



HAL
open science

Etude structurale et dynamique en solution de molécules contenant le groupe CO ou COOH de complexes métalliques par relaxation magnétique nucléaire

Delphine Champmartin

► To cite this version:

Delphine Champmartin. Etude structurale et dynamique en solution de molécules contenant le groupe CO ou COOH de complexes métalliques par relaxation magnétique nucléaire. Chimie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1997. Français. NNT : 1997NAN10182 . tel-01747546

HAL Id: tel-01747546

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747546>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



FACULTÉ DES SCIENCES

U.F.R. : Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés (S.T.M.P.)

G.F.D. : Chimie et physico-chimie moléculaires et théoriques



THESE

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en chimie et physico-chimie moléculaires

par **Delphine CHAMPMARTIN**

**Etude structurale et dynamique en solution de molécules contenant
le groupe CO ou COOH et de complexes métalliques
par relaxation magnétique nucléaire.**

soutenue publiquement le 6 octobre 1997

Membres du jury :

- Président : J.J. Delpuech, Professeur à l'Université Henri Poincaré, Nancy I
- Rapporteurs : P. Granger, Professeur à l'Université Louis Pasteur, Strasbourg
G. Serratrice, Professeur à l'Université Joseph Fourier, Grenoble
- Examineurs : P. Rubini, Professeur à l'Université Henri Poincaré, Nancy I (directeur de thèse)
B. Henry, Maître de Conférences à l'Université Henri Poincaré, Nancy I



AVANT-PROPOS

Je remercie Monsieur P. Rubini, Professeur à l'Université Henri Poincaré d'avoir dirigé mon travail de recherche tout au long de cette thèse. Que soit remercié également Monsieur B. Henry, pour l'aide qu'il m'a apportée au cours des études réalisées. Tous deux ont su me guider, me faire profiter de leur expérience et de leurs compétences, dans le domaine de la recherche comme dans celui de l'enseignement. Ce travail a été réalisé au laboratoire de Chimie Physique Organique (LESOC, URA 406, directeur : C. Tondre).

Je remercie Monsieur J.J. Delpuech, Professeur à l'Université Henri Poincaré, d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je suis reconnaissante à Monsieur P. Granger, Professeur à l'Université Louis Pasteur de Strasbourg, ainsi qu'à Monsieur G. Serratrice, Professeur à l'Université Joseph Fourier de Grenoble, d'avoir accepté d'être les juges et rapporteurs de ce travail de thèse.

Je tiens également à remercier les membres du Service Commun de RMN de l'Université Henri Poincaré, pour avoir bénéficié d'un accès privilégié aux différents spectromètres.

Il serait bien trop long de citer toutes les personnes que j'ai chaque jour côtoyées aux Laboratoires de Chimie Physique Organique et de Méthodologie RMN. Que toutes soient remerciées pour leur sympathie et leur gentillesse.

Un merci particulier à Madame E. Eppiger, Messieurs P. Tékély, B. Diter, A. Retournard, D. Rinaldi, X. Assfeld, C. Selve, E. Mischler, et S. Giroux.

Ecouter m'amène à découvrir l'existence de la vérité au-delà du voile.

SOMMAIRE

Introduction	4
I. Relaxation RMN dans les systèmes diamagnétiques ; application à l'étude des interactions en solution, principalement à la complexation	8
I.1. Introduction	8
I.2. RMN et relaxation	8
I.2.1. Généralités	9
I.2.2. Mécanismes de relaxation longitudinale	14
I.2.2.1. Mécanisme dipolaire	16
I.2.2.2. Mécanisme dû à l'anisotropie du tenseur d'écran	17
I.2.2.3. Mécanisme de relaxation quadripolaire	17
I.2.2.4. Mécanisme de relaxation scalaire	18
I.2.2.5. Mécanisme de spin-rotation	18
I.2.2.6. Mécanisme de relaxation paramagnétique	18
I.2.3. Démarche expérimentale	19
I.2.3.1. Détermination de la constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17	19
I.2.3.2. Détermination du terme d'anisotropie du tenseur d'écran des noyaux ^{13}C des groupes carbonyles	23
I.2.3.2.1. RMN à l'état solide	23
I.2.3.2.2. Relaxation RMN en solution	24
I.3. Résultats et discussions	27
I.3.1. Pentan-2,4-dione et complexes formés à partir de l'anion pentan-2,4-dionate	27
I.3.1.1. Pentan-2,4-dione	28
I.3.1.1.1. Anisotropie du tenseur d'écran de l'acétylacétone en solution	29
I.3.1.1.2. constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17	37
I.3.1.2. Complexes $\text{M}(\text{acac})_n$	40
I.3.1.2.1. résultats	40
I.3.1.2.2. Complexes de Zr(IV) et Al(III)	44
I.3.1.2.2.1. Détermination de $\Delta\sigma'$ et χ'	44
I.3.1.2.2.2. Contribution dipolaire à la vitesse de relaxation	48
I.3.1.2.2.3. Calculs théoriques	48

I.3.1.2.3. Spectres RMN ^{13}C haute résolution avec Mg(II), Al(III) et Zr(IV)	49
I.3.2. Molécules carbonylées comportant le groupe CO	56
I.3.2.1. Amides	58
I.3.2.1.1. Formanilide	58
I.3.2.1.2. Acétanilide	63
I.3.2.1.3. Benzamide	69
I.3.2.2. Molécules renfermant le groupe COOH	77
I.3.2.2.1. Glycine	77
I.3.2.2.2. Acide benzoïque et benzoate de sodium	92
I.3.2.2.2.1. Résultats expérimentaux	93
I.3.2.2.2.2. Calculs théoriques	99
I.3.2.2.2.3. Contributions à la vitesse de relaxation longitudinale	102
I.3.2.2.3. EDTA et complexe avec Mg (II)	105
I.3.3. Vérification des conditions de rétrécissement extrême	114
II. Relaxation appliquée à des systèmes paramagnétiques	116
II.1. Introduction	116
II.2. Théorie	118
II.2.1. Cas d'un noyau de nombre de spin $I = 1/2$ couplé à un électron	118
II.2.1.1. Interaction dipolaire	118
II.2.1.2. Interaction scalaire	120
II.2.2. Application à des systèmes paramagnétiques	121
II.2.3. Echange moléculaire	123
II.2.4. Exploitation des données expérimentales	126
II.2.4.1. Détermination d'une valeur initiale de A	127
II.2.4.2. Détermination des valeurs initiales de τ_M , $\Delta\omega_M$ et T_{2M}	127
II.2.4.3. Détermination de la valeur initiale de T_{1M}	128
II.2.4.4. Détermination de la valeur initiale de τ_R	129
II.2.4.5. Détermination de la valeur initiale de T_{1e}	132
II.2.4.6. Procédure d'ajustement	134
II.3. Résultats expérimentaux	134

II.3.1. Mesure des temps de relaxation longitudinale et transversale ; calcul des vitesses de relaxation réduites	135
II.3.2. Mesure des déplacements chimiques ; calcul des déplacements de contact réduits	136
II.4 Discussion	137
II.4.1. Système cuivre-histamine	137
II.4.2. Système cuivre-glycylhistamine	149
II.4.3. Système cuivre-histidine	157
II.4.4. Vérification des hypothèses	170
Conclusion	173
Références bibliographiques	177
Annexes	183

Introduction

Ce travail s'inscrit dans le prolongement d'études menées dans notre laboratoire, concernant les problèmes de complexation de cations métalliques.

Les propriétés complexantes d'un grand nombre de molécules phosphorylées ont été étudiées. Il s'agit de composés du type trialkylphosphates $O=P(OR)_3$, trialkylphosphonates $O=P(OR)_2R$, phosphites $O=P(OR)_2H$, mono ou diphosphoramides $O=P(NR_2)_3$ ou $(NR_2)_2P(O)NRP(O)(NR_2)_2$, oxyde de triphénylphosphine (ou TPPO) $O=P(C_6H_5)_3$. Bon nombre de complexes formés à partir de ces ligands et de cations de différentes valences ont fait l'objet d'études structurales et de cinétique d'échange, par RMN. Certains de ces ligands ont été étudiés en vue de l'extraction de cations.

Les études RMN qui ont été menées dans ce cadre ont permis l'obtention de renseignements structuraux et dynamiques grâce à la mesure :

- d'aires de signaux dus aux molécules libres et liées (détermination du nombre de coordination du cation métallique dans les complexes) ;
- de la constante de couplage ou du déplacement chimiques des pics ;
- de la vitesse d'échange des molécules de ligands.

Les différents travaux ont montré que les molécules possédant un ou plusieurs groupements phosphorylés étaient de bons complexants vis-à-vis des cations métalliques ^(1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10).

Les interactions cation-ligand dans les complexes phosphorylés ont été beaucoup étudiés, mais la complexation des cations à couche d vide ou totalement remplie (Al^{3+} , Mg^{2+} , Be^{2+} ...) est difficile à décrire, par manque de modèle adéquat. Elles sont en général considérées comme étant de nature purement électrostatique ⁽¹¹⁾.

Pour avérer ce fait, des complexes formés à partir de TPPO et de cations diamagnétiques ⁽¹¹⁾ ont été étudiés. Des paramètres sensibles à la distribution électronique au niveau de la liaison phosphoryle ont été déterminés à partir de mesures de relaxation RMN. Il s'agit de **la constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17 (χ)**, laquelle est fonction des gradients de champ électrique autour de ce noyau, ainsi que du **terme d'anisotropie du tenseur d'écran des noyaux ^{31}P de la liaison phosphoryle ($\Delta\sigma$)**, ce dernier paramètre rendant compte des variations de distribution électronique autour du noyau de phosphore. En

menant des comparaisons avec la même méthode concernant le ligand seul, il est alors possible de suivre l'évolution de la densité électronique autour des atomes d'oxygène et de phosphore quand on passe de la molécule libre à la molécule complexée.

Les renseignements structuraux ainsi que le terme $\Delta\sigma$ sont généralement déterminés sur des complexes à l'état solide. La méthode de relaxation RMN développée dans ce travail, qui consiste en des mesures de temps de relaxation à fréquence variable, permet d'obtenir ces renseignements sur les composés **en solution**.

Les résultats obtenus sur les composés phosphorylés ont montré que la complexation influait sur l'environnement électronique de l'oxygène - la rétrodonation de l'oxygène vers le phosphore dans la liaison phosphoryle étant moins prononcée dans les complexes que dans le ligand libre - et l'hypothèse d'interactions de type purement électrostatique pour la liaison cation-coordinat a été confirmée.

Nous avons souhaité étendre cette étude au cas de molécules possédant un ou plusieurs groupes CO. Un grand nombre de ces molécules sont en effet de bons ligands et sont utilisées dans beaucoup de domaines, notamment pour l'extraction liquide-liquide.

Notre choix s'est porté dans un premier temps sur la pentan-2,4-dione ou acétylacétone et sur quatre complexes formés à partir de l'anion pentan-2,4-dionate (acétylacétonate). Les β -dicétones et dicétonates sont des ligands qui ont été très étudiés ⁽¹²⁾ et leurs applications sont nombreuses et variées.

Une meilleure connaissance du mode d'interaction de ces espèces avec les ions peut être obtenue par détermination de la constante de couplage quadripolaire des noyaux d'oxygène-17 (χ) ainsi que du terme d'anisotropie du tenseur d'écran des atomes de carbone directement liés aux oxygènes ($\Delta\sigma$), lesquels sont accessibles en solution par RMN. Ces molécules interagissent par l'oxygène, et il est alors intéressant de voir comment l'environnement électronique de cet atome et celui du carbone qui lui est lié sont perturbés par la complexation, et mieux comprendre la nature de l'interaction ion-ligand.

Dans certains cas, le terme $\Delta\sigma$ peut être également déterminé par RMN à l'état solide, et les valeurs alors obtenues peuvent être comparées à celles issues de l'étude en solution.

Des calculs théoriques ont également été conduits sur l'acétylacétone et le complexe $\text{Al}(\text{acac})_3$, de façon à estimer une valeur de χ et de la confronter à la valeur expérimentale obtenue en solution.

Il nous a paru également digne d'intérêt de voir comment $\Delta\sigma$ et χ pour le groupe CO pouvait évoluer quand :

- un groupe carboxylique devenait ionisé (influence du pH pour les acides carboxyliques) ;
- le mode d'interaction entre les molécules et le solvant changeait (acide benzoïque : passage de dimères à des monomères selon le solvant) ;
- ce groupe entrait en interaction avec un cation (EDTA et son complexe avec $\text{Mg}(\text{II})$).

Nous avons donc poursuivi notre étude en considérant une série de petites molécules contenant un ou plusieurs groupes carbonyle : amide, aldéhyde, acide carboxylique et carboxylate, aminoacide, EDTA seul et complexé.

Dans chaque cas, une analyse des mécanismes de relaxation a également été conduite.

Pour la suite de notre travail, nous avons choisi d'étudier la coordination du groupement carbonyle à un cation d'un métal de transition, le cuivre (II), pour lequel on peut envisager une interaction cation-ligand autre qu'électrostatique. Le choix de systèmes pouvant conduire à des résultats exploitables n'est cependant pas facile car le cuivre (II) est paramagnétique. Si la coordination est forte et les complexes cinétiquement très stable (cas de $\text{Cu}(\text{acac})_2$), l'interaction paramagnétique conduit à des déplacements et des élargissements de raies considérables, empêchant toute étude. De plus, on doit se restreindre à des systèmes où on est en présence d'un seul type de complexe. Notre choix s'est tourné vers des ligands multipodes, dont les propriétés de complexation sont telles qu'on peut les étudier par RMN : les peptides ou pseudo-peptides. Pour les systèmes qu'ils vont former avec $\text{Cu}(\text{II})$, nous mesurerons, de façon indirecte, les paramètres de relaxation. Nous chercherons pour ces systèmes à savoir quels sont les mécanismes de relaxation qui entrent en jeu, ce que valent les paramètres structuraux et dynamiques, ainsi que les paramètres cinétiques de l'échange intermoléculaire entre ligands libres et liés. Il est évident qu'en présence d'un cation paramagnétique, l'interaction avec le spin électronique masque tous les autres mécanismes de relaxation, notamment celui dû à l'anisotropie de déplacement chimique.

Parmi les pseudo-peptides, ceux possédant un cycle imidazole présentent, par leurs atomes d'azote, des propriétés complexantes. De tels produits ont beaucoup été étudiés au laboratoire, pour leurs capacités à complexer des cations métalliques. Ces molécules jouent, de plus, un rôle majeur dans les organismes vivants : elles offrent un intérêt biologique certain et leurs complexes avec le cuivre constituent de bons modèles pour la compréhension des interactions dans des systèmes réels plus compliqués. Nous verrons plus précisément le cas du système cuivre-histidine, mais au préalable, nous travaillerons avec les ligands suivants : histamine et glycyllhistamine. Le premier ne comporte pas le groupe C=O, mais il est le plus simple des fragments possédant le cycle imidazole que l'on rencontre dans les peptides.

Pour notre manuscrit l'enchaînement suivant a été adopté : nous rappellerons tout d'abord quelques notions de RMN concernant les phénomènes de relaxation, puis la démarche expérimentale pour la détermination de χ et $\Delta\sigma$ sera décrite. Nous verrons quels sont les résultats obtenus pour les différents systèmes diamagnétiques envisagés et quelles sont les discussions qui en ont découlé. De même pour les systèmes paramagnétiques, après les rappels théoriques nécessaires et l'exposé des techniques utilisées en vue des déterminations structurales et dynamiques, les résultats tirés de l'étude RMN seront présentés et discutés. Pour terminer, nous donnerons les conclusions apportées par ce travail et dégagerons les perspectives vers d'autres voies de recherche.

Précisons ici que les études RMN des composés solides ont été réalisées avec l'aide précieuse de Monsieur P. Tékély, et que les calculs théoriques ont été menés à bien grâce à une collaboration avec Messieurs D. Rinaldi et X. Assfeld.

I. Relaxation RMN dans les systèmes diamagnétiques ; application à l'étude des interactions en solution, principalement à la complexation.

I.1. Introduction.

Pour faire suite à une étude de relaxation portant sur des complexes formés à partir de ligands phosphorylés, nous nous sommes intéressés à l'étude, par la même méthode, de molécules complexantes carbonylées.

Afin d'obtenir des renseignements sur l'interaction ion-ligand, nous avons cherché à déterminer le terme d'anisotropie du tenseur d'écran des noyaux C(O) ainsi que la constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17, ces deux paramètres étant sensibles à la distribution électronique autour des noyaux concernés.

En comparant avec les données obtenues de la même façon sur le ligand libre, on peut donc accéder à des informations concernant la perturbation induite par la complexation sur la distribution électronique au niveau de la liaison carbonyle.

Avant de voir quelle est la démarche expérimentale suivie pour la détermination des paramètres RMN, il est nécessaire de revenir sur les phénomènes de relaxation.

