13</sup>C Nuclear Spin-Lattice Relaxation and Nuclear Overhauser Enhancement in Aqueous Solutions of Poly (methacrylic acid).", Macromolecules, 9, 71 (1976)
- [11] A. ALLERHAND and R.K. HAILSTONE, "Effect of Molecular Weight on <sup>13</sup>C Spin-Lattice Relaxation Times of Polystyrene in Solution", J. Chem. Phys., 56, 3718 (1972)
- [12] A. ALLERHAND and E. OLDFIELD, "Determination of Rotational Mobilities of Backbone and Side-Chain Carbons of Poly (γ-benzyl L-glutamate) in the Helical and Random-Coil States from Measurements of Carbon-13 Relaxation Times and Nuclear Overhauser Enhancements", Biochemistry, 12, 3428 (1973)
- [13] Y. INOUE, A. NISHIOKA and R. CHŪJŌ, "<sup>13</sup>C Spin-Lattice Relaxation Study of Polypropylene in Solution", Makromol. Chem., 168, 163 (1973) ; "Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Study of Linear Polymers in Solution", J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 2237 (1973)

- [14] Y. INOUE and T. KONNO, "A Carbon-13 NMR Study of Molecular Motion of Polystyrene in Solution.", *Polymer J.*, 8, 457 (1976)
- [15] J. SCHAEFER, "Distributions of Correlation Times and the Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Polymers", *Macromolecules*, 6, 882 (1973) ; "The Analysis of  $^{13}\text{C}$  NMR Relaxation Experiments on Polymers" , Reference 4, Chapter 11.
- [16] D.A. TORCHIA and J.R. LYERLA, Jr., "Molecular Mobility of Polypeptides Containing Proline as Determined by  $^{13}\text{C}$  Magnetic Resonance" , *Biopolymers*, 13, 97 (1974)
- [17] J.R. LYERLA, Jr., T.T. HORIKAWA and D.E. JOHNSON, "Carbon-13 Relaxation Study of Stereoregular Poly(methyl-methacrylate) in Solution", *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 2463 (1977)
- [18] V.A. SHEVELEV, "Study of Molecular Mobility and Interactions in  $\alpha$ -Methylstyrene-styrene and Methyl-acrylate Copolymers Using the NMR Pulse Method", *Vysokomol. Soyed. A17*, 396 (1975)
- [19] Yu. Ya. GOTLIB, M.I. LIFSHITS and V.A. SHEVELEV, "Proton Magnetic Relaxation in Concentrated Polystyrene Solutions", *Vysokomol. Soyed. A17*, 1360 (1975) ; "Proton Magnetic Relaxation in Concentrated Polymethyl-methacrylate Solutions", *Vysokomol. Soyed. A17*, 1850 (1975)
- [20] D.R. WOODHOUSE and W. DERBYSHIRE , "Proton Magnetic Resonance in Aqueous Solutions of Poly-L-Lysine Hydrobromide", *J. Magn. Res.*, 19, 267 (1975)
- [21] G. HERMANN, "Etude du mouvement local des chaînes macromoléculaires par relaxation nucléaire", Thèse d'Etat, Strasbourg (1973)
- [22] G. HERMANN and G. WEILL, "Nuclear Magnetic Resonance Relaxation and the Microbrownian Motion in Polymers. Local and Collective Motions and Their Viscosity Dependence", *Macromolecules*, 8, 171 (1975)
- [23] P. SPEGT and G. WEILL, "Magnetic Resonance Distinction Between Site Bound and Atmospherically Bound Paramagnetic Counterions in Polyelectrolyte Solutions", *Biophys. Chem.*, 4, 143 (1976)
- [24] F. LAUPRETRE and L. MONNERIE , " $^{13}\text{C}$ -H Dipolar Relaxation in Proton-Decoupled Carbon-13 NMR Spectra of Polyphenylene Oxides" , *Europ. Polym. J.*, 11, 845 (1975)
- [25] F. LAUPRETRE, "Etude par analyse conformationnelle et relaxation magnétique nucléaire des mouvements moléculaires dans les polymères en solution" , Thèse d'Etat, Paris (1976)

- [26] D.D. ELEY, M.J. HEY and B.L. WINTERINGHAM, "Nuclear Magnetic Relaxation in Aqueous Solutions of Vinylpyrrolidone and Polyvinylpyrrolidone", *J. Solution Chem.*, 5, 787 (1976)
- [27] A. YAMADA, K. AKASAKA and H. HATANO, "Proton and Phosphorus-31 Magnetic Relaxation Studies on the Interaction of Polyriboadenylic Acid with  $Mn^{2+}$ ", *Biopolymers*, 15, 1315 (1976)