I.2. RMN et relaxation.

Dès l'observation des premiers signaux de RMN par Bloch ⁽¹³⁾ et Purcell ⁽¹⁴⁾, les mécanismes de relaxation suscitèrent beaucoup d'intérêt et leur connaissance s'avéra indispensable au développement de la RMN. En 1946, Bloch ⁽¹⁵⁾ établissait ses équations phénoménologiques, suivi par Bloembergen, Purcell et Pound ⁽¹⁶⁾ à qui l'on doit les premières expressions des temps de relaxation. Bon nombre d'études complétèrent par la suite leurs travaux ^(17, 18, 19, 20). Dans les pages à venir, les formules générales de relaxation utiles à la réalisation de ce travail vont être données.

I.2.1. Généralités.

Lorsqu'un noyau de nombre de spin I est soumis à un champ magnétique statique B_0 dirigé selon un axe Oz , il y a interaction entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ du noyau considéré et le champ B_0 . L'énergie de cette interaction est donnée par :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \quad (\text{I-1})$$

La composante suivant l'axe Oz du moment magnétique nucléaire vaut (B_0 dirigé suivant ce même axe Oz) :

$$\mu_z = \gamma \hbar I_z \quad (\text{I-2})$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau et \hbar la constante de Planck divisée par 2π .

L'énergie d'interaction prend alors la forme :

$$E = -\gamma \hbar I_z B_0 \quad (\text{I-3})$$

I_z peut prendre les $(2I+1)$ valeurs comprises entre $-I$ et $+I$. L'interaction Zeeman conduit à l'apparition de $(2I+1)$ niveaux d'énergie, équidistants, lesquels sont séparés par la quantité :

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (\text{I-4})$$

Une transition entre deux niveaux adjacents peut être induite par une radiation dont la fréquence est donnée par la relation de Bohr :

$$\nu_0 = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (\text{exprimée en Hz}) \quad (\text{I-5})$$

ou

$$\omega_0 = \gamma B_0 \text{ (exprimée en rad.s}^{-1}\text{)} \quad (\text{I-6})$$

A l'équilibre thermodynamique, les spins nucléaires sont répartis entre les différents niveaux d'énergie selon une statistique de Maxwell-Boltzmann.

Dans le cas simple d'un noyau de nombre de spin $I=1/2$ (cas du carbone-13) il y a deux niveaux d'énergie, notés α et β , et ayant pour énergie :

$$E_\alpha = -\frac{1}{2}\gamma\hbar B_0$$
$$E_\beta = \frac{1}{2}\gamma\hbar B_0$$
(I-7)

La différence d'énergie entre les deux niveaux α et β vaut donc :

$$\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma\hbar B_0 \quad (\text{I-8})$$

Soient N_α et N_β les populations respectives des niveaux α et β . La distribution de Boltzmann conduit à un rapport entre ces populations donné par :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp\left(\frac{\gamma\hbar B_0}{k_B T}\right) \quad (\text{I-9})$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

A température ordinaire, dans l'expression (I-9), le dénominateur ($k_B T$) de la fonction exponentielle est beaucoup plus grand que son numérateur ($\gamma\hbar B_0$). Aussi, le rapport peut prendre la forme approchée :

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = 1 + \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \quad (\text{I-10})$$

La population totale du système de spins vaut bien évidemment :

$$N = N_{\alpha} + N_{\beta} \quad (\text{I-11})$$

Cela conduit à l'expression de la population respective de chacun des niveaux d'énergie :

$$N_{\alpha} = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \right)$$
$$N_{\beta} = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{\gamma \hbar B_0}{k_B T} \right) \quad (\text{I-12})$$

On remarque que les populations N_{α} et N_{β} ne sont pas égales, le niveau le plus bas étant le plus peuplé.

Lors de la réalisation d'une expérience de spectroscopie, la distribution de Boltzmann va être perturbée ; par absorption, on va promouvoir des spins du niveau inférieur vers le niveau supérieur. Le système de spins va être le siège de deux phénomènes :

- d'un côté l'absorption d'énergie qui se produit tend à minimiser l'écart de population entre les deux niveaux α et β ;
- d'un autre côté, pour maintenir les populations dans le rapport prévu par la statistique de Boltzmann, un retour des spins au niveau de basse énergie va avoir lieu.

Il faut donc, pour qu'une expérience de spectroscopie puisse se poursuivre, que les spins reviennent à l'état de plus basse énergie plus rapidement que l'absorption ne les amène à l'état excité : cela est réalisé grâce aux **phénomènes de relaxation**.

Sous l'effet des mouvements moléculaires et pour diverses raisons qui seront abordées plus avant dans ce chapitre, des champs magnétiques locaux fluctuants vont prendre naissance au niveau des noyaux de l'échantillon. Si l'une des composantes en fréquence de ces champs locaux correspond à la fréquence de Larmor du système, alors la relaxation va se produire.

Dans un ensemble de N noyaux identiques de nombre de spin $I = 1/2$, sous l'influence de B_0 , les spins nucléaires se distribuent selon les deux niveaux α et β . Si ce système est perturbé, il va tendre à revenir à son état d'équilibre initial, à relaxer donc. Le retour à la distribution d'équilibre est décrit par une loi de la forme :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_0 - n}{T_1} \quad (I-13)$$

Dans cette relation, T_1 est une constante de temps caractéristique du noyau considéré. Il s'agit du temps de relaxation longitudinale. Il est lié aux probabilités de transition entre les niveaux d'énergie. n est la différence de population entre les niveaux α et β , et n_0 est la valeur à l'équilibre de n .

La relation (I-13) peut aussi s'écrire en fonction de l'aimantation longitudinale :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1} \quad (I-14)$$

où M_z est l'aimantation longitudinale et M_0 sa valeur d'équilibre.

La description des phénomènes de relaxation en RMN fait intervenir deux temps caractéristiques T_1 et T_2 . Ainsi que nous l'avons déjà dit, c'est Bloch ^(15, 21) qui le premier a établi les équations décrivant l'évolution des composantes de l'aimantation nucléaire en fonction du temps.

Dans un système d'axes tournants, ces équations sont les suivantes :

$$\frac{dM_x}{dt} = (\omega - \omega_0)M_y - \frac{M_x}{T_2}$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -(\omega - \omega_0)M_x - \frac{M_y}{T_2} \quad (\text{I-15})$$

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

avec ω la vitesse angulaire du champ radio-fréquence B_1 , et ω_0 la fréquence de Larmor des noyaux observés (en rad.s^{-1}).

La constante T_1 caractérise comme nous l'avons vu précédemment le retour à l'équilibre de l'aimantation longitudinale, tandis que T_2 caractérise le retour à l'équilibre des composantes transversales de l'aimantation. On l'appelle pour cela temps de relaxation transversale.

Par des mesures en solution de T_1 ou de T_2 , il est possible d'obtenir des informations sur la dynamique moléculaire. Cependant, pour les systèmes diamagnétiques, nous ne nous en tiendrons qu'à des déterminations de temps du relaxation longitudinale.

I.2.2.Mécanismes de relaxation longitudinale.

On distingue plusieurs mécanismes de relaxation longitudinale. Avant de les énumérer, nous allons introduire la notion de fonctions d'auto-corrélation et de densité spectrale, puis de rétrécissement extrême.

Pour parvenir à décrire de façon statistique quelles sont les contributions locales au champ magnétique, il faut définir ce que l'on appelle une fonction d'auto-corrélation. Cette fonction, comme son nom l'indique, décrit une corrélation, celle qu'il y a entre les valeurs du champ magnétique local B_{loc} aux temps t et $t + \tau$.

La fonction d'auto-corrélation est de la forme :

$$G(\tau) = \overline{B_{loc}(t)B_{loc}(t + \tau)} \quad (I-16)$$

La barre signifie qu'il s'agit d'une moyenne sur la totalité de l'échantillon. $G(\tau)$ doit avoir une valeur finie pour les temps τ petits ; elle doit être presque nulle pour τ grand, lorsque la molécule a perdu la mémoire de son orientation initiale. La fonction est en général représentée par une exponentielle :

$$G(\tau) = B_{loc}^2 \exp(-\tau/\tau_c) \quad (I-17)$$

τ_c est appelé temps de corrélation. C'est le temps au bout duquel la molécule a tourné d'un radian. Ce paramètre est fonction du volume de la molécule et de la viscosité du milieu selon la relation de Stokes-Einstein :

$$\tau_c = \frac{4\pi a^3 \eta}{3k_B T} \quad (I-18)$$

Dans cette relation, a est le rayon de la molécule supposée sphérique, η est la viscosité du milieu, et k_B la constante de Boltzman.

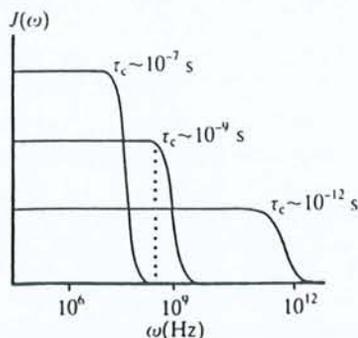
Ce qui nous intéresse en fait, c'est d'évaluer les composantes en fréquence des contributions locales au champ magnétique, cela au voisinage de la fréquence de résonance du noyau observé. La transformée de Fourier permet le passage du domaine temporel à celui des fréquences. Appliquée à la fonction $G(\tau)$, elle conduit à la fonction densité spectrale, définie comme suit :

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} G(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau = B_{loc}^2 \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (I-19)$$

D'après l'expression de cette fonction, on voit qu'il y a deux cas à distinguer :

- soit le terme $\omega^2 \tau_c^2$ est négligeable devant 1, alors $J(\omega)$ est directement proportionnelle à τ_c ; elle ne dépend pas de la fréquence. On dit qu'on est alors dans les conditions de rétrécissement extrême. C'est le cas de la plupart des petites molécules, dans des solutions qui ne sont pas très visqueuses .

- soit $\omega^2 \tau_c^2$ n'est pas négligeable devant 1 ; la densité spectrale va dépendre de τ_c et de la fréquence.



Courbe $J(\omega)$ en fonction de ω , pour différentes valeurs de τ_c .

Les expressions que nous utiliserons par la suite lors de nos déterminations dynamiques et structurales ont été établies dans les conditions de rétrécissement extrême.

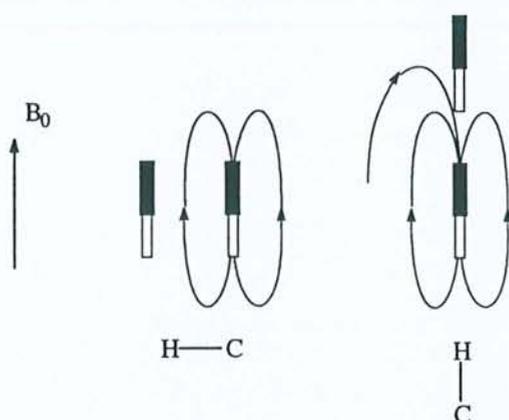
Elles prennent des formes simplifiées du fait que les densités spectrales intervenant ne sont pas fonction de la fréquence.

Nous vérifierons au cours de l'exploitation des résultats que ces conditions sont réalisées.

Examinons maintenant les différents mécanismes de relaxation longitudinale.

I.2.2.1. Mécanisme dipolaire.

En solution, à cause des mouvements moléculaires, les noyaux que l'on observe (^{13}C par exemple) vont subir l'action de champs magnétiques fluctuants et aléatoires provenant de leur voisinage (des noyaux ^1H dans le cas qui nous intéressera).



Simplifions le phénomène au cas de deux noyaux en interaction. On peut traduire l'interaction dipolaire entre les noyaux par le fait que les lignes de champ issues de l'un des noyaux s'opposent ou au contraire renforcent le champ magnétique B_0 au niveau de l'autre noyau.

Dans l'échantillon, on comprend donc qu'il y ait un champ local au niveau de chaque atome dû à la présence des autres.

Pour un échantillon liquide, les mouvements moléculaires sont moyennés, toutes les orientations étant en effet équiprobables ; il n'y aura alors qu'une seule fréquence de résonance. Par contre, en RMN du solide, les molécules, figées, se trouvent dans beaucoup

d'orientations différentes, ce qui mène à toute une série de fréquences de résonance, et par conséquent, à des bandes très larges.

Si la vitesse de réorientation des molécules en solution est de l'ordre de la fréquence de résonance des noyaux observés, il y a alors relaxation longitudinale. L'intensité de cette relaxation est fonction de la distance séparant les noyaux, nous verrons plus loin par quelle relation (T_{1d}^{-1}).

I.2.2.2.Mécanisme dû à l'anisotropie du tenseur d'écran.

Le tenseur d'écran exprime le fait que le noyau observé, à cause de son environnement (distribution électronique autour de lui non isotrope), ne subit pas exactement le champ B_0 mais un champ local. Les mouvements moléculaires font que ces champs locaux fluctuent et qu'ils deviennent susceptibles de provoquer la relaxation.

Ce mécanisme tend à être dominant pour les atomes non directement liés à des protons et pour les noyaux présentant une large gamme de déplacement chimique.

Son effet est proportionnel au carré de la fréquence. Ce mécanisme peut devenir plus important que le mécanisme dipolaire, à haut champ.

Nous verrons également plus loin quelles sont les équations qui régissent ce mécanisme (T_{1adc}^{-1}).

I.2.2.3.Mécanisme de relaxation quadripolaire.

Ce mécanisme ne se produit que pour les noyaux de nombre de spin supérieur à 1/2. Il est dû à l'interaction entre le moment quadripolaire électrique du noyau et le gradient de champ produit par les électrons qui l'entourent.

Là aussi, les relations qui rendent compte de ce mécanisme seront exposées dans un chapitre suivant (T_{1q}^{-1}).

I.2.2.4.Mécanisme de relaxation scalaire.

Il n'a lieu que lorsqu'un noyau est lié par couplage scalaire à un(des) autre(s) noyau(x) dont l'état de spin est soumis à de rapides changements, ou lorsque se produisent des phénomènes d'échange. Ces changements peuvent produire des champs oscillants au niveau du noyau considéré et ainsi contribuer à sa relaxation(T_{1sc}^{-1}).

I.2.2.5.Mécanisme de spin-rotation.

Quand un groupe d'atomes est soumis à une forte rotation, les électrons de liaison, qui tournent eux aussi, génèrent un champ magnétique local au niveau d'un noyau. Les collisions dues aux mouvements moléculaires provoquent des fluctuations de ce champ local et peuvent donc induire la relaxation du noyau considéré.

C'est un mécanisme qui est surtout important pour les petites molécules et pour les groupements ayant une rotation libre(T_{1sr}^{-1}).

I.2.2.6.Mécanisme de relaxation paramagnétique.

Ce mécanisme prend en compte les interactions dipolaires et scalaires avec un spin électronique. A noter que ces interactions sont importantes, le moment magnétique de l'électron étant bien plus grand que celui des noyaux.

Nous reviendrons plus en détails sur ces processus de relaxation paramagnétique dans la deuxième partie de ce travail (T_{1p}^{-1}).

La vitesse de relaxation longitudinale globale rend compte de ces différents mécanismes selon la relation :

$$T_1^{-1} = T_{1d}^{-1} + T_{1adc}^{-1} + T_{1q}^{-1} + T_{1sc}^{-1} + T_{1sr}^{-1} + T_{1p}^{-1} \quad (I-20)$$

En carbone-13, pour les systèmes que l'on étudie, nous rencontrerons surtout les mécanismes dipolaire, d'anisotropie du tenseur d'écran et éventuellement de spin-rotation.

I.2.3. Démarche expérimentale.

La détermination de paramètres sensibles à la densité électronique, à savoir la constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17 ainsi que le terme d'anisotropie du tenseur d'écran des noyaux de carbone-13 dans les groupements carbonyles, permet une meilleure connaissance des systèmes complexant des cations métalliques via leur(s) fonction(s) CO. Ces paramètres sont accessibles par des mesures de relaxation RMN sur les deux noyaux en question : oxygène-17 et carbone-13.

I.2.3.1. Détermination de la constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17.

Tout noyau de nombre de spin supérieur à 1/2, possède un moment quadripolaire électrique eQ . L'oxygène-17, de nombre de spin égal à 5/2 en fait partie. Pour ce noyau, la constante Q vaut $-2,61.10^{-30} \text{ m}^2$. Le moment quadripolaire eQ interagit avec les gradients de champ électrique produits par les électrons environnant l'atome d'oxygène considéré. La grandeur de cette interaction est caractérisée par une constante χ . Il s'agit de la constante de couplage quadripolaire du noyau d'oxygène considéré. Elle est définie par l'expression suivante ⁽²²⁾ :

$$\chi = \frac{e^2 Q q}{h} \quad (I-21)$$

χ est exprimée en Hz. Dans l'équation ci-dessus :

h est la constante de Planck,

eQ le moment quadripolaire électrique du noyau,

et la quantité eq représente le gradient de champ électrique responsable de l'interaction quadripolaire.