- [28] J. SPĚVÁČEK and B. SCHNEIDER, "High Resolution  $^1H$  NMR Relaxation Study of Polyisobutylene in Solution", *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14, 1789 (1976)
- [29] J.C. RANDALL, "Carbon-13 NMR Spin-Lattice Relaxation Times of Isotactic and Syndiotactic Sequences in Amorphous Polypropylene", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 14, 1693 (1976)
- [30] J. GRANDJEAN, H. SILLESCU and B. WILLENBERG, "Deuteron NMR Relaxation and Molecular Motion of Polystyrene in Solution" *Makromol. Chem.*, 178, 1445 (1977)
- [31] B. WILLENBERG and H. SILLESCU, " $^1H$  NMR and  $^2D$  NMR Relaxation and Wide Line Measurements in Partially Deuterated Polystyrenes", *Makromol. Chem.*, 178, 2401 (1977)
- [32] F. HEATLEY, "Molecular Motion in Polyisobutylene and Poly(propylene oxide) Studied by  $^{13}C$  Nuclear Magnetic Relaxation", *Polymer*, 16, 493 (1975)
- [33] F. HEATLEY and J.H. SCRIVENS, "A Study of Solvent Motion in Acetone-PMMA Solutions Using  $^{13}C$  and  $^1H$  Spin-Lattice Relaxation Measurements", *Polymer*, 16, 489 (1975)
- [34] F. HEATLEY and A. BEGUM, "Molecular Motion of Poly(Methylmethacrylate), Polystyrene and Poly(propylene oxide) in Solution Studied by  $^{13}C$  NMR Spin-Lattice Relaxation Measurements: Effects due to Distributions of Correlation Times", *Polymer*, 17, 399 (1976)
- [35] F. HEATLEY and M.K. COX, "Proton Spin-Lattice Relaxation in Vinyl Polymers", *Polymer*, 18, 225 (1977)
- [36] F. HEATLEY, A. BEGUM and M.K. COX, "Proton Spin-Lattice Relaxation in Poly(vinylacetate) in Solution", *Polymer* 18, 637 (1977)
- [37] C. PRICE, F. HEATLEY, T.J. HOLTON and P.A. HARRIS "An Investigation of Rotational Diffusion of Poly ( $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamate) in Dilute Solution by  $^{13}C$  Nuclear Magnetic Relaxation", *Chem. Phys. Lett.*, 49, 504 (1977)
- [38] R.E. CAIS and F.A. BOVEY, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Study of the Microstructure and Molecular Dynamics of Poly(styrene peroxide)", *Macromolecules*, 10, 169 (1977)

- [39] A.A. JONES, "Phenyl Group Rotation in Polystyrene and the Nature of twofold Anisotropic Internal Motion", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 15, 863 (1977)
- [40] K. MATSUO, K.F. KULMANN, H.W.-H. YANG, F. GENY, W.H. STOCKMAYER and A.A. JONES, "Fluorine Magnetic Relaxation in Poly(p-fluorostyrene) and Poly(m-fluorostyrene)", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 15, 1347 (1977)
- [41] J. SCHRIEVER, J.J. BUNK and J.C. LEYTE, "Nuclear Relaxation in Aqueous Solutions of Syndiotactic, Methylene Deuterated Poly(methacrylic acid). I. Methylene Deuteron Relaxation", *J. Magn. Res.*, 27, 45 (1977)
- [42] J. SCHRIEVER, L.H. ZUIDERWEG and J.C. LEYTE, "Nuclear Relaxation in Aqueous Solutions of Syndiotactic, Methylene Deuterated Poly(methacrylic acid). II. Methyl Proton and Carboxylic Deuteron Relaxation", *Mol. Phys.*, 34, 635 (1977)
- [43] J. SCHRIEVER and J.C. LEYTE, "<sup>1</sup>H NMR Relaxation in Aqueous Solutions of Poly (methacrylic acid)", *Polymer*, 18, 1185 (1977)
- [44] K. HATADA, H. ISHIKAWA, T. KITAYAMA and H. YUKI, "Mechanism of Proton Spin-Lattice Relaxation in Poly (methyl methacrylate)", *Makromol. Chem.*, 178, 2753 (1977)
- [45] C. CHACHATY, A. FORCHIONI and J. RONFARD-HARET, "Etude par relaxation du carbone-13 des mouvements segmentaires de la Poly(vinyl-2 pyridine)", *Makromol. Chem.*, 173, 213 (1973)
- [46] Y.K. LEVINE, N.J.M. BIRDSALL, A.G. LEE and J.C. METCALFE, "<sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Measurements of Lecithins and the Effect of Spin-Labeled Lipids", *Biochemistry*, 11, 1416 (1972)
- [47] L.J. LYNCH and D.S. WEBSTER, "The Use of NMR Techniques in the Study of Protein Hydration", *J. Polym. Sci. Symposium* 49, 43 (1975)
- [48] A.F. HORWITZ, D. MICHAELSON and M.P. KLEIN, "Magnetic Resonance Studies on Membrane and Model Membrane Systems. III. Fatty Acid Motions in Aqueous Lecithin Dispersions", *Biochim. Biophys. Acta*, 298, 1 (1973)
- [49] B.M. FUNG and T.W. Mc GAUCHY, "The State of Water in Muscle as Studied by Pulsed NMR", *Biochim. Biophys. Acta*, 343, 663 (1974)
- [50] B.M. FUNG and T.H. MARTIN, "Magnetic Relaxation in the Lecithin-D<sub>2</sub>O System", *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5719 (1975)
- [51] R.E. LONDON, V.H. KOLLMAN and N.A. MATWIYOFF, "<sup>13</sup>C Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Studies of Fractionated Candida Utilisis Membranes", *Biochemistry*, 14, 5492 (1975)



- [52] J.R. LYERLA, Jr., and D.A. TORCHIA, "Molecular Mobility and Structure of Elastin Deduced from the Solvent and Temperature Dependence of  $^{13}\text{C}$  Magnetic Resonance Relaxation Data", *Biochemistry*, 14, 5175 (1975)
- [53] R. DESLAURIERS and R.L. SOMORJAI, "Internal Rotations of Side Chains and Backbone in luteinizing Hormone-Releasing Hormone (LH-RH). Analysis of Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Times", *J. Am. Chem. soc.*, 98, 1931 (1976)
- [54] H.E. BLEICH, J.D. CUTNELL and J.A. GLASEL, "Intramolecular Microdynamical and Conformational Parameters of Peptides from  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR Spin-Lattice Relaxation. Tetragastrin" *Biochemistry*, 15, 2455 (1976)
- [55] A. KALK and H.J.C. BERENDSEN, "Proton Magnetic Relaxation and Spin Diffusion in Proteins", *J. Magn. Res.*, 24, 343 (1976)
- [56] D.J. WILBUR, R.S. NORTON, A.O. CLOUSE, R. ADDLEMAN and A. ALLERHAND, "Determination of Rotational Correlation Times of Proteins in Solution from Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Measurements. Effect of Magnetic Field Strength and Anisotropic Rotation", *J. Am. Chem. Soc.*, 98 8250 (1976)
- [57] R.S. NORTON, A.O. CLOUSE, R. ADDLEMAN and A. ALLERHAND, "Studies of Proteins in Solution by Natural-Abundance Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance. Spectral Resolution and Relaxation Behavior at High Magnetic Field Strengths" *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 79 (1977)
- [58] C. CHACHATY, Z. WOLKOWSKI, F. PIRIOU et G. LUKACS, "Effets de substituants sur la Relaxation Spin-Réseau du  $^{13}\text{C}$  dans les chaînes aliphatiques. Application aux Prostaglandines", *J. Chim. Phys.*, 71, 487 (1974)
- [59] C. CHACHATY, T. YOKONO, S. TRAN-DINH and W. GUSCHLBAUER, "Oligonucleotide Conformations. (5) NMR and Relaxation Studies on GpU and UpG at Neutral pH", *Biophys. Chem.*, 6, 151 (1977)
- [60] M. MORANGE, A. KOLB, H. BUC, C. CHACHATY and G. LANGLET, "Conformations of Purine Ribosyl 5'-Nucleotides Bound to Glucogen Phosphorylase b. A Proton  $T_2$  Relaxation Time Investigation", *Eur. J. Biochem.*, 74, 99 (1977)
- [61] N.A. PLATE and V.P. SHIBAYEV, "Structure and Physical Properties of "Comb-Like" Polymers", *Vysokomol. Soyed.*, A13, 410 (1971) ; "Comb-like" Polymers. Structure and Properties", *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.*, 8, 117 (1974)
- [62] R.M. FUOSS and U.P. STRAUSS, "Polyelectrolytes. I. Poly-4-vinylpyridinium Chloride and Poly-4-vinyl-N-n-butylpyridinium Bromide", *J. Polym. Sci.*, 3, 246 (1948)