Cette interaction quadripolaire induit dans le système un mécanisme de relaxation particulièrement efficace. Dans les conditions de rétrécissement extrême ($\omega^2\tau_c^2 \ll 1$), les vitesses de relaxation quadripolaire longitudinale et transversale sont égales. Elles sont données par ^(20, 22) :

$$T_{1q}^{-1} = T_{2q}^{-1} = \frac{3\pi^2}{10} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} \left(1 + \frac{\xi^2}{3}\right) \chi^2 \tau_c \quad (I-22)$$

avec :

I : nombre de spin du noyau considéré ;

ξ : paramètre d'asymétrie du tenseur de gradient de champ électrique

$$0 \leq \xi \leq 1 ;$$

τ_c : temps de corrélation de réorientation de l'axe principal du tenseur de gradient de champ électrique.

On considérera que ce temps de corrélation est assimilable à celui caractérisant la réorientation du complexe dans son ensemble.

La constante χ peut s'exprimer en fonction des termes principaux du tenseur de gradient de champ électrique. Soient V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} ces termes (z est l'axe principal du tenseur) .

On a alors ⁽²³⁾ :

$$\chi = \frac{eQV_{zz}}{h}$$

ce qui revient à dire, en égalant avec l'expression (I-21) que $V_{zz} = eq$.

On peut également écrire le paramètre d'asymétrie du tenseur en fonction de ces mêmes termes :

$$\xi = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Pour les noyaux de spin $I > 1/2$, la relaxation induite par l'interaction quadripolaire est largement prédominante. La valeur de T_{2q} est liée aux largeurs à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ des raies des spectres d'oxygène-17 selon la relation suivante :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_{2q}} \quad (I-23)$$

Ne pouvant atteindre par RMN le paramètre d'asymétrie ξ , c'est la quantité définie par

$$\chi' = \chi \left(1 + \frac{\xi^2}{3} \right)^{1/2} \quad \text{que nous déterminerons.}$$

On peut voir d'après les équations précédentes que pour atteindre χ' , **il nous faut connaître la valeur de du temps de corrélation τ_c .**

Il est possible d'en calculer la valeur par des mesures de temps de relaxation longitudinale (T_1) et de facteurs Overhauser nucléaires (η) pour un atome de carbone situé dans **une partie rigide** du système étudié. Ces paramètres vont en effet permettre de calculer la contribution à la relaxation longitudinale due aux interactions dipolaires. Cette contribution s'écrit en fonction de ces paramètres comme suit :

$$T_{1d}^{-1} = \frac{\eta}{\eta_0} T_1^{-1} \quad (I-24)$$

η_0 est le facteur Overhauser maximal, c'est-à-dire celui que l'on observerait si la relaxation longitudinale était exclusivement de nature dipolaire. Pour ^{13}C - ^1H , il est donné par :

$$\eta_0 = \frac{1}{2} \frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{C}}} = 1,988$$

γ_{H} et γ_{C} sont les rapports gyromagnétiques du proton et du carbone-13 respectivement.

Cette contribution à la vitesse de relaxation longitudinale, dans les conditions de rétrécissement extrême, a également pour expression :

$$T_{\text{ld}}^{-1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 N_{\text{H}} \frac{\gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2}{r_{\text{CH}}^6} \tau_{\text{c}} \quad (\text{I-25})$$

avec :

r_{CH} : longueur du vecteur C-H ;

τ_{c} : temps de corrélation de réorientation du vecteur C-H ;

N_{H} : nombre de protons participant à la relaxation dipolaire.

Cette relation est valable lorsque les protons participant à la relaxation sont tous portés par le même atome de carbone. Elle peut être généralisée au cas où différentes distances carbone-proton sont à considérer. La relation générale prend alors la forme d'une somme sur toutes les paires C-H comptant pour la relaxation :

$$T_{\text{ld}}^{-1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{h}{2\pi}\right)^2 \gamma_{\text{C}}^2 \gamma_{\text{H}}^2 \tau_{\text{c}} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_{\text{CH}i}^6} \quad (\text{I-26})$$

Dans cette relation, N est le nombre de protons participant à la relaxation, et $r_{\text{CH}i}$ la distance du carbone considéré au proton i.

Le temps de corrélation doit être le même pour tous les vecteurs C-H, ce qui implique que la partie concernée de la molécule est rigide.

Si on suppose maintenant que la réorientation de la molécule se fait de manière isotrope, alors le temps de corrélation τ_c qui intervient dans les équations (I-22) et (I-25) est identique et c'est justement celui qui caractérise la réorientation de la molécule étudiée.

On pourra ainsi, après avoir calculé τ_c , déterminer le produit $\chi' = \chi \left(1 + \frac{\xi^2}{3} \right)^{1/2}$.

I.2.3.2. Détermination du terme d'anisotropie du tenseur d'écran des noyaux ^{13}C des groupes carbonyles.

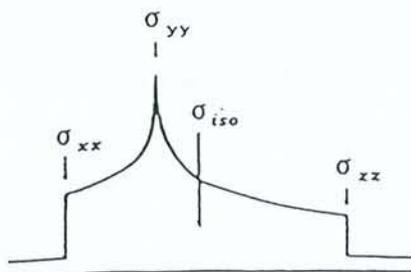
I.2.3.2.1. RMN à l'état solide.

C'est en général à partir d'une étude RMN de la molécule à l'état solide que sont déterminés les termes principaux du tenseur d'écran, ainsi que le terme d'anisotropie de ce même tenseur.

Ce dernier est défini à partir des éléments principaux du tenseur d'écran σ_{xx} , σ_{yy} et σ_{zz} selon la relation :

$$\Delta\sigma = \sigma_{zz} - \frac{1}{2}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad (\text{I-27})$$

Les valeurs de ces éléments peuvent être directement lues sur le spectre RMN statique à l'état solide, à partir de la forme des raies.



Raie théorique d'un spectre RMN solide dans le cas d'un tenseur d'écran de symétrie quelconque ⁽²⁴⁾.

La trace du tenseur d'écran est égale au coefficient d'écran en milieu isotrope σ_{iso} .

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{\text{xx}} + \sigma_{\text{yy}} + \sigma_{\text{zz}}) \quad (\text{I-28})$$

σ_{iso} peut être obtenu par exemple sur le spectre RMN ^{13}C en solution. σ_{zz} , σ_{yy} et σ_{xx} représentent les termes principaux du tenseur d'écran diagonalisé dans un repère lié à la molécule considérée. En fait, l'emploi de la notation σ est abusive : ce que l'on lit sur le spectre est un déplacement chimique δ , proportionnel à σ ($\delta = (\sigma_{\text{référence}} - \sigma) \cdot 10^6$).

Le paramètre d'asymétrie du tenseur d'écran ζ , quant à lui, pour expression :

$$\zeta = \frac{3(\sigma_{\text{xx}} - \sigma_{\text{yy}})}{2\Delta\sigma} \quad (\text{I-29})$$

On peut donc, connaissant les différents termes σ_{ii} calculer le produit

$$\Delta\sigma' = \Delta\sigma \left(1 + \frac{\zeta^2}{3} \right)^{1/2} .$$

I.2.3.2.2. Relaxation RMN en solution.

Parmi les différentes contributions à la vitesse de relaxation longitudinale (cf. partie précédente), la seule qui varie avec la fréquence est, dans les conditions de rétrécissement extrême, celle due à l'anisotropie du tenseur d'écran. La vitesse correspondante s'écrit ⁽²⁵⁾:

$$T_{\text{ladc}}^{-1} = \frac{8\pi^2}{15} v^2 \Delta\sigma^2 \left(1 + \frac{\zeta^2}{3}\right) \tau_c \quad (\text{I-30})$$

Dans cette relation :

v est la fréquence d'étude,

τ_c le temps de corrélation de réorientation de la molécule,

$\Delta\sigma$ le terme d'anisotropie du tenseur d'écran ,

et enfin ζ le paramètre d'asymétrie de ce tenseur d'écran.

La vitesse globale de relaxation longitudinale peut alors se mettre sous la forme :

$$T_1^{-1} = \frac{8\pi^2}{15} v^2 \Delta\sigma^2 \left(1 + \frac{\zeta^2}{3}\right) \tau_c + K \quad (\text{I-31})$$

Dans les conditions de rétrécissement extrême, K est un terme ne variant pas avec la fréquence d'étude.

Le temps de corrélation τ_c ayant été déterminé précédemment, des mesures de T_1 pour les ^{13}C des carbonyles à différentes fréquences, c'est-à-dire réalisées sur différents spectromètres, permet d'obtenir la quantité $\Delta\sigma' = \Delta\sigma \left(1 + \frac{\zeta^2}{3}\right)^{1/2}$. On a en effet une relation linéaire entre les vitesses de relaxation longitudinale T_1^{-1} et le carré de la fréquence d'observation, la pente de la droite $T_1^{-1} = f(v^2)$ conduisant à la quantité $\Delta\sigma'^2 \tau_c$.

Le produit $\Delta\sigma' = \Delta\sigma \left(1 + \frac{\zeta^2}{3}\right)^{1/2}$ ainsi calculé va pouvoir être comparé au résultat obtenu par la méthode précédente.

Les temps de relaxation longitudinale et les facteurs Overhauser sont mesurés avec une précision de $\pm 5\%$. Cela conduit pour la détermination des temps de corrélation τ_c à une précision de $\pm 10\%$. La détermination de la contribution à la relaxation longitudinale due à l'anisotropie du tenseur d'écran passe par le calcul de la pente d'une droite dont chacun des points correspond à une valeur moyenne sur plusieurs mesures ; on peut évaluer l'erreur faite sur la quantité $\Delta\sigma'^2\tau_c$ à $\pm 5\%$; ce qui conduit à une estimation de $\Delta\sigma'$ à $\pm 7-8\%$. On arrive aux mêmes précisions pour la détermination de la constante de couplage quadripolaire χ' .

I.3.Résultats et discussions.

I.3.1.Pentan-2,4-dione et complexes formés avec l'anion pentan-2,4-dionate.

Les β -dicétones sont connues pour être de très bons complexants. Étudiées depuis longtemps, elles peuvent former des complexes avec presque tous les éléments du tableau périodique ⁽¹²⁾. Leurs applications sont aussi nombreuses que variées (agents de déplacement chimique en RMN, dans les domaines de l'extraction de cation, en chromatographie gazeuse, dans la technologie laser...)

Nous avons choisi pour débiter notre étude sur les molécules carbonylées la pentan-2,4-dione (ou acétylacétone), ainsi que quatre complexes formés avec l'anion pentan-2,4-dionate (ou acétylacétonate) .

Ces composés vont servir en quelque sorte de systèmes carbonylés test pour la détermination de $\Delta\sigma'$ et χ' par relaxation RMN en solution.

Dans la suite de ce manuscrit, les abréviations suivantes seront utilisées : **Hacac** pour acétylacétone et **acac** pour acétylacétonate.

La solution Hacac/ CDCl_3 est dans le rapport volumique 1/3.

Les trois cations qui ont été associés à l'ion acétylacétonate de façon à former des complexes sont Zr(IV), Al(III) et Mg(II), ce qui conduit aux systèmes $\text{Zr}(\text{acac})_4$, $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Mg}(\text{acac})_2$ et $\text{Mg}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, tous électriquement neutres. Nous avons choisi des cations de valence différente, afin de voir comment varient les paramètres $\Delta\sigma'$ et χ' en fonction de la charge du cation.

Ces différents produits sont disponibles commercialement ; ils ont été utilisés en l'état, sans purification ou traitement préalable.

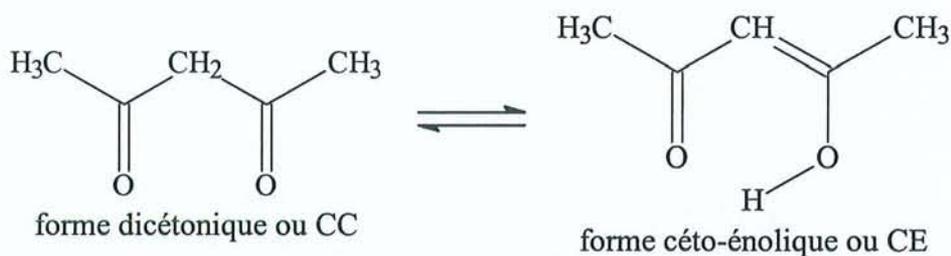
Les complexes de zirconium et d'aluminium ont été mis en solution dans CDCl_3 , à des concentrations de $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ et $0,5 \text{ mol.l}^{-1}$ respectivement.

Les complexes de magnésium se sont révélés peu solubles dans le chloroforme, trop peu solubles pour espérer réaliser des mesures de relaxation à de basses fréquences. Aussi notre choix de solvant s'est-il porté sur le diméthylsulfoxyde. Cela pose néanmoins encore un problème puisqu'en RMN de l'oxygène-17, le DMSO va donner un signal très intense, qui risque de masquer le pic du complexe que l'on souhaite observer. Finalement, les études de relaxation en carbone-13 ont été conduites avec des complexes de magnésium en solution dans le DMSO, tandis que le spectre d'oxygène-17 a été réalisé avec des solutions à base de pyridine. Dans le cas des deux solvants, les complexes dihydraté et non hydraté sont à une concentration de 0,3 mol.l⁻¹.

Les diverses mesures RMN ont été faites à la température de 308 K.

I.3.1.1. Pentan-2,4-dione.

La molécule de pentan-2,4-dione existe sous deux formes tautomères.



Dans les conditions où nous travaillons, la proportion CC/CE est d'environ 1/3. La forme céto-énolique est en effet favorisée du fait de l'établissement d'une liaison hydrogène intramoléculaire, qui contribue à la formation d'un cycle stable à 6 atomes.

Le spectre RMN ¹³C de la solution d'Hacac présente une série de pics pour chacun des tautomères. Les déplacements chimiques observés à 308 K et à une fréquence de 20,1 MHz sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Déplacement chimique (ppm)	CO	CH ou CH ₂	CH ₃
forme CE	191,0	100,0	24,1
forme CC	201,7	58,0	30,0

tableau I.1 : déplacements chimiques ¹³C des deux formes tautomères de Hacac à 20,1 MHz et 308 K

Remarque : dans la forme CE, le proton du groupe hydroxyle s'échange d'un oxygène à l'autre très rapidement à l'échelle de la RMN. Aussi ne voit-on pour les deux carbones portant les oxygènes qu'un seul signal ; il en est de même pour les deux CH₃.

Les valeurs de ce tableau sont en bon accord avec celles issues de la littérature ⁽²⁶⁾ .

I.3.1.1.1. Anisotropie du tenseur d'écran de l'acétylacétone en solution.

Pour les carbones des groupements CO, des mesures du temps de relaxation longitudinale ont été faites à trois fréquences différentes , c'est-à-dire sur trois spectromètres différents : 50,1 MHz (Bruker 200) , 75,5 MHz (Bruker MSL 300) , et 100,6 MHz (Bruker DRX 400) .

Pour ce qui est du carbone central de la molécule, son temps de relaxation longitudinale et son facteur Overhauser nucléaire (NOE) ont été mesurés à la fréquence de 75,5 MHz. Il a cependant été vérifié que la valeur de T₁ ne dépendait pas de la fréquence à laquelle il était mesuré. Le facteur NOE déterminé pour les deux formes est proche de la valeur maximale de 1,988 (voir tableau I.2) . Cela signifie que la relaxation longitudinale provient presque exclusivement d'interactions dipolaires.

En ce qui concerne le spectre d'oxygène-17, il a été enregistré à la fréquence de 54,2 MHz, dans les conditions d'abondance naturelle. Des mesures de largeur de raie à mi-hauteur et de temps de relaxation longitudinale ont abouti à la même valeur de vitesse de relaxation. Pour la suite des études, on se limitera donc en RMN ¹⁷O à des déterminations de largeurs des signaux à mi-hauteur.

Pour les formes tautomères de Hacac, on a relevé des déplacements chimiques de 262 et 562 ppm pour CE et CC respectivement (ces déplacements sont repérés par rapport au pic d'un mélange H₂O/D₂O). Ces valeurs sont très proches de celles données dans la littérature⁽²⁷⁾

Les divers paramètres RMN mesurés pour Hacac sont regroupés dans le tableau I.2.

308K		forme CE	forme CC
T ₁ C _{central} (s)	75,5 MHz	12,4	9,4
η C _{central}	75,5 MHz	1,86	1,93
	50,1 MHz	74,9	71,4
T ₁ CO (s)	75,5 MHz	63,7	66,2
	100,6 MHz	53,2	54,5
η CO	50,1 MHz	0,85	0,73
	75,5 MHz	0,84	0,71

tableau I.2 : paramètres RMN ¹³ C mesurés pour les formes CE et CC de Hacac à 308 K.

On remarque, au vu des résultats de ce tableau, que le temps de relaxation des carbones liés aux oxygènes présente de nettes variations avec la fréquence d'observation. C'est que, pour ces noyaux, le mécanisme de relaxation longitudinale dû à l'anisotropie de déplacement chimique est particulièrement efficace. Nous avons vu dans la partie théorique (chap I.3) que, dans les conditions de rétrécissement extrême, seule cette contribution dépend de la fréquence et que son expression est donnée par la relation (I-30). Connaissant la valeur de T₁ à trois fréquences, il est alors possible de calculer la quantité $(\Delta\sigma')^2 \tau_c$ à partir de la pente de la droite $T_1^{-1} = f(\nu^2)$.

Pour les deux formes tautomères, on vérifie que les points T_1^{-1} sont bien alignés en fonction du carré de la fréquence d'observation. Le coefficient de régression déterminé vaut 0,999 et 0,983 pour les formes CE et CC respectivement. Les quantités $(\Delta\sigma')^2 \tau_c$ valent, quant à elles, $1,34 \cdot 10^{-19}$ (pour CE) et $1,10 \cdot 10^{-19}$ (pour CC).

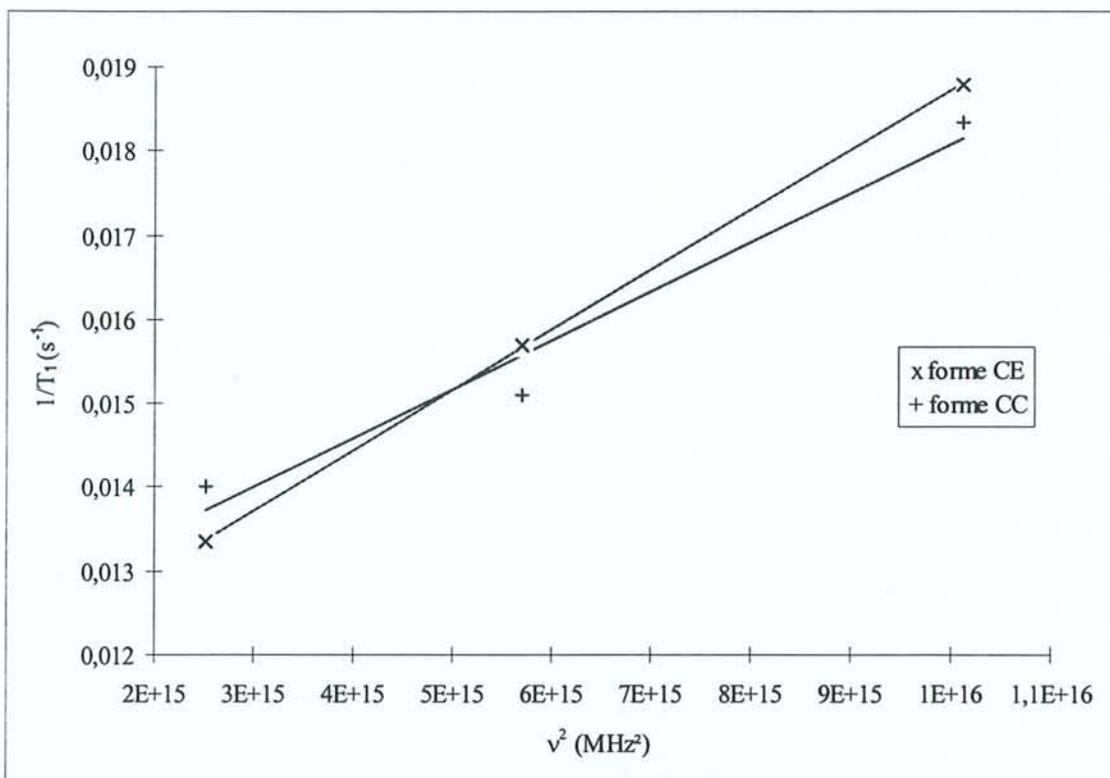


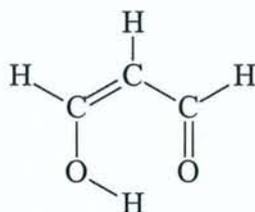
figure I.1 : droites $T_1^{-1} = f(v^2)$ pour les deux formes de Hacac.

De façon à obtenir la valeur du terme d'anisotropie du tenseur d'écran $\Delta\sigma'$, il est maintenant nécessaire de savoir combien vaut le temps de corrélation τ_c .

Il est possible d'en déduire sa valeur à partir de la contribution dipolaire à la vitesse de relaxation longitudinale du carbone central de la molécule. L'expression (I-25) de cette contribution conduit en effet à τ_c , à condition de connaître la (ou les) distance(s) séparant l'atome de carbone considéré du (des) proton(s) environnant(s).

Dans le cas des deux formes de Hacac, la distance r du(es) proton(s) porté(s) par carbone central à celui-ci a été prise égale à $1,09 \text{ \AA}$. Cette valeur est celle couramment rencontrée dans les chaînes aliphatiques pour les liaisons CH. De plus, une étude de la molécule de malonaldéhyde ⁽²⁸⁾ a conduit à une distance CH équivalente de $1,091 \text{ \AA}$.

(Le malonaldéhyde ne diffère de Hacac que par deux hydrogènes sur les C(O) au lieu de groupes méthyles).



Malonaldéhyde

La contribution dipolaire à la relaxation longitudinale peut aussi s'écrire en fonction du facteur NOE et du T_1 du C_{central} , ainsi que le montre la relation (I-24). η_0 est le facteur NOE maximal que l'on peut rencontrer dans un tel système. Il vaut $\eta_0 = \frac{1}{2} \frac{\gamma_H}{\gamma_C} = 1,988$.

Les valeurs de τ_c ainsi déterminées pour les deux formes tautomères de Hacac sont $3,5 \cdot 10^{-12}$ s pour CE et $2,3 \cdot 10^{-12}$ s pour CC.

Puisque la quantité $(\Delta\sigma')^2 \tau_c$ a été précédemment obtenue lors de l'étude à fréquence variable, il est maintenant possible de calculer la valeur du terme d'anisotropie du tenseur d'écran : on obtient $\Delta\sigma' = 195$ ppm et 219 ppm pour CE et CC respectivement.

Ces valeurs, autour de 200 ppm, sont caractéristiques d'un groupement carbonyle. Il est intéressant de les comparer à celles concernant la molécule de tétraacétylthane (notée TAE) et celle de l'acétone, lesquelles ont été obtenues d'après une étude par RMN ^{13}C à l'état solide ^(29, 30).

Le TAE est une molécule que l'on peut considérer comme l'association de deux résidus Hacac.



L'étude RMN solide du ^{13}C a été conduite sur ce produit à l'état cristallin : le TAE est alors sous forme céto-énolique et l'étude donne des valeurs de $\Delta\sigma'$ égales à 176,3 et 163,9 ppm⁽²⁹⁾ pour les groupes C=O et C-OH respectivement. Cela fait une valeur moyenne de 170,1 ppm.

Pour la forme CE de Hacac en solution, nous avons trouvé une valeur de $\Delta\sigma' = 195$ ppm. Elle est environ 15 % supérieure à celle observée pour le TAE à l'état solide. Le même écart est à noter entre les 219 ppm de la forme CC de Hacac et la valeur de 194 ppm issue de l'étude RMN de l'acétone à l'état solide⁽³⁰⁾. Cependant, dans ce dernier cas, la valeur de τ_c que nous avons utilisée pour le calcul est certainement fautive, car affectée par des mouvements de rotation interne autour de la liaison $\text{CH}_2\text{-CO}$ (on ne rencontre pas ce problème dans **la forme CE de Hacac** car celle-ci est **plane**, à cause du caractère partiel de double liaison de toutes les liaisons du cycle). Du fait de cette rotation libre, l'hypothèse faite au cours du développement théorique selon laquelle on pouvait évaluer les temps de corrélation dans les équations (I-22) et (I-25) n'est plus valable. On a dans ce cas le temps de corrélation qui caractérise la réorientation du vecteur C=O qui est différent de celui caractérisant la réorientation du C-H.

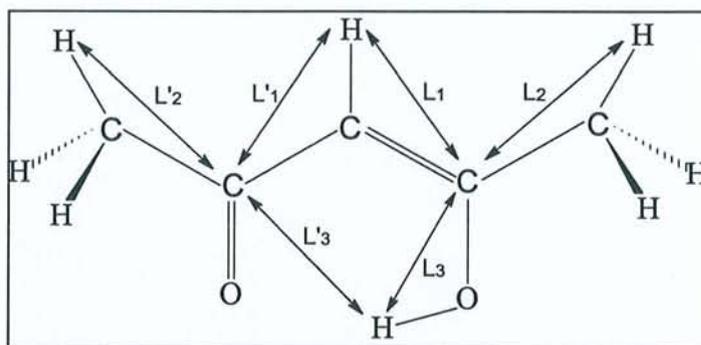
Intéressons-nous à présent à la contribution dipolaire à la relaxation longitudinale qui concerne les groupements CO dans la forme CE de Hacac.

Il y a deux façons de la calculer.

Soit on utilise la relation (I-24) , au quel cas il faut disposer du facteur NOE et du T_1 de ces groupements CO. Nous avons mesuré ces paramètres RMN à deux fréquences, 50,1 et 75,5 MHz (tableau I.1) . La moyenne des vitesses de relaxation calculées pour chacune des fréquences vaut $T_{1d}^{-1} = 6,2.10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

L'autre manière de procéder est d'utiliser l'expression (I-26) de la vitesse de relaxation dipolaire. Il faut alors tenir compte de tous les protons environnants, susceptibles de participer à cette relaxation. Voyons donc quels sont les protons qui participent aux interactions dipolaires avec le carbone des groupes CO. Il y a :

- les trois protons de chaque groupement méthyle, lesquels sont en rotation rapide autour de la liaison $\text{CH}_3\text{-CO}$;
- celui porté par le carbone central ;
- et le proton du groupe hydroxyle (voir figure).



Les distances indiquées sur cette figure sont résumées ci-après :

$$L_1 = 2,10 \text{ \AA}$$

$$L_2 = 2,17 \text{ \AA}$$

$$L_3 = 1,77 \text{ \AA}$$

$$L_1' = 2,17 \text{ \AA}$$

$$L_2' = 2,11 \text{ \AA}$$

$$L_3' = 2,19 \text{ \AA}$$

Elles ont été calculées à partir des données cristallographiques concernant l'acétylacétone ⁽³¹⁾.

Comme il a déjà été précisé, on n'observe en RMN qu'un seul signal pour les CO de la forme CE de Hacac. Aussi fera-t'on une moyenne des T_{1d}^{-1} de chacun des CO de la molécule. C'est à Woessner ⁽³²⁾ que l'on doit l'expression de la vitesse de relaxation longitudinale dans le cas où le système est le siège de mouvements combinés.

En tenant compte des différents protons, la vitesse de relaxation longitudinale dipolaire moyenne va prendre la forme suivante :

$$T_{1d}^{-1} = \frac{K}{2} \left[\left(\frac{3}{L_2^6} + \frac{3}{L_2'^6} \right) J(\omega) + \left(\frac{1}{L_1^6} + \frac{1}{L_1'^6} + \frac{1}{L_3^6} + \frac{1}{L_3'^6} \right) \tau_c \right] \quad (I-32)$$

Dans cette relation, la constante K vaut $3,6 \cdot 10^{-50} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-2}$.

Le premier terme se rapporte aux protons du CH_3 , le second au proton du carbone central et à celui du groupe hydroxyle. La fonction densité spectrale $J(\omega)$ caractérise les interactions dipolaires du CO avec les protons du groupe méthyle. Elle a pour forme ⁽³²⁾ :

$$J(\omega) = \frac{B_{00}}{6D_0} + \frac{B_{10}}{6D_0 + D_1} + \frac{B_{20}}{6D_0 + 4D_1} \quad (I-33)$$

Les coefficients B_{00} , B_{10} et B_{20} sont des coefficients géométriques ⁽³³⁾; ils s'expriment en fonction de l'angle formé par les vecteurs $\text{C(O)-C(CH}_3)$ et $\text{C(O)-H(CH}_3)$. D'après les données cristallographiques, cet angle a été évalué à 30° . Les expressions des coefficients B_{10} et leur valeur calculée en utilisant $\beta = 30^\circ$ sont :

$$B_{00} = 1/4(3 \cos^2 \beta - 1)^2 = 0,39$$

$$B_{10} = 3 \sin^2 \beta \cos^2 \beta = 0,56$$

$$B_{20} = 3/4 \sin^4 \beta = 0,05$$

Les coefficients D_0 et D_1 représentent quant à eux des constantes de diffusion isotrope. D_0 est relatif aux mouvements de réorientation de la molécule dans son ensemble (temps de corrélation τ_c), alors que D_1 est relatif au mouvement de rotation interne, ici rotation du groupement méthyle autour de la liaison C(O)-CH₃ (τ_i est le temps de corrélation caractéristique de ce mouvement).

Les temps de corrélation τ_c et τ_i peuvent s'exprimer en fonction de ces constantes selon : $\tau_c = (6D_0)^{-1}$ et $\tau_i = (6D_1)^{-1}$.

Soit ρ le rapport des temps de corrélation τ_c et τ_i . La densité spectrale $J(\omega)$ peut alors s'écrire ⁽³²⁾ :

$$J(\omega) = B_{00}\tau_c + B_{10}\frac{6\tau_c}{6+\rho} + B_{20}\frac{3\tau_c}{3+2\rho} \quad (\text{I-34})$$

Si on remplace dans la relation (I-32) $J(\omega)$ par son expression ci-dessus, on aboutit à une équation du second degré en fonction de ρ . Nous connaissons en effet la vitesse T_{1d}^{-1} (puisque nous l'avons calculée à partir des paramètres RMN : $T_{1d}^{-1} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) ; le temps de corrélation τ_c pour la forme CE a été également déterminé ; il vaut $3,5 \cdot 10^{-12} \text{ s}$. Tous les coefficients B_{i0} ainsi que les différentes distances entrant en jeu sont eux aussi connus. Reste à calculer ρ .

La résolution de l'équation conduit à une valeur de ρ environ égale à 15. La connaissance de cette grandeur permet la détermination du temps de corrélation τ_i qui caractérise la rotation interne du groupement méthyle dans la molécule. On trouve $\tau_i = 2,3 \cdot 10^{-13} \text{ s}$. Ce temps nous sera utile par la suite pour estimer la contribution dipolaire à la relaxation longitudinale des groupements CO dans les complexes d'acétylacétate.

Regardons maintenant d'un peu plus près les différentes contributions à la relaxation longitudinale des groupements CO. A la fréquence de 75,5 MHz, on a pour la forme CE de Hacac :

$T_{1d}^{-1} = 6,6.10^{-3} \text{ s}^{-1}$, que l'on calcule d'après la relation (I-24) ;

$T_{1adc}^{-1} = 4,0.10^{-3} \text{ s}^{-1}$, calculée d'après la relation (I-30) ;

alors que $T_1^{-1} = 1,6.10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Les contributions dipolaires et d'anisotropie de déplacement chimique ne représentent que 42 et 25 % respectivement de la relaxation totale. Les 33 % restants sont dus à d'autres contributions (interactions de spin-rotation, présence d'impuretés paramagnétiques...).

I.3.1.1.2. Constante de couplage quadripolaire de ^{17}O .

Le spectre RMN d'oxygène-17 de Hacac présente deux pics : l'un à 262 ppm est attribué aux oxygènes de la forme CE (un seul pic observé) alors que le second à 562 ppm correspond aux oxygènes de la forme CC. La largeur à mi-hauteur de chacun de ces pics est donnée dans le tableau suivant :

	forme CE	forme CC
$\delta (^{17}\text{O}) \text{ ppm}$	262	562
$\Delta\nu_{1/2} \text{ (Hz)}$	84,7	164,3

tableau I.3 : déplacements chimiques et largeurs de raie (^{17}O) pour les deux formes de Hacac à 308 K.

La connaissance de la largeur de raie ainsi que celle du temps de corrélation τ_c permet, en utilisant les équations (I-22) et (I-23) , de déterminer la valeur de la constante

$\chi' = \chi \left(1 + \frac{\xi^2}{3} \right)^{1/2}$. Sont trouvées pour les formes CE et CC de Hacac 9,1 MHz et 15,4 MHz respectivement.

La valeur correspondant à la forme CE est comparable à celles reportées dans la littérature concernant des groupements OH aromatiques ⁽³⁴⁾.

Par contre, la valeur obtenue pour la forme CC est bien plus grande que celles déterminées habituellement pour des cétones, lesquelles sont plutôt de l'ordre de 10 ou 11 MHz ⁽³⁴⁾. Il faut probablement avancer ici les mêmes explications que lorsque nous avons rencontré pour la forme CC une valeur de $\Delta\sigma'$ supérieure à celle de l'acétone, à savoir que la valeur du temps de corrélation τ_c utilisée pour le calcul ne correspond pas au temps de corrélation caractérisant la réorientation de la molécule dans son ensemble.