- [63] U.P. STRAUSS and E.G. JACKSON, "Polysoaps I. Viscosity and Solubilization Studies on an n-Dodecyl Bromide Compound of Poly-2-Vinylpyridine", J. Polym. Sci., 6, 649 (1951)
- [64] E.G. JACKSON and U.P. STRAUSS, "Polysoaps. II. Effect of Added Hydrocarbon on Reduced Viscosity of an n-Dodecyl Bromide Addition Compound of Poly-2-Vinylpyridine", J. Polym. Sci. 7, 473 (1951)
- [65] U.P. STRAUSS and N.L. GERSHFELD, "The Transition from Typical Polyelectrolyte to Polysoap. I. Viscosity and Solubilization Studies on Copolymers of 4-Vinylethylpyridinium Bromide and 4-Vinyldodecylpyridinium Bromide", J. Phys. Chem., 58, 747 (1954)
- [66] U.P. STRAUSS, N.L. GERSHFELD and E.H. CROOK, "Part II. Viscosity Studies of Poly-4-Vinylpyridine Derivatives in Aqueous KBr Solutions", Ibid, 60, 577 (1956)
- [67] T. NAKAGAWA and H. INOUE, "A Statistical Theory on the Solution State of Polysoap.", Kolloid Z.u.Z. Polymere, 195, 93 (1964)
- [68] H. INOUE, "Polysoap Derived from Poly-2-Vinylpyridine. I Molecular Dimensions in Aqueous Potassium Bromides Solutions", Kolloid Z.u.Z. Polymere, 195, 102, (1964) ; "II. Solubilization of Hydrocarbons and Long Chain Alcohol", ibid, 196, 1, (1964)
- [69] D.O. JORDAN and T. KURUCSEV, "Hydrodynamic Properties of Polyelectrolytes. VI. Viscosity Studies on Dilute Solutions of Poly-4-Vinylpyridinium Chloride", Polymer, 1, 193 (1960) ; "Viscosity and Streaming Birefringence Studies on Dilute Solutions of Poly-4-Vinyl-Pyridinium Chloride", ibid, 1, 202 (1960)
- [70] P. GROSJUS, "Synthèse, caractérisation et étude structurale de polymères amphipathiques comportant des motifs à noyau pyridinique", Thèse d'Etat, Strasbourg (1970)
- [71] K. LONGLEY, "Polymeric Cationic Surfactants", in Cationic Surfactants, Surfactants Sciences Series, Vol. 4, Ed. by E. JUNGERMANN, M. DECKER New York (1970), Chapter 5
- [72] V.V. ROGANOV, YE.A. BEKTUROV and Z. Kh. BEKAUOVA, "The Viscosity and Sedimentation of Poly 2-Methyl 5-Vinyl-Ethylpyridium Bromide in Water-Salt and Water-Alcohol Mixtures", Vysokomol. Soyed., A15, 1539 (1973)
- [73] J. SELB and Y. GALLOT, "Micelle Formation in Polystyrene-Poly (vinyl N-alkylpyridinium bromide) Block Copolymer Solutions in Methanol-Water Mixtures", J. Polym. Sci. Polym. Lett., 13, 615 (1975)

- [74] M. TRICOT, C. HOUSIER and V. DESREUX, "Electro-Optical Studies on Synthetic Polyelectrolytes. I. Ultraviolet Electric Dichroism of Poly-N-Alkylvinylpyridinium Bromides in Aqueous Solutions"., *Biophys. Chem.*, 3, 291 (1975); II. "Electric Birefringence of Poly-N-Butyl-4-Vinylpyridinium Salts in Aqueous Solutions", *Europ. Polym. J.*, 12, 575 (1976)
- [75] M. TRICOT, F. DEBEAUVAIS, C. HOUSIER and V. DESREUX, "Propriétés dynamo-optiques du bromure de Poly-N-Butyl-4-Vinylpyridinium dans différents solvants", *Europ. Polym. J.*, 11, 589 (1975)
- [76] V.V. KORSHAK, L.B. ZUBAKOVA, I.A. PLAKUNOVA, O.B. KHACHATURYAN and L. Ya. NIKIFOROVA, "Electric Conductivity of Monomer and Polymer Salts of 2-Methyl-5-Vinylpyridine in H<sub>2</sub>O", *Vysokomol. Soyed.*, A14, 331 (1972)
- [77] K. NAKATANI, T. SAKATA and H. TSUBOMURA, "Electronic Spectra and Electric Properties of Poly (1-methyl-4-vinylpyridinium) - TCNQ Salt", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 48, 657 (1975)
- [78] M. PETIT et M. JOZEFOWICZ, "Conductivité électrique à l'état solide des sels de polyvinyl-4-pyridinium", *J. Chim. Phys.*, 73, 186 (1976)
- [79] Voir par exemple : DESOTO INC., Brevet 2.026054 (69.42.330) et YEDA RESEARCH and DEVELOPMENT, Brevet 2.059.418 (70.316.06).