Il nous a paru intéressant de réaliser des calculs théoriques de gradients de champ électrique dans le cas de la molécule d'acétylacétone. Le programme utilisé à cette fin est Gaussian 94 ⁽³⁵⁾. Il permet entre autre de calculer la géométrie optimale de la molécule, les populations des différentes orbitales, les charges atomiques, les moments électriques nucléaires. Il peut également déterminer par calcul les propriétés électrostatiques du système en utilisant une méthode de champ self-consistant ; plus particulièrement, au niveau de chaque atome, on peut connaître les composantes du tenseur de gradient de champ électrique dans un repère inertiel moléculaire défini par le programme.

A partir des composantes du tenseur de gradient de champ électrique, notées V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} , on peut calculer une valeur théorique de χ' .

On a en effet les relations :

$$\chi = \frac{e^2 Q V_{zz}}{h} \qquad \xi = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \qquad (I-35)$$

et ces deux paramètres sont reliés par :

$$\chi' = \chi \left(1 + \frac{\xi^2}{3} \right)^{1/2} \qquad (I-36)$$

Les termes du tenseur de gradient de champ électrique issus du programme sont exprimés en unités atomiques. Pour les exploiter, il faudra les multiplier par un facteur

$\frac{e}{4\pi\epsilon_0 a_0^3}$ (où e est la charge de l'électron et $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11}$ m) . Le produit eQ est le moment quadripolaire électrique du noyau d'oxygène et la constante Q vaut $-2,61 \cdot 10^{-30}$ m² pour ce même noyau ⁽³⁶⁾. La quantité $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ vaut quant à elle $9 \cdot 10^9$ J.m.C⁻².

Le tableau suivant résume les calculs pour les deux formes de Hacac :

		V_{xx}	V_{yy}	V_{zz}	χ	ξ	χ'
forme CC	O ₁	-1,43	-0,65	2,08	-12,81	-0,37	-13,1
	O ₂	-1,28	-0,79	2,07	-12,82	-0,23	-12,9
forme CE	O ₁	-0,87	-0,63	1,51	-9,34	-0,16	-9,40
	O ₂	1,03	0,22	-1,25	7,75	0,64	8,27

tableau I.4 : composantes du tenseur de gradient de champ électrique calculées par Gaussian 94 et valeurs de la constante de couplage quadripolaire pour les deux formes de Hacac.

On comparera aux valeurs de χ' déterminées par RMN, la moyenne des $\chi'_{\text{théorique}}$ sur les oxygènes dans chaque isomère. En fait il ne s'agit pas d'une simple moyenne arithmétique, on a :

$$T_{1q}^{-1} = 1/2 [T_{1q}^{-1}(O_1) + T_{1q}^{-1}(O_2)] \quad \text{ce qui conduit à} \quad \chi'_{\text{théorique}} = \left(\frac{\chi_1'^2 + \chi_2'^2}{2} \right)^{1/2} .$$

Les valeurs issues de la RMN sont en assez bon accord avec celles provenant des calculs théoriques. Toutefois, la différence que l'on remarque dans le cas de la forme CC provient du fait que lors de notre détermination en solution, la valeur de τ_c pour cette forme CC est inexacte du fait de mouvements de rotation interne ; de plus, pour les calculs de Gaussian 94, la géométrie de la molécule a été fixée (les deux groupements CO se trouvant en position trans l'un par rapport à l'autre) , et qu'elle a été figée ainsi, sans possibilité de rotation interne.

	χ' théorique	χ'_{RMN}
forme CC	13	15,4
forme CE	8,8	9,1

tableau I.5 : valeurs de χ' calculées par Gaussian 94 et déterminées par RMN en solution.

I.3.1.2. Complexes $M(\text{acac})_n$.

I.3.1.2.1. Résultats.

Les complexes envisagés sont, rappelons-le : $\text{Zr}(\text{acac})_4$, $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Mg}(\text{acac})_2$ et $\text{Mg}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$. Le solvant utilisé pour l'étude RMN ^{13}C et ^{17}O des deux premiers complexes est CDCl_3 , alors que pour les deux autres, il s'agit de DMSO pour la RMN ^{13}C et de pyridine pour la RMN ^{17}O .

Les déplacements chimiques observés en carbone-13 et en oxygène-17 sont en bon accord avec ceux issus de la littérature ^(37, 38).

Les temps de relaxation longitudinale des groupements carbonyles ont été mesurés à trois ou quatre fréquences. Le temps de relaxation longitudinale ainsi que le facteur NOE du $\text{CH}_{\text{central}}$ l'ont été à 75,5 MHz. Enfin, les spectres d'oxygène-17 ont été enregistrés à 54,2 MHz. Tous ces paramètres sont rassemblés dans le tableau (I-6) :

	Zr(acac) ₄	Al(acac) ₃	Mg(acac) ₂	Mg(acac) ₂ (H ₂ O) ₂
CH ₃	26,3	29,4	27,6	27,6
δ ¹³ C (ppm) CH	101,9	100,7	98,6	98,6
CO	188,1	191,1	188,5	188,5
T ₁ (CH) s	0,94	1,10	0,43	0,42
η(CH)	1,89	1,83	1,68	1,70
20,1 MHz	13,2	18,1	7,5	7,3
62,9 MHz	9,9	-	4,6	4,9
75,5 MHz	10,3	9,9	4,4	-
100,6 MHz	7,2	8,1	3,1	3,1
T ₁ (CO) s				
δ ¹⁷ O (ppm)	336	268	-	312
Δv _{1/2} (Hz)	1097	911	-	1813

tableau I.6 : déplacements chimiques ¹³C, temps de relaxation longitudinale et facteurs NOE, déplacements chimiques ¹⁷O et largeur de raie pour les complexes d'acétylacétonate à 308K

Les temps de relaxation longitudinale des carbonyles présentent un net effet de fréquence, lié aux interactions d'anisotropie du tenseur d'écran du C(O). Pour chacun des complexes étudiés, la courbe $T_1^{-1} = f(\nu^2)$ est une droite dont la pente fournit la quantité $\Delta\sigma'^2 \cdot \tau_c$.

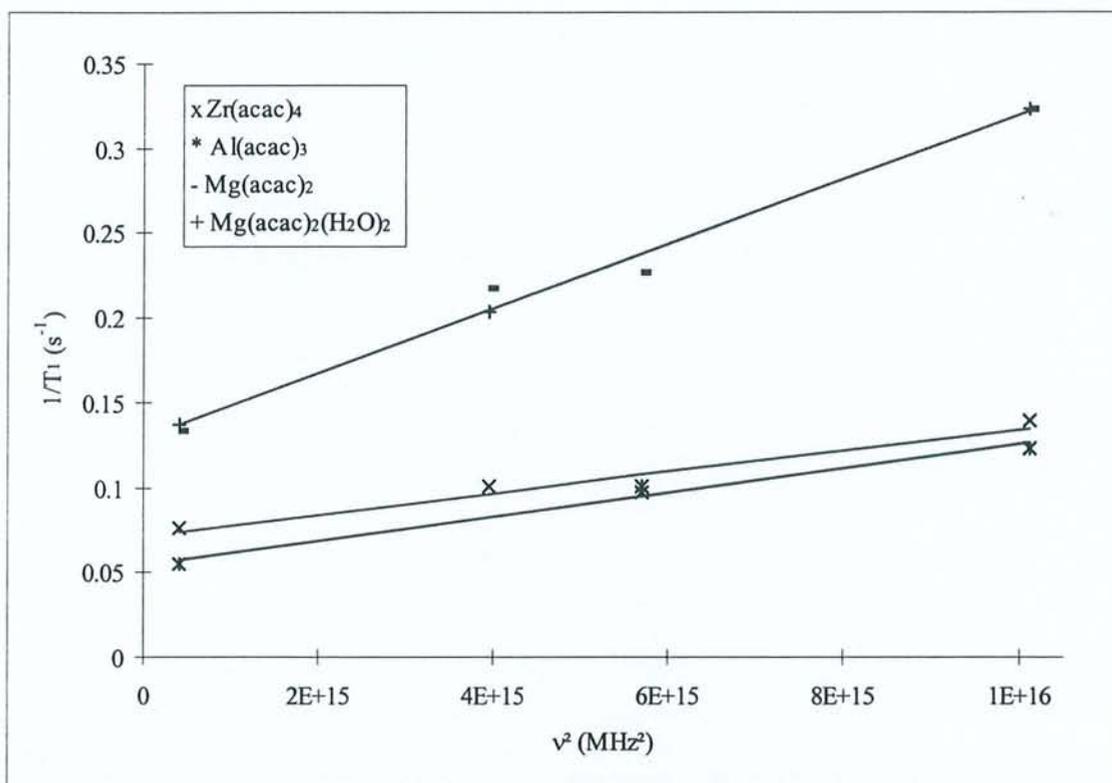


figure I.2 : courbes $T_1^{-1} = f(\nu^2)$ pour les complexes d'acétylacétonate à 308K.

Les grandeurs RMN portant sur le carbone central permettent ensuite de calculer une valeur du temps de corrélation τ_c du complexe. Donc $\Delta\sigma'$ va pouvoir en être déduit. Il restera à déterminer la constante de couplage quadripolaire χ' d'après les données RMN d'oxygène-17.

Le tableau I.7 contient les résultats de ces différents calculs pour les quatre complexes étudiés.

Le spectre RMN ^{17}O du complexe de magnésium dihydraté a, pour des raisons de solubilité, été réalisé en utilisant la pyridine comme solvant. La valeur de χ' trouvée est un peu forte comparée à celles obtenues pour les complexes de zirconium et d'aluminium. De plus, nous avons constaté que pour $\text{Mg}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$, le signal de l'eau observé sur le spectre ^{17}O était très peu élargi et faiblement déplacé si on le comparait au pic de l'eau libre. Cela nous porte à croire que nous n'avons pas en solution un complexe dihydraté, mais un édifice où des molécules de solvant auraient pris la place des molécules d'eau initialement liées. Ce phénomène doit également se produire en solution dans le DMSO. Pour ces raisons, nous ne

sommes pas surs de la structure des complexes de Mg(II) en solution, et les résultats obtenus avec ce cation seront à considérer en prenant en compte cette situation. Le cas particulier des complexes de magnésium sera repris plus loin.

	Zr(acac) ₄	Al(acac) ₃	Mg(acac) ₂	Mg(acac) ₂ (H ₂ O) ₂	Hacac
τ_c (s)	4,7.10 ⁻¹¹	3,9.10 ⁻¹¹	9,1.10 ⁻¹¹ (2,8.10 ⁻¹¹)	9,5.10 ⁻¹¹ (2,9.10 ⁻¹¹)	3,5.10 ⁻¹² (CE) 2,3.10 ⁻¹² (CC)
$\Delta\sigma'$ (ppm)	161	186	197	194	195 (CE) 219 (CC)
χ' (MHz)	8,8	8,8	-	11,7	9,1 (CE) 15,4 (CC)

tableau I.7 : temps de corrélation, termes d'anisotropie du tenseur d'écran et constantes de couplage quadripolaire pour Hacac et les complexes d'acac à 308K.

Les valeurs de τ_c entre parenthèses pour les complexes de magnésium sont rapportées à la viscosité du chloroforme.

Solvant	CHCl ₃	(CH ₃) ₂ SO
Viscosité à 38 °C (cP)	0,47	1,55

I.3.1.2.2. Complexes de Zr(IV) et Al(III).

I.3.1.2.2.1. Détermination de $\Delta\sigma'$ et χ' .

Le temps de corrélation τ_c est plus grand pour $Zr(acac)_4$. Ce complexe est plus volumineux que le complexe d'aluminium ce qui explique qu'il se réoriente moins vite (relation (I-18) de Stokes-Einstein entre τ_c est taille de l'édifice) .

On peut remarquer, d'après les résultats présentés dans le tableau I.7, que les constantes χ' trouvées pour les complexes $Zr(acac)_4$ et $Al(acac)_3$ sont identiques et très proches de la valeur déterminée pour la forme CE de Hacac. Comme ce paramètre dépend des gradients de champ électrique autour du noyau d'oxygène, c'est donc que la coordination du ligand acac au cation métallique, (Zr^{4+} , Al^{3+}), ou la coordination à H^+ , n'induit pas de perturbation significative dans la distribution électronique au niveau des atomes d'oxygène. **Cela peut se comprendre par le fait que l'on a affaire à des édifices neutres dans lesquels le rapport des charges du cation au nombre de ligands est égal à 1 dans chacun des cas et que la nature des interactions cation-ligand est électrostatique.**

Concernant le terme d'anisotropie du tenseur d'écran des CO, on constate que pour les complexes de zirconium et d'aluminium, les valeurs de $\Delta\sigma'$ déterminées sur les solutions sont voisines des 195 ppm de la forme CE de Hacac. Comme précédemment, on déduit de cette constatation que la perturbation apportée par la coordination des acac à Zr^{4+} ou Al^{3+} est similaire pour ces deux cations ainsi que dans **la forme CE de Hacac**, que l'on peut considérer, à la limite, comme **un ligand acac complexant un cation H^+** .

Le terme $\Delta\sigma'$ est, ainsi qu'il a été dit dans la partie théorique, habituellement déterminé à partir d'échantillons à l'état solide. Nous avons donc voulu comparer nos valeurs obtenues en solution à celles déduites d'une étude RMN solide.

Les spectres de poudre ^{13}C de chacun des complexes ont été réalisés⁽³⁹⁾ en collaboration avec Monsieur P. Tekely.

Dans le but d'extraire les valeurs des composantes principales du tenseur d'écran, les spectres statiques ont été enregistrés. Cependant, on peut noter sur ceux-ci un recouvrement

entre les bandes CH et CO, cette dernière étant très large du fait de la forte anisotropie de déplacement chimique des carbonyles. Pour contourner ce problème, nous avons procédé à l'enregistrement de spectres dans des conditions de rotation à l'angle magique. Pour une vitesse de rotation suffisamment grande, les interactions responsables de l'élargissement des raies sont moyennées à zéro et le spectre obtenu présente les caractéristiques d'un spectre haute résolution. Pour conserver l'information d'anisotropie de déplacement chimique, il faut appliquer à l'échantillon une fréquence de rotation à l'angle magique ν_r de l'ordre de quelques centaines de Hz. Le spectre présente alors toute une série de bandes de rotation, centrées aux positions isotropes des différents pics et séparées de ν_r . Toutes ces bandes sont contenues dans une enveloppe qui reproduit le spectre statique, avec l'avantage d'un meilleur rapport signal sur bruit. Une séquence additionnelle de polarisation croisée inverse permet de supprimer la bande CH.

La figure I.3 présente les spectres du complexe d'aluminium à l'état solide, statique et avec une faible rotation à l'angle magique.

Il est possible qu'il soit encore difficile de déterminer l'une des composantes σ_{ii} (σ_{zz}), mais la connaissance du déplacement chimique isotrope σ_{iso} (obtenu par RMN en solution ou relevé sur le spectre solide haute résolution) permet d'y remédier. Ces quatre paramètres sont en effet reliés comme le montre l'équation (I-28). Le tableau I.8 contient les données tirées des spectres des complexes à l'état solide.

Le tableau I.8 présente également dans ses deux dernières colonnes les valeurs des σ_{ii} et $\Delta\sigma'$ du TAE ⁽⁴⁰⁾.

On remarque tout d'abord que les $\Delta\sigma'$ obtenus en solution sont assez proches de ceux issus de la RMN du solide, tout du moins pour les complexes d'aluminium et de zirconium (moins de 8 % d'écart). **Cela prouve que la méthode de détermination de $\Delta\sigma'$ par RMN en solution est valide et qu'elle peut donc être utilisée lorsque la RMN solide n'est pas adaptée** : en cas de recouvrement de bandes, pour des échantillons liquides, présence d'un noyau quadripolaire...

Si l'on compare le terme $\Delta\sigma'$ des complexes $Zr(acac)_4$ et $Al(acac)_3$ avec la valeur moyenne de 170,1 ppm du TAE, les résultats sont similaires. Par rapport aux formes CE et CC de Hacac, $\Delta\sigma'$ des complexes est plus proche des 195 ppm de la forme CE que de la

valeur obtenue pour la forme CC. Le même comportement est à noter pour les déplacements chimiques ^{13}C des complexes, qui sont proches de ceux de la forme CE de Hacac.

	Zr(acac) ₄	Al(acac) ₃	Mg(acac) ₂	Mg(acac) ₂ (H ₂ O) ₂		
$\delta^{13}\text{CO}$ (ppm) ⁽¹⁾	188	191,08	188,5	188,5	TAE (C=O)	TAE (C-OH)
σ_{iso} (ppm)	188	191,1	192	192,5	200,9	190,6
σ_{xx} (ppm)	273	276 ⁽²⁾	273	270	277,6	270,0
σ_{yy} (ppm)	210	215	228	223	239,7	215,9
σ_{zz} (ppm)	81	82	85	84,5	85,4	85,9
$\Delta\sigma$ (ppm)	160,5	164	165,5	162	173,3	157,1
ζ	0,588	0,560	0,407	0,435	0,328	0,517
$\Delta\sigma'$ (ppm)	169,5	172	170	167	176,3	163,9
$\Delta\sigma'_{\text{en solution}}$ (ppm)	161	186	197	194		

tableau I.8 : composantes du tenseur d'écran, et terme d'anisotropie de ce tenseur par RMN solide et en solution, pour les complexes d'acac et le TAE.

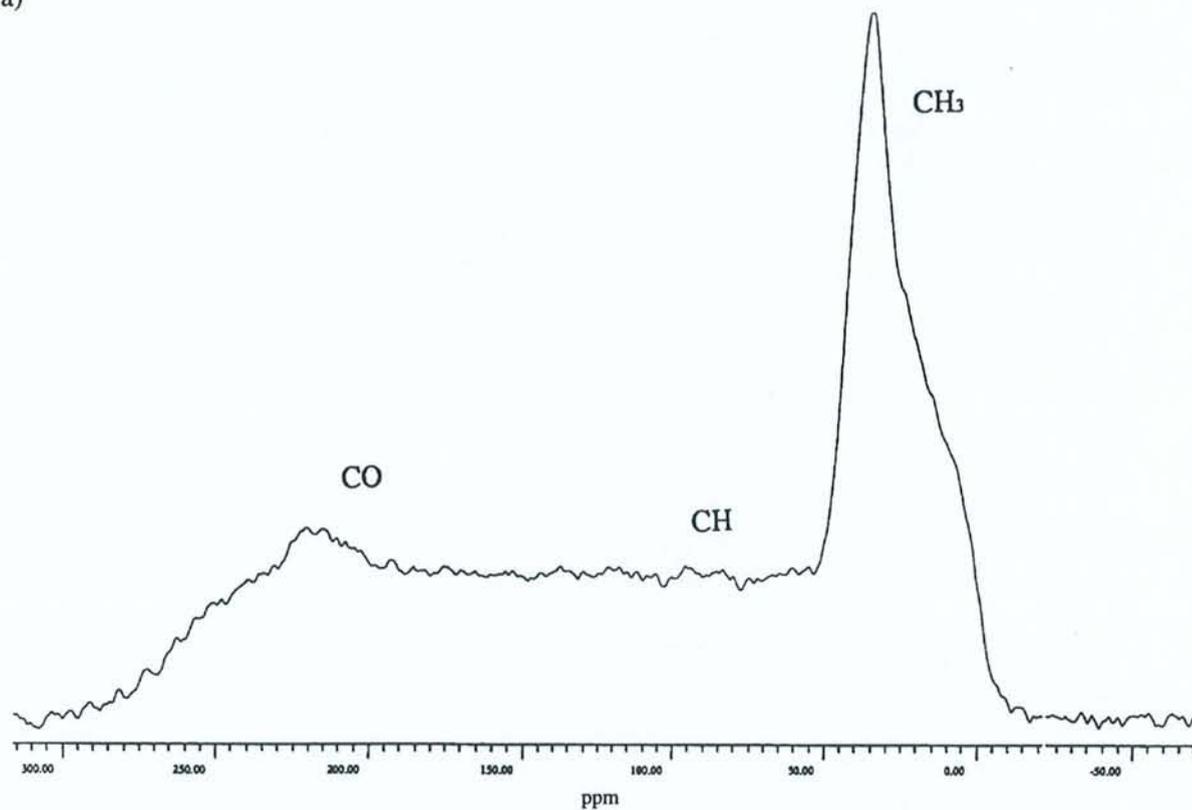
⁽¹⁾ valeurs relevées sur les spectres ^{13}C RMN en solution dans le chloroforme pour les deux premiers complexes, et dans le diméthylsulfoxyde pour les autres.

⁽²⁾ calculé à l'aide de σ_{iso} .

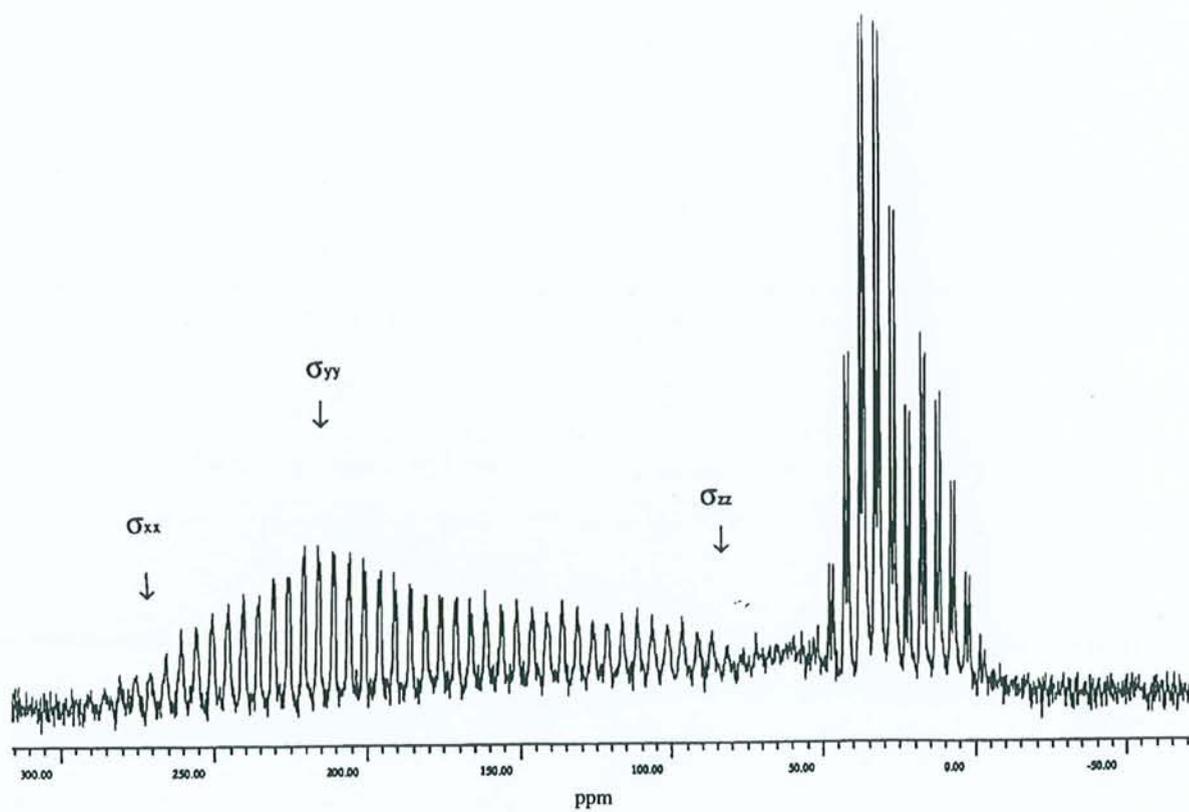
En conclusion, pour les complexes Zr(acac)₄ et Al(acac)₃, les valeurs de $\Delta\sigma'$ diffèrent en solution (161 et 186 ppm respectivement) mais sont néanmoins proches de la valeur moyenne observée pour le TAE (~170 ppm). On peut quand même constater que pour Zr(acac)₄ la valeur de $\Delta\sigma'$ s'écarte de manière significative de celle obtenue pour la forme CE de Hacac en solution.

figure I.3 : spectres solide ^{13}C du complexe $\text{Al}(\text{acac})_3$, enregistrés à 75,5 MHz. a) spectre statique, b) faible rotation à l'angle magique ; $\nu_r = 450$ Hz.

a)



b)



I.3.1.2.2.2. Contribution dipolaire à la vitesse de relaxation.

Pour le complexe d'aluminium, le facteur NOE du groupe carbonyle a été mesuré à 100,6 MHz : $\eta = 0,60$. Il nous permet de calculer la contribution dipolaire à la relaxation longitudinale :

$$T_{1d}^{-1} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

Cette même contribution peut également être calculée de façon théorique, en utilisant une expression similaire à (I-32) :

$$T_{1d}^{-1} = K \left(\frac{3}{L''^6} J'(\omega) + \frac{1}{L''^6} \tau_c \right) \quad (\text{I-37})$$

Les distances L_i'' sont des moyennes, définies comme suit : $L_i'' = \frac{1}{2}(L_i + L_i')$, L_i et L_i' étant les distances déterminées pour la forme CE de Hacac.

On a déterminé un temps de corrélation de $3,9 \cdot 10^{-11}$ s pour le complexe d'aluminium. Le temps de corrélation τ_c ainsi que les coefficients B_{i0} sont supposés être identiques à ceux du système Hacac. On en déduit dans ce cas une valeur de ρ d'environ 170 et pour la relaxation dipolaire, $T_{1d}^{-1} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, soit un résultat très proche de celui déterminé expérimentalement. Cela indique bien que la rotation interne des groupements méthyles dans le complexe $\text{Al}(\text{acac})_3$ n'est que très peu affectée par rapport à la même rotation dans la molécule de Hacac seule.

I.3.1.2.2.3. Calculs théoriques.

Dans le cas de ce complexe d'aluminium, des calculs théoriques ont également été réalisés. Par Gaussian 94, les composantes principales du tenseur de gradient de champ

électrique ont été calculées pour chaque atome d'oxygène de la molécule. Les résultats sont donnés dans le tableau I.9.

Al(acac) ₃	V _{xx}	V _{yy}	V _{zz}	χ	ξ	χ'
O ₁	1,23	0,61	-1,29	7,99	-0,48	8,29
O ₂	1,23	0,49	-1,28	7,90	-0,58	8,33
O ₃	1,23	0,61	-1,29	7,99	-0,48	8,29
O ₄	1,23	0,49	-1,28	7,90	-0,58	8,33
O ₅	1,23	0,56	-1,29	7,97	-0,52	8,32
O ₆	1,23	0,54	-1,29	7,95	-0,53	8,32

tableau I.9 : résultats des calculs de Gaussian 94 pour le complexe Al(acac)₃.

Cela nous conduit à une valeur moyenne de χ' de 8,31 MHz. Cette valeur est en bon accord avec les 8,8 MHz déterminé à partir des mesures RMN en solution.

I.3.1.2.3. Spectres RMN ¹³C haute résolution avec Mg(II), Al(III) et Zr(IV).

Pour revenir au cas des complexes de magnésium, nous avons obtenu à leur sujet de précieuses informations en comparant aux données cristallographiques les données issues de l'interprétation des spectres ¹³C solide haute-résolution. Les spectres en question ont été réalisés avec rotation à l'angle magique (fréquence de rotation $\nu_r = 4500$ Hz) . Bien que ν_r soit importante, on remarquera qu'il reste quelques bandes de rotation de part et d'autre des pics (repérées par des *).

Le spectre RMN à l'état solide de Mg(acac)₂ est présenté à la figure I.4a ; il comporte :

- 8 pics CO dont 2 de plus faible intensité ;
- 2 pics CH dont 1 plus petit ;
- 8 pics CH₃ dont 2 également de plus faible intensité.

La structure cristalline du complexe Mg(acac)₂ n'a pas été déterminée. Par contre, celle de Mg(acac)₂(H₂O)₂ est connue ⁽⁴¹⁾. Ne disposant donc que de cette dernière, le spectre RMN de poudre du complexe dihydraté a été établi. On peut voir sur celui-ci (figureI-4b) :

- 8 pics CO ;
- 1 seul pic CH ;
- 8 pics CH₃ ;

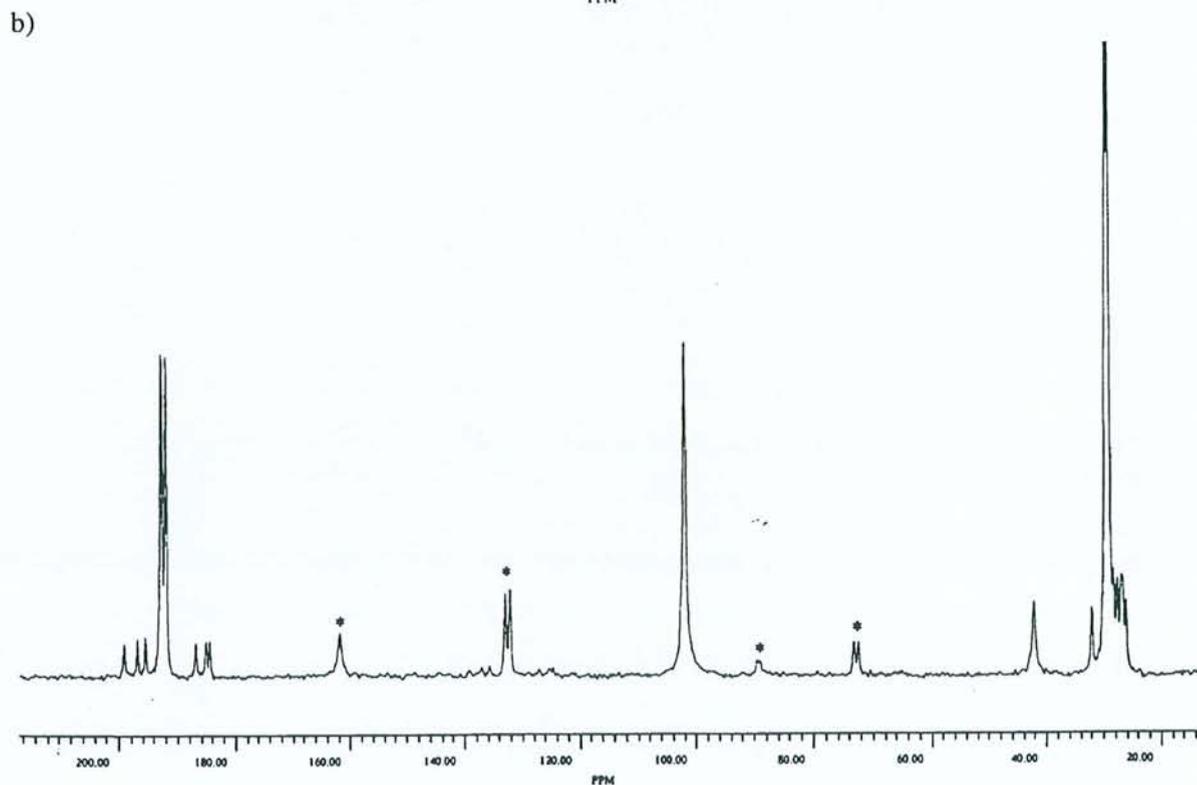
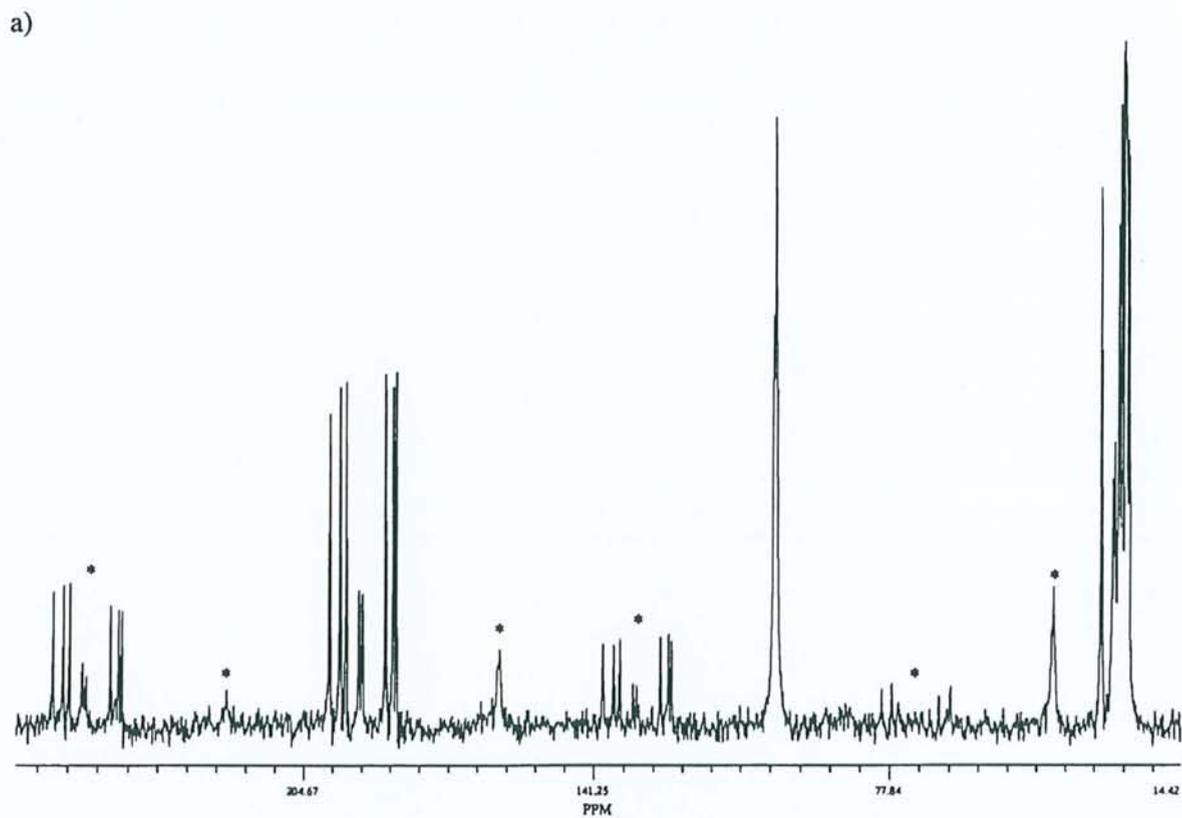
Il s'avère que les déplacements chimiques des pics de ce spectre correspondent exactement à ceux des pics du spectre du complexe non hydraté ; à la différence près que ceux qui étaient alors les plus petits sont maintenant les plus intenses et inversement.