- [80] A.B. ZEZIN, V.V. LUTSENKO, V.B. ROGACHEVA, O.A. ALEKSINA, R.I. KALYUZHNYAYA, V.A. KABANOV and V.A. KARGIN, "Cooperative Interaction of Synthetic Polyelectrolytes in Aqueous Solutions", *Vysokomol. Soyed.*, A14, 772 (1972)
- [81] V.D. KOPYLOVA, V.B. KARGMAN, K.M. SALDADZE, A.I. KOKORIN and L.N. SUVOROVA, "Coordinating Properties of Cross-Linked Polybases of the Vinylpyridine Series", *Vysokomol. Soyed.*, A15, 732 (1973)
- [82] NISHIKAWA H. and E. TSUCHIDA, "Complexation and Form of Poly(Vinylpyridine) Derivatives with Copper (II) in Aqueous Solutions", *J. Phys. Chem.*, 79, 2072 (1975)
- [83] H. NISHIDE, J. DEGUCHI and E. TSUCHIDA, "Complex Formation of Crosslinked Poly(4-Vinylpyridine) Resins With Copper (II).", *Bull. Chem. Soc. Japan*, 49, 3498 (1976)
- [84] Yu. E. KIRSH, S.K. PLUZHNOV, T.S. SHOMINA, V.A. KABANOV, and V.A. KARGIN, "Synthetic Polymer Analogues of Enzymes Characterized by Esterase Activity", *Vysokomol. Soyed.*, A12, 186 (1970)
- [85] N.A. VENGEROVA, N.N. LUKASHINA, Yu. E. KIRSH and V.A. KABANOV, "Complexes of Cu (II) with Polymers Based on Poly-4-Vinylpyridine as Catalysts for the Oxidation of Ascorbic Acid", *Visokomol. Soyed.*, A15, 773 (1973)

- [86] E. TSUCHIDA, H. NISHIDE and T. NISHIYAMA, "Kinetic Discussion on the Catalysis of Copper-Partially-Quaternized Poly(Vinylpyridine) Complexes" , J. Polym. Sci. : Symposium 47, 35 (1974)
- [87] Yu. E. KIRSH, A.A. RAHNANSKAYA, G.M. LUKOVKIN and V.A. KABANOV, "Comparison of Properties of an Oxime-Bound Partially Quaternized Poly-4-Vinylpyridine and a Monomer Analogous Oxime", Europ. Polym. J., 10, 393 (1974)
- [88] S.G. STARODUBTSEV, Yu. E. KIRSH and V.A. KABANOV, "Solvation Effects and Reactivity of Free Pyridine Residues in Macromolecules of P4VP Derivatives" , Europ. Polym.J., 10, 739 (1974)
- [89] N. ISE, T. OKUBO, H. KITANO and S. KUNUGI, "Syntheses of Novel Catalytic Polyelectrolytes from Poly (N-(2,4-dinitrophenyl)-4-vinylpyridinium chloride) and Amines or Amino Acids and Their Rate-Enhancing Effects in Ester Hydrolyses", J. Am. Chem. Soc., 97, 2882 (1975)
- [90] Yu. E. KIRSH, T.A. LEBEDEVA and V.A. KABANOV, "The Enzyme-Like Behavior of a 4-Vinylpyridine-Acroleinoxime Copolymer Toward Activated Esters", J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 13, 207 (1975)
- [91] S.G. STARODUBTSEV, Yu. E. KIRSH and V.A. KABANOV, "Characteristics of the Kinetic Behavior of the Mercaptan Group in the Alkylated Copolymer of 4-Vinylpyridine with Vinylthiol", Dokl. Akad. Nauk SSSR, 227, 156 (1976)
- [92] E. TSUCHIDA, K. HONDA and H. SATA, "Formation and Decomposition of the Oxygen Complex of Ferroprotoporphyrin Bound to the Water-Soluble Polymer Ligand in Aqueous Solutions", J. Am. Chem. Soc., 15, 352 (1976)
- [93] P.F. HOLT, H. LINDSAY and E.G. BECK, "Some Derivatives of Polyvinylpyridine-1-Oxides and their Effect on the Cytotoxicity of Quartz in Macrophage Cultures", Brit. J. Pharm., 38, 192 (1970)
- [94] V.A. KROPACHEV, "Polymerization of Heterocycles Related to Biomedical Polymers", Pure Appl. Chem., 48, 355 (1976)
- [95] A.I. KOKORIN, Yu. E. KIRSH, K.I. ZAMARAEV and V.A. KABANOV, "Investigation of the Molecular Motion in Poly-4-Vinylpyridines in Systems with Various Different Solubilizing Capabilities Using the Paramagnetic Label Technique", Dokl. Akad. Nauk SSSR, 208, 1391 (1973)
- [96] A. ABRAGAM, "Les principes du magnétisme nucléaire", Presses Universitaires de France (1961)