Or, d'après B. Morosin ⁽⁴¹⁾, pour le complexe contenant les molécules d'eau, il existerait deux formes cristallines. On aurait donc, dans notre échantillon de poudre de Mg(acac)₂(H₂O)₂, ces deux formes (dont une largement majoritaire) au lieu d'une seule. D'après les informations apportées par cette étude cristallographique, pour cette seule forme en question, il ne devrait apparaître sur le spectre de poudre de Mg(acac)₂(H₂O)₂ que 2 pics pour les carbonyles, 1 pour le groupement et 2 pour les méthyles ; ce qui correspond bien aux pics les plus intenses.

Puisqu'en RMN solide haute résolution, nous observons pour le complexe Mg(acac)₂ le même nombre de pics que pour le complexe hydraté, aux mêmes déplacements chimiques, c'est que dans ce cas également, nous avons affaire à un mélange des deux formes du complexe hydraté, en des proportions différentes.

Donc, en réalité, nous avons probablement travaillé les deux fois avec le complexe dihydraté, ce qui explique nos résultats.

figure I.4 : spectre solide ^{13}C haute résolution des complexes de magnésium enregistrés à 75,5MHz. Fréquence de rotation $\nu_r = 4500$ Hz. a) $\text{Mg}(\text{acac})_2$, b) $\text{Mg}(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (* bandes de rotation)



Dans le cas des complexes de zirconium et d'aluminium, nous avons également procédé à l'enregistrement de spectres ^{13}C solide haute résolution (figure I.5). Les structures cristallines sont issues de la littérature ^(42,43).

$\text{Zr}(\text{acac})_4$: J.V. Silverton et J.L. Hoard ⁽⁴²⁾ indiquent que la maille cristalline de ce complexe contient un nombre d'unités Z égal à 4. En outre, les divers éléments de symétrie sont tels qu'au plus, il y a :

- 4 groupements CO ,
 - 2 groupements CH ,
 - 4 groupements CH_3 ,
- inéquivalents dans la maille.

Le spectre de poudre présente :

- 3 pics correspondant aux carbonyles, dont un d'intensité double de celle des deux autres, correspondant à deux carbones équivalents ;
- 2 pics correspondant aux groupements CH ;
- 3 aux méthyles.

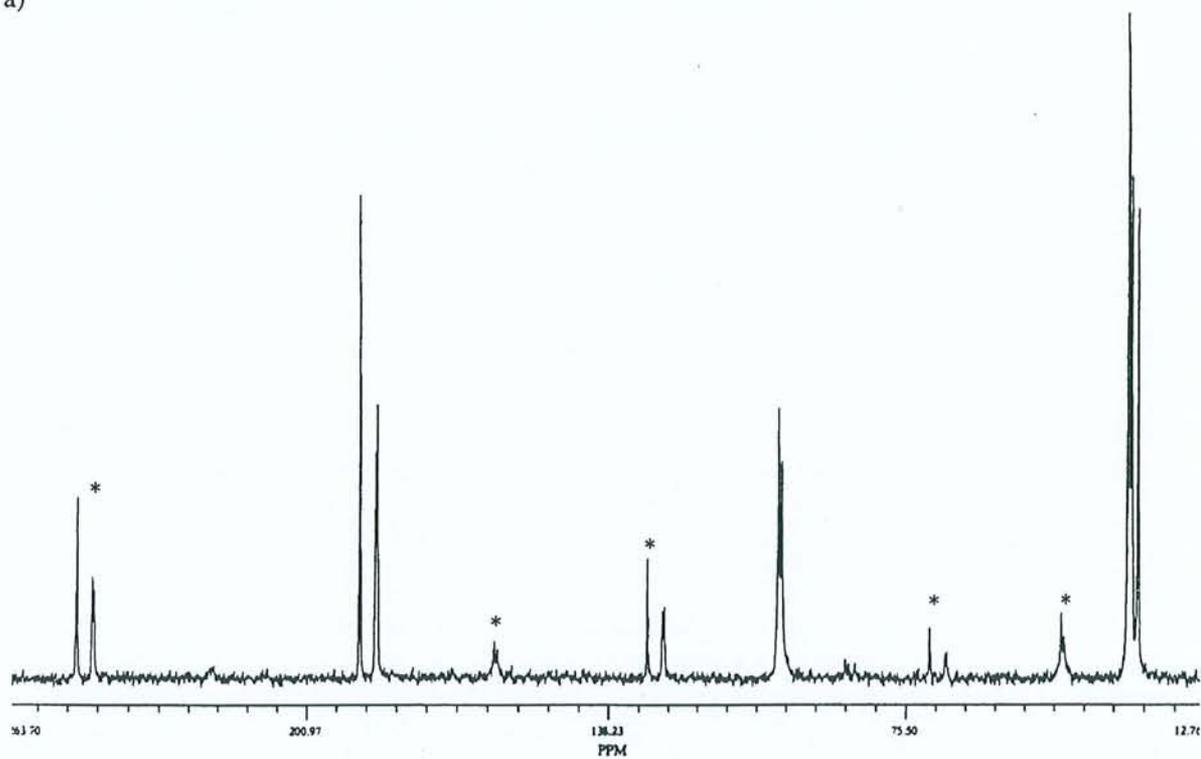
Cela n'apparaît pas en contradiction avec les informations apportées par la structure cristalline.

$\text{Al}(\text{acac})_3$: dans ce cas également $Z = 4$ ⁽⁴³⁾, et les éléments de symétrie imposent qu'il y ait au maximum :

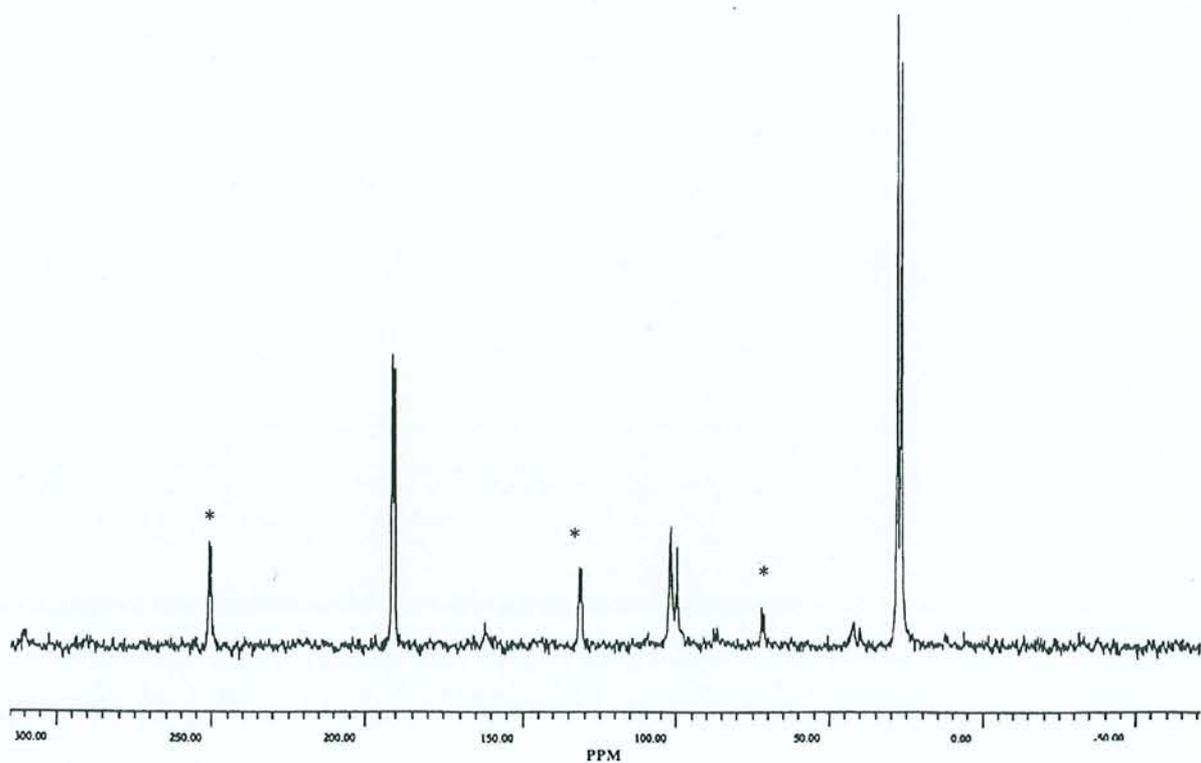
- 6 groupements CO ,
 - 3 CH ,
 - 6 CH_3
- inéquivalents.

Figure I.5 : spectres ^{13}C haute résolution enregistrés à 75,5 MHz. a) $\text{Zr}(\text{acac})_4$, b) $\text{Al}(\text{acac})_3$
(* bandes de rotation)

a)



b)



Si l'on compare avec les pics du spectre de poudre : sont visibles 2 pics correspondant aux CO, 3 aux CH et 2 aux CH₃. Là aussi, il n'y a aucune contradiction entre les renseignements apportés par les deux techniques.

Conclusion.

La combinaison de mesures de temps de relaxation longitudinale et de facteurs Overhauser pour les différents noyaux ¹³C des complexes métalliques d'acétylacétonates nous a permis, dans un premier temps de déterminer le temps de corrélation de réorientation τ_c moléculaire. A l'aide de cette valeur et de la largeur de raie à mi-hauteur des spectres d'oxygène-17, il nous a été possible par la suite d'atteindre la constante de couplage quadripolaire de ce dernier noyau.

La valeur de ce paramètre étant la même pour les complexes de zirconium et d'aluminium, le cation métallique perturbe donc la distribution électronique autour des atomes d'oxygène de façon identique dans chacun des cas.

Toujours pour les complexes de zirconium et d'aluminium, la méthode développée pour obtenir $\Delta\sigma'$ en solution conduit à des résultats qui sont comparables à ceux déterminés à l'état solide. Cela prouve la validité de cette méthode.

Dans le cas des complexes de magnésium, les renseignements apportés par l'étude des spectres de poudre RMN haute résolution ont montré que nous avons affaire, pour les deux complexes considérés, à des mélanges des deux formes du complexe hydraté. De plus les écarts dans les résultats obtenus à la fois par RMN en solution et RMN à l'état solide nous ont amené à penser que la structure de ces complexes en solution pouvait être différente de celle à l'état solide.

Pour les principaux éléments du tenseur d'écran et pour son terme d'anisotropie, les valeurs trouvées pour les complexes sont très proches de celles correspondant aux formes énoliques de l'acétylacétone et du tétraacétylacéthane.

De même, la constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17 dans les complexes est comparable à celle de la forme énolique de l'acétylacétone. Ces résultats nous amènent à conclure qu'il y a une grande similitude entre les structures électroniques des complexes et la forme énolique des β -dicétones, et donc que l'on peut considérer que la forme CE de la pentan-2,4-dione résulte de l'interaction d'un ion pentan-2,4-dionate avec H^+ . La molécule ainsi formée est neutre, comme les complexes étudiés.

Pour résumer, nous avons vu que pour les systèmes étudiés, la coordination à un cation métallique affectait peu la distribution électronique au niveau de la liaison $C=O$, quelque soit la charge de ce cation. Comme on est en présence d'une interaction cation-ligand de nature électrostatique, et que le rapport de la charge du cation à la charge totale des ligands est toujours égal à 1, les variations de $\Delta\sigma'$ et χ' sont faibles.

Ces résultats sont différents de ceux tirés de l'étude des composés phosphorylés ⁽¹¹⁾. Pour ces derniers, les résultats obtenus ont montré que la complexation influait sur l'environnement électronique des atomes d'oxygène par rapport à la situation où le ligand est libre, bien qu'aussi dans ce cas, on soit en présence d'interactions cation-ligand de nature électrostatique : ainsi le transfert d'électrons p depuis l'oxygène vers le phosphore est plus faible dans les complexes que dans la molécule de ligand libre.

I.3.2. Molécules carbonylées comportant le groupe CO.

Lorsque l'on souhaite obtenir des renseignements sur le tenseur d'écran d'un noyau dans une molécule, on a recours le plus souvent à la technique de RMN du solide. On effectue un spectre de l'échantillon mono ou polycristallin, ou encore de poudre, à partir duquel on déduit les termes principaux du tenseur d'écran. Cependant, cela n'est pas toujours facilement réalisable. Il arrive en effet que le produit que l'on souhaite étudier soit liquide à température ambiante, ce qui implique qu'il faille le refroidir pour en faire un spectre solide. Pour des échantillons qui sont solides à température ambiante, les spectres enregistrés ne sont pas toujours facilement exploitables, notamment lorsque l'atome qui nous intéresse est voisin d'un atome quadripolaire (l'azote-14 par exemple, dans les amides, situé à côté de la fonction carbonyle) : l'interaction avec ce noyau quadripolaire rend les spectres difficiles à interpréter.

Une autre question peut se poser : connaissant les composantes du tenseur d'écran de molécules à l'état solide, obtient-on les mêmes résultats en solution?

On peut se demander également quelle peut être l'influence de paramètres comme le pH de la solution, la nature du solvant, ou la coordination à un cation, sur les valeurs de la constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17 et sur le terme d'anisotropie du tenseur d'écran du carbone C(O).

Pour répondre à ces interrogations, nous nous sommes intéressés à toute une série de petites molécules porteuses du groupe CO. Elles sont présentées dans le tableau I.10 ci-dessous.

Nous séparerons ces molécules en deux groupes, d'un côté les amides et de l'autre les composés possédant une ou plusieurs fonctions carboxyliques.

La glycine a été étudiée dans trois domaines de pH, permettant ainsi d'observer quelle est l'évolution de $\Delta\sigma'$ et χ' en fonction de ce paramètre.

$C_6H_5-NH-COH$	Formanilide
$C_6H_5-NH-COCH_3$	Acétanilide
$C_6H_5-CO-NH_2$	Benzamide
C_6H_5-COOH	Acide benzoïque
$C_6H_5-COONa$	Benzoate de sodium
${}^-\text{OOC}-CH_2-NH_3^+$	Glycine (forme zwitterionique)
${}^-\text{OOC}-CH_2-NH_2$	Glycine (pH basique)
$HOOC-CH_2-NH_3^+$	Glycine (pH acide)
$({}^-\text{OOC}-CH_2)_2N-(CH_2)_2-N-(CH_2-COO^-)_2, 2 Na^+$	EDTA, sel disodique
$({}^-\text{OOC}-CH_2)_2N-(CH_2)_2-N-(CH_2-COO^-)_2, Mg^{2+}$	Mg^{2+} EDTA

tableau I.10 : molécules étudiées

L'acide benzoïque a, quant à lui, été étudié en solution dans un solvant aqueux et dans un solvant organique. Dans ce cas également, les variations des grandeurs $\Delta\sigma'$ et χ' pourront être discutées.

Pour cette même molécule, des calculs théoriques du terme $\Delta\sigma'$ et de la constante χ' ont été conduits de façon à obtenir des informations sur la nature du produit en solution.

Lorsque cela a été possible, le spectre RMN du composé solide a été réalisé et les valeurs de $\Delta\sigma'$ issues des deux techniques comparées.

Pour chacune des molécules étudiées, les différentes contributions à la relaxation longitudinale ont été évaluées.