- [97] A. CARRINGTON and A. Mc LACHLAN, " Introduction to Magnetic Resonance", Harper and Row, London (1967)
- [98] T.C. FARRAR and E.D. BECKER, "Pulse and Fourier Transform NMR", Academic Press, London (1971)

- [99] D. SHAW, "Fourier Transform NMR Spectroscopy", Elsevier, Oxford (1976)
- [100] N. BLOEMBERGEN, E.M. PURCELL and R.V. POUND, "Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption", Phys. Rev., 73, 679 (1948)
- [101] D.E. WOESSNER, "Nuclear Spin Relaxation in Ellipsoïds Undergoing Rotational Brownian Motion", J. Chem. Phys., 37, 647 (1962)
- [102] D.E. WOESSNER, "Spin Relaxation in a Two-Proton System Undergoing Anisotropic Reorientation", J. Chem. Phys., 36, 1 (1962)
- [103] D.E. WOESSNER, "Nuclear Magnetic Dipole-Dipole Relaxation in Molecules with Internal Motion", J. Chem. Phys., 42, 1855 (1965)
- [104] D.E. WOESSNER, B.S. SNOWDEN, Jr., and G.H. MEYER, "Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Axially Symmetric Ellipsoïds with Internal Motion", J. Chem. Phys., 50, 719 (1969)
- [105] D. DODDRELL, V. GLUSKO and A. ALLERHAND, "Theory of Nuclear Overhauser Enhancement and <sup>13</sup>C-H Dipolar Relaxation in Proton-Decoupled Carbon-13 NMR Spectra of Macromolecules", J. Chem. Phys., 56, 3683 (1972)
- [106] D. GHESQUIERE, BUUBAN and CHACHATY, "Proton and Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Studies of the Conformation and Dynamical Behavior of Poly(4-Vinylpyridine) in Methanol Solution", Macromolecules, 10, 743 (1977)
- [107] A. TSUTSUMI, "Magnetic Relaxation of Spin System Undergoing Multiple Internal Rotations Among Unequivalent Sites", En cours de rédaction
- [108] T.M. CONNOR, "Distributions of Correlation Times and their Effect on the Comparison of Molecular Motion Derived from Nuclear Spin-Lattice and Dielectric Relaxation", Trans. Farad. Soc., 60, 1574 (1964)
- [109] R. LENK, "Etude des polymères solides par résonance magnétique", Rapport CEA-R-3651 (1969)
- [110] B. VALEUR, J.P. JARRY, F. GENY and L. MONNERIE, "Dynamics of Macromolecular Chains. I. Theory of Motions on a Tetrahedral Lattice", J. Polym. Sci. Polym. Phys., 13, 667 (1975) ;  
"Long-Time Orientation Relaxation for an Internal Bond of a Chain", J. Polym. Sci. Polym. Phys., 13, 2251 (1975)
- [111] B. VALEUR, L. MONNERIE and J.P. JARRY, "II. Orientation Relaxation Generated by Elementary Three-Bond Motions and Notion of an Independant Kinetic Segment", J. Polym. Sci., Polym. Phys., 13, 675 (1975)

- [112] F. GENY, "Etude des conformations et des relations entre les propriétés dynamiques et conformationnelles des polymères par la simulation du mouvement brownien", Thèse d'Etat, Paris (1977)
- [113] A.A. JONES and W.H. STOCKMAYER, "Models for Spin Relaxation in Dilute Solutions of Randomly Coiled Polymers", J. Polym. Sci. Polym. Phys., 15, 847 (1977)
- [114] B.I. HUNT and J.G. POWLES, "Nuclear Spin Relaxation and a Model for Molecular Reorientation in Supercooled Liquids and Glasses", Proc. Phys. Soc., 88, 513 (1966)
- [115] D. WALLACH, "Effect of Internal Rotation on Angular Correlation Functions", J. Chem. Phys., 47, 5258 (1967)
- [116] Y.K. LEVINE, P. PARTINGTON and G.C.K. ROBERTS, "Calculation of Dipolar Nuclear Magnetic Relaxation Times in Molecules with Multiple Internal Rotations. I. Isotropic Overall Motion of the Molecules", Mol. Phys., 25, 497 (1973)
- [117] Y.K. LEVINE, N.J.M. BIRDSALL, A.G. LEE, J.C. METCALFE, P. PARTINGTON, and G.C.K. ROBERTS, " II. Theoretical Results for Anisotropic Overall Motion of the Molecule, and Comparison with  $^{13}\text{C}$  Relaxation Times in n-Alkanes and n-Alkyl Bromides", J. Chem. Phys., 60, 2890, (1974) ; "  $^{13}\text{C}$  Nuclear Magnetic Relaxation Times and Models for Chain Motion in Lecithin Vesicles", FEBS Lett., 23, 203, (1972)
- [118] R.E. LONDON and J. AVITABILE, " $^{13}\text{C}$ -[H] Nuclear Overhauser Enhancement and  $^{13}\text{C}$  Spin Lattice Relaxation in Molecules Undergoing Multiple Internal Rotations", J. Chem. Phys., 65, 2443 (1976)
- [119] D. GHESQUIERE, C. CHACHATY, BUUBAN et C. LOUCHEUX, "Relaxation de  $^1\text{H}$  et de  $^{13}\text{C}$  dans les polyvinyl-4-pyridines quaternisées", Makromol. Chem., 177, 1601 (1976)
- [120] D. GHESQUIERE and C. CHACHATY, "Proton and Carbon -13 Spin-Lattice Relaxation Times Investigation of the Segmental Motion of Poly (4-vinylpyridinium bromide) in Methanol Solution", Macromolecules, 11, 246 (1978)
- [121] T. YASUKAWA and C. CHACHATY, "Steric Effects on the Dynamical Behaviour and  $^{13}\text{C}$  Nuclear Spin Relaxation in Flexible Chain Molecules", Chem. Phys. Lett., 43, 565 (1976) ; "Carbon-13 Nuclear Spin Relaxation Induced by the Electron Spin Delocalized Through Sigma Bonds in n-Hexylamine Coordinated to  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ "., ibid, 51, 311 (1977)
- [122] T. YASUKAWA, D. GHESQUIERE and C. CHACHATY, "Monte Carlo Study of  $^{13}\text{C}$  Nuclear Spin-Lattice Relaxation in Aliphatic Chains Bound to a Macromolecule", Chem. Phys. Lett., 45, 279 (1977)

- [123] P.J. FLORY, "Statistical Mechanics of Chain Molecules", Interscience Publishers, New York (1969), Chap. III.
- [124] D.R. BRILLINGER, "Time Series Data Analysis and Theory". HOLT, RINEHART and WINSTON, London (1975), Chap. 5
- [125] A.G. LEE, "Functional Properties of Biological Membranes : A Physical-Chemical Approach", Prog. Biophys. Molec. Biol. 29, 3 (1975)
- [126] R.E. LONDON and J. AVITABILE, "Calculation of  $^{13}\text{C}$  Relaxation Times and Nuclear Overhauser Enhancements in a Hydrocarbon Chain Undergoing Gauche-Trans Isomerism", J. Am. Chem. Soc., 99, 7765 (1977)
- [127] J.P. QUAEGBEUR, T. YASUKAWA and C. CHACHATY, "Relaxation  $^{13}\text{C}$  et déplacements de contact  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{N}$  dans les complexes paramagnétiques alkylamines - Ni II". En cours de rédaction.
- [128] G.N. LAMAR, W. DeW. HORROCKS and R.H. HOLM "The NMR of Paramagnetic Molecules", Academic Press (1973)
- [129] R.A. DEWK, "Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry", Clarendon Press, Oxford (1973).
- [130] J.C. RONFARD-HARET and C. CHACHATY, "Spin Density Distribution and  $^{13}\text{C}$  relaxation in Pyridine-N-Oxides-Nickel Acetylacetonate Complexes", Chem. Phys., 18, 345 (1976)
- [131] C. CHACHATY, A. FORCHIONI et J.C. RONFARD-HARET, "Couplage Hyperfin et Relaxation du Carbon-13 dans les Complexes alkyanilines-Ni II", Mol. phys., 31, 325 (1976)
- [132] J.C. RONFARD-HARET, "Etude par résonance magnétique et relaxation du carbone-13 de quelques complexes de coordination paramagnétiques", Thèse d'état, Lille (1977)
- [133] J.C. RONFARD-HARET and CHACHATY, "NMR and Relaxation Study of the Complexation of the Ni II Cation in Pyridine-N-Oxide-Water Solutions", J. Phys. Chem. (sous presse).
- [134] P.F. HOLT, "Poly(vinylpyridine oxides) in Pneumoconiosis Research", Brit. J. Industr. Med., 28, 72 (1971)
- [135] H. ANTWEILER und H.W. SCHLIPKÖTER, "Zur Frage einer Histamin-Freisetzung durch Polyvinylpyridine-N-Oxid-Injektion beim Menschen", Arbeitsmed. Sozialmed. Präventivmed., 10, 237 (1973)

- [136] N. BLOEMBERGEN, "Comments on Proton Relaxation Times in Paramagnetic Solutions", J. Chem. Phys., 27, 595 (1957)
- [137] H.M. Mc CONNELL and D.B. CHESNUT, "Theory of Isotropic Hyperfine Interactions in  $\pi$ -Electron Radicals", J. Chem. Phys., 4, 107 (1958)
- [138] H.M. Mc CONNELL, "Indirect Hyperfine Interactions in the Paramagnetic Resonance Spectra of Aromatic Free Radical", J. Chem. Phys., 24, 764 (1956)
- [139] M. KARPLUS and G.K. FRAENKEL, "Theoretical Interpretation of Carbon-13 Hyperfine Interactions in Electron Spin Resonance Spectra", J. Chem. Phys., 35, 1312 (1961)
- [140] R.Z. SAGDEEV, Yu N. MOLIN, E.V. DVORNIKOV, V.A. GRIGOREV and T.A. LUZINA, "Hyperfine Splitting with  $C^{13}$  Nuclei in Paramagnetic Complex Compounds", Zh. Strukt. Khim., 12, 245 (1971)
- [141] C. HELLER and H.M. Mc CONNELL, "Radiation Damage in Organic Crystals. II. Electron Spin Resonance of  $(CO_2H)CH_2CH(CO_2H)$  in  $\beta$ -Succinic Acid.", J. Chem. Phys., 32, 1535 (1960)
- [142] Y. ELLINGER, R. SUBRA, B. LEVY, P. MILLIE and G. BERTHIER, "Ab initio Study of the Electronic Structure and Hyperfine Coupling Properties in Simple Hydrocarbon Radicals. II. Short-Range and Long-Range Interactions in Alkyl Free Radicals", J. Chem. Phys., 62, 10 (1975)
- [143] P.J. KRUSIC, P. MEAKIN and J.P. JESSON, "Electron Spin Resonance Studies of Conformations and Hindered Internal Rotation in Transient Free Radicals", J. Chem. Phys., 75, 3438 (1971)
- [144] D.H. WHIFFEN, "The  $>CH_2$  Hyperfine Coupling in Cyclohexadienyl", Mol. Phys., 6, 223 (1963)
- [145] D. GHESQUIERE and C. CHACHATY, "Study of Molecular Motions and  $^{14}N$  Quadrupolar Coupling in 1,3- and 1,4-Diethylpyridinium Bromides Using  $^{13}C$  and  $^{14}N$  Relaxation Times Measurements", Org. Magn. Res., 9, 392 (1977)
- [146] A.E. TONELLI, "Phenyl Group Rotation in Polystyrene", Macromolecules, 6, 682 (1973)
- [147] V.P. PANOV, V.V. GUSEV and V.P. YEVDKOV, "Calculation of Regular Macromolecular Conformations of Isotactic Vinyl Polymers with Aromatic Chains of Poly-2-Vinylpyridine, Poly-4-Vinylpyridine and Polystyrene", Vysokomol. Soyed., A16, 2107 (1974)



- [148] V.P. PANOV, V.V. GUSEV, V.I. DUBROVIN and V.P. YEVDKOV, "Analysis of the Regular Conformations of the Macromolecules of Syndiotactic Vinyl Polymers with Aromatic Pendants", Vysokomol. Soyed, A16, 2544 (1974) ; "Irregular Conformations of Poly-4-Vinylpyridine", *ibid*, A17, 1782 (1975) ; "Calculation of Regular Conformations of Iso-and Syndiotactic Poly-4-Vinylpyridinium Chloride", *ibid*, A18, 196 (1976)
- [149] G.C. LEVY, M.P. CORDES, J.S. LEWIS and D.E. AXELSON, "Multiple Frequency (Field) Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Studies. Probe to Cooperativity of Complex Molecular Motions", J. Am. Chem. Soc., 99, 5492 (1977)
- [150] F. LAUPRETRE, C. NOËL and L. MONNERIE, "Dynamics of Macromolecular Chains. VI - Carbon-13 and Proton Nuclear Magnetic Relaxation of Polystyrene in solution", J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 15, 2127 (1977) ; VII - Nuclear Magnetic Relaxation of Monosubstituted Polystyrenes in Solution", *ibid*, 15, 2143 (1977)