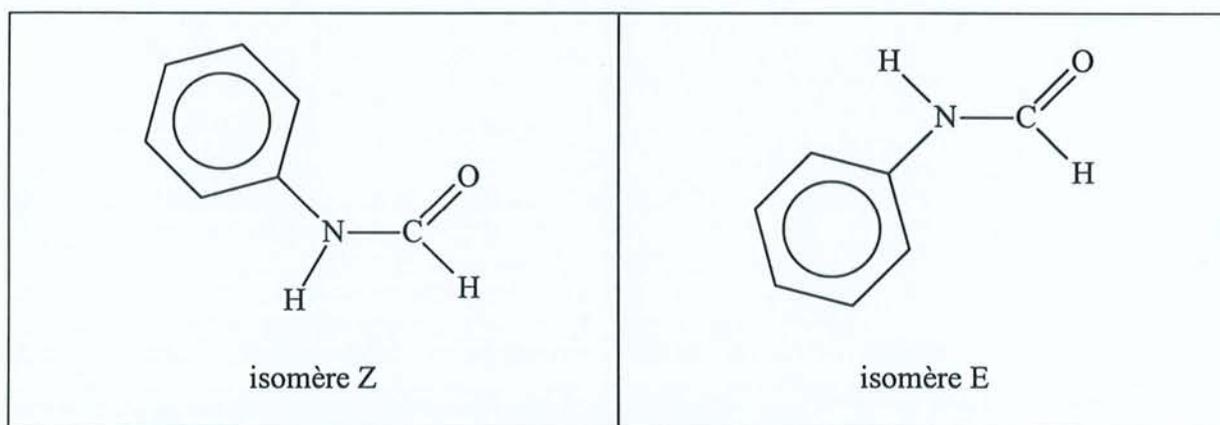
Toutes les expériences RMN ont été conduites à température ambiante.

I.3.2.1. Amides.

I.3.2.1.1. Formanilide.

Une solution 2 molaire de formanilide a été réalisée dans le chloroforme deutérié.

Le spectre RMN carbone-13 de cette solution montre deux séries de pics (figure I.6). Il existe en effet deux isomères en solution ⁽⁴⁴⁾. Comme la liaison C=O et le doublet libre de l'atome d'azote sont conjugués, la liaison N-C(O) présente un caractère partiel de double liaison, et la molécule est plane. Lorsque le groupement phényle et l'oxygène sont situés du même côté de cette liaison N-C(O) on a alors affaire à l'isomère Z du formanilide. Quand au contraire le phényle et l'oxygène sont de part et d'autre de la liaison N-C(O) il s'agit de l'isomère E.



On peut remarquer sur le spectre que l'un des deux isomères est majoritaire : c'est l'isomère Z ⁽⁴⁴⁾ ; les proportions Z/E sont à peu près 60/40.

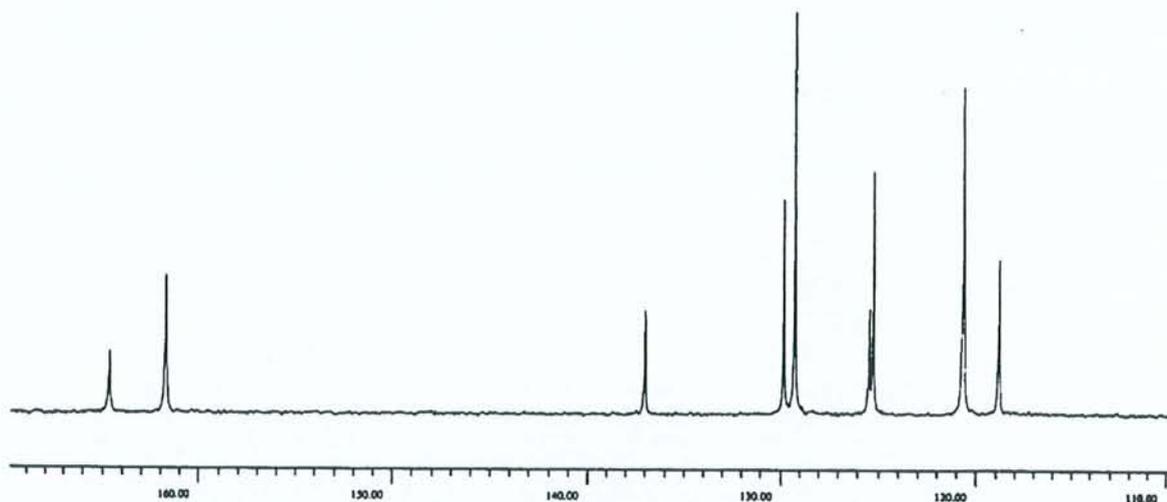


figure I.6 : spectre ^{13}C du formamide enregistré à 75,5 MHz.

Pour chacun des isomères, on a mesuré le temps de relaxation longitudinale à quatre fréquences différentes ; le facteur Overhauser de ce même carbone a été mesuré à 100,6 MHz. Le T_1 et le facteur NOE du proton en para du phényle ont également été déterminés à cette fréquence. Le spectre RMN de l'oxygène-17 de cette molécule a été enregistré à 54,2 MHz.

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau I.11.

On peut voir dans ce tableau que les T_1 du carbone lié à l'oxygène ne présentent pas un effet de fréquence très marqué, ainsi qu'on aurait pu l'attendre pour une anisotropie du tenseur d'écran importante. A la plus haute fréquence d'étude dont nous disposons (100,6 MHz) , là où l'on devrait observer un mécanisme d'anisotropie du tenseur d'écran le plus important, nous avons mesuré la facteur NOE du groupement carbonyle : la valeur trouvée , supérieure à 1,8 pour les deux isomères, est assez proche de la valeur maximale de 1,98. Cela confirme une faible participation à la relaxation de l'anisotropie du tenseur d'écran. On a dans ce cas une contribution majoritaire de relaxation due à l'interactions dipolaire ^{13}C - ^1H car il s'agit d'un formamide où le carbone du groupe amidique porte également un atome d'hydrogène.

		isomère Z	isomère E
T ₁ (CO) (s)	50,1 MHz	2,19	2,50
	62,9 MHz	1,73	1,99
	75,5 MHz	1,81	2,32
	100,6 MHz	1,71	2,08
η (CO)	100,6 MHz	1,88	1,83
T ₁ (CH _{para}) (s)	100,6 MHz	1,53	1,23
η (CH _{para})	100,6 MHz	1,70	1,80
Δv _{1/2} (¹⁷ O) (Hz)		798*	798*

tableau I.11 : T₁ (CO) à différentes fréquences, η (CO) , T₁ et η du CH_{para} à 100,6 MHz et largeur de raie en oxygène-17 pour les deux isomères du formanilide à 298 K.

* un seul pic pour les isomères Z et E

Les T₁ (CO) aux différentes fréquences sont légèrement dispersés : bien qu'elle ne soit pas largement prépondérante, l'anisotropie du tenseur d'écran existe, mais on ne dispose pas d'un effet suffisamment marqué pour quantifier cette contribution.

Il y a une faible différence entre les T₁ (CO) des deux isomères. Cela indique que :

- soit la distance du C(O) au(x) proton(s) participant à la relaxation dipolaire est différente d'un isomère à l'autre ;

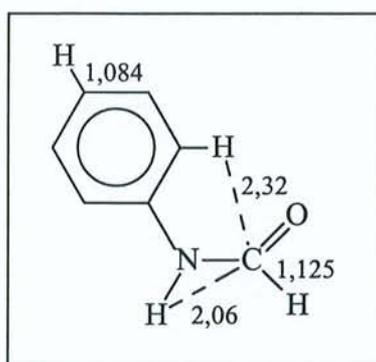
- soit, autre possibilité, c'est le temps de corrélation τ_c caractérisant la réorientation de la molécule en solution qui n'est pas le même pour les isomères Z et E.

Le tableau I.12 contient les valeurs des vitesses de relaxation dipolaire pour le carbone du groupe carbonyle et pour celui portant le H_{para} du phényle de chaque isomère.

T_{1d}^{-1} (s^{-1})	isomère Z	isomère E
C(O)	0,55	0,44
C(H_{para})	0,73	0,56

tableau I.12 : vitesses de relaxation dipolaire pour les C(O) et C(H_{para}) des deux isomères du formanilide à 100,6 MHz.

Les valeurs pour le carbonyle sont plus faibles que pour le C(H_{para}). Cette variation peut s'expliquer par le fait qu'il y a des différences entre les distances C-H dans ces deux groupes.



La liaison C- H_{para} vaut en effet 1,084 Å, alors que les différentes distances C(O)-H sont comprises entre 1,125 Å et 2,32 Å (voir figure ci-contre).

Pour l'isomère Z, la valeur moyenne de $T_1(\text{CO})$ vaut 1,86 s. Celle de $T_1(\text{CH})$ vaut 1,53 s. En ce qui concerne la relaxation dipolaire du CO, les protons situés à 2,06 et 2,32 Å ne

participent que pour quelques pour-cent à cette relaxation. Le rapport des distances

$$\left(\frac{r(\text{C} - \text{H}_{\text{para}})}{r(\text{C}(\text{O}) - \text{H})} \right)^6 = 0,80 \text{ est proche du rapport } \frac{T_1^{-1}(\text{C}(\text{O}) - \text{H})}{T_1^{-1}(\text{C} - \text{H}_{\text{para}})} = 0,82.$$

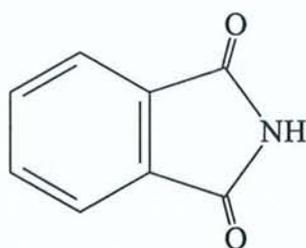
En RMN de l'oxygène-17, on n'observe pour le formanilide qu'un seul signal ; celui-ci représente la somme des pics de chacun des isomères Z et E. On ne peut donc pas calculer précisément χ' pour chaque isomère. Pourtant, à l'aide de quelques hypothèses, une valeur approchée de χ' peut être déterminée.

Si on suppose que :

- on a la même proportion de chacun des isomères,
- leur constante de couplage quadripolaire χ' est proche,
- le déplacement chimique du signal d'oxygène-17 est le même,

alors la largeur de raie du signal global que l'on observe est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée du produit des temps de corrélation des isomères : le calcul conduit à une valeur approchée $\chi' = 9,4$ MHz.

Ce résultat est assez proche de ce que donne l'étude RQN de la molécule de phthalimide ⁽⁴⁵⁾ : $\chi = 9,455$ MHz et $\zeta = 0,181$, soit $\chi' = 9,66$ MHz.



phthalimide

I.3.2.1.2.Acétanilide.

Cette molécule diffère de la précédente par un groupement méthyle qui substitue le proton du CO amidique. Elle est étudiée dans les mêmes conditions de concentration et de solvant que la molécule de formanilide (2 M dans CDCl_3).

Nous allons pouvoir maintenant observer pour l'atome de carbone C(O), un effet de la fréquence d'étude sur les T_1 , à cause de l'anisotropie du tenseur d'écran.

Le spectre ^{13}C de l'acétanilide (figure I.7) ne présente plus qu'une seule série de pics : comme dans le cas du formanilide, la liaison N-C(O) possède un caractère partiel de double liaison, mais dans le cas présent, l'un des isomères est largement majoritaire. Pour des raisons d'encombrement stérique, il s'agit de l'isomère dans lequel les groupements phényle et méthyle sont situés de part et d'autre de la liaison N-C(O) . Par RMN, on ne distingue alors que ce seul isomère(E) ⁽⁴⁶⁾.

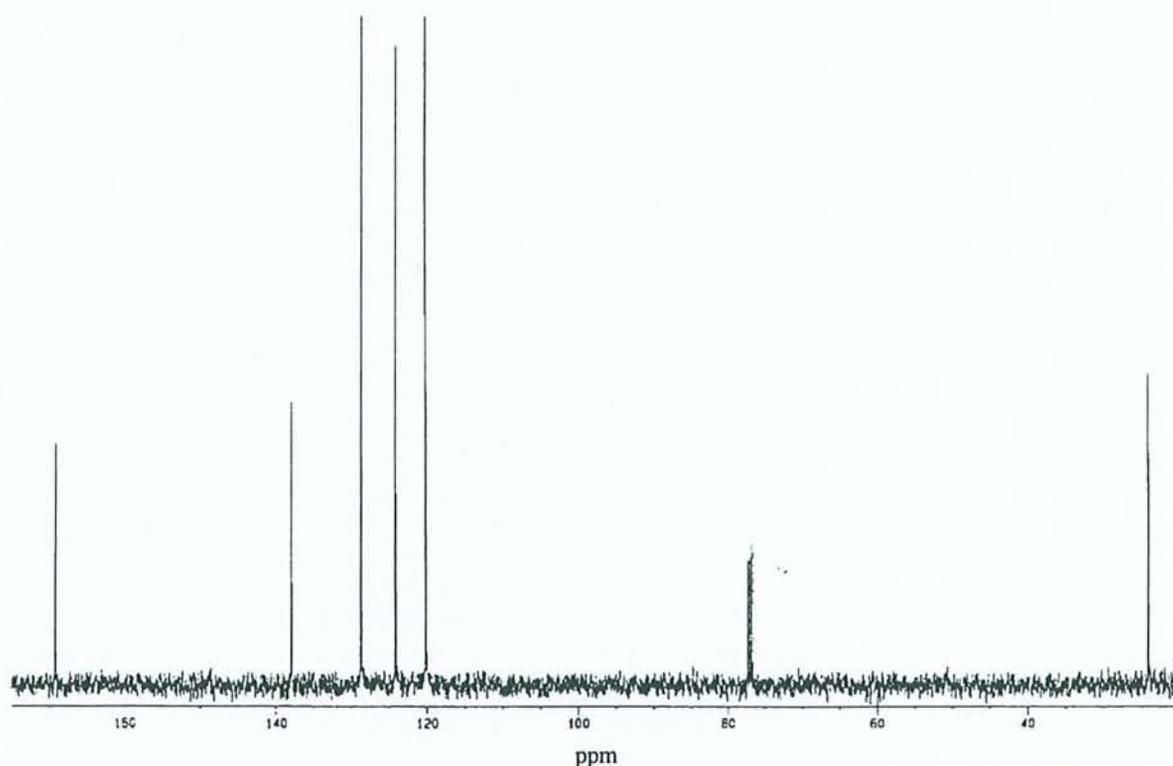


Figure I.7 :spectre ^{13}C de l'acétanilide dans CDCl_3 , à 100,6 MHz.

Comme dans le cas précédent, on a mesuré pour l'acétanilide le temps de relaxation longitudinale du C(O) à quatre fréquences différentes ; le facteur Overhauser de ce même carbone a été mesuré à 100,6 MHz. Le T_1 et le facteur NOE du proton en para du phényle ont également été déterminés à cette fréquence. Le spectre d'oxygène-17 de cette molécule a été enregistré à 54,2 MHz.

Les valeurs sont rassemblées dans le tableau I.13 .

On peut constater que la valeur du facteur NOE du C(O) mesurée à 100,6 MHz est loin de la valeur maximale , ce qui indique bien une contribution importante d'anisotropie du tenseur d'écran.

Les points $T_1^{-1}(\text{CO})$ sont alignés en fonction du carré de la fréquence d'observation (coefficient de régression = 0,983) et la pente de cette droite conduit à la détermination de la quantité $\Delta\sigma'^2 \cdot \tau_c = 5,4 \cdot 10^{-19}$ s.

A partir des paramètres RMN du C(H_{para}) , il est possible, à l'aide des relations (I-24) et (I-25) de calculer le temps de corrélation τ_c , qui caractérise la réorientation du vecteur C- H_{para} . On trouve : $\tau_c = 3,1 \cdot 10^{-11}$ s.

Le cycle phényle peut tourner autour d'un axe passant par les atomes N, C_{ipso} . Le mouvement du vecteur C- H_{para} , situé sur cet axe, n'est pas sensible cette rotation interne. Alors le temps de corrélation τ_c que l'on vient de calculer est caractéristique du mouvement de la molécule dans son ensemble. Cela nous permet de calculer la valeur du terme d'anisotropie du tenseur d'écran du carbone C(O) : $\Delta\sigma' = 132$ ppm.

	50,1 MHz	17,9
T_1 (CO)	62,9 MHz	15,8
(s)	75,5 MHz	15,5
	100,6 MHz	12,7
η (CO)	100,6 MHz	0,95
T_1 (CH _{para}) (s)	100,6 MHz	1,31
η (CH _{para})	100,6 MHz	1,72
$\Delta\nu_{1/2}$ (¹⁷ O) (Hz)		1005

tableau I.13 : T_1 (CO) à différentes fréquences, η (CO), T_1 et η du CH_{para} à 100,6 MHz et largeur de raie en oxygène-17 pour l'acétanilide.

Pour l'acétanilide à l'état solide, une étude RMN a conduit à une valeur de $\Delta\sigma' = 137\text{ppm}$ ^(46,47). Il n'y a donc que peu de différence entre les valeurs en solution et à l'état solide : cela signifie que dans ces deux états on rencontre un environnement électronique comparable au niveau des C(O).

La largeur de raie du signal d'oxygène-17 est de 1005 Hz. Le temps de corrélation est $\tau_c = 3,1 \cdot 10^{-11}\text{s}$, ce qui nous permet en utilisant les relations (I-22) et (I-23) de calculer la constante de couplage quadripolaire $\chi' = 10,4\text{ MHz}$. Cette valeur est légèrement supérieure à celle calculée pour le formanilide mais reste du même ordre de grandeur que celle trouvée par RQN pour le phtalamide ⁽⁴⁵⁾.

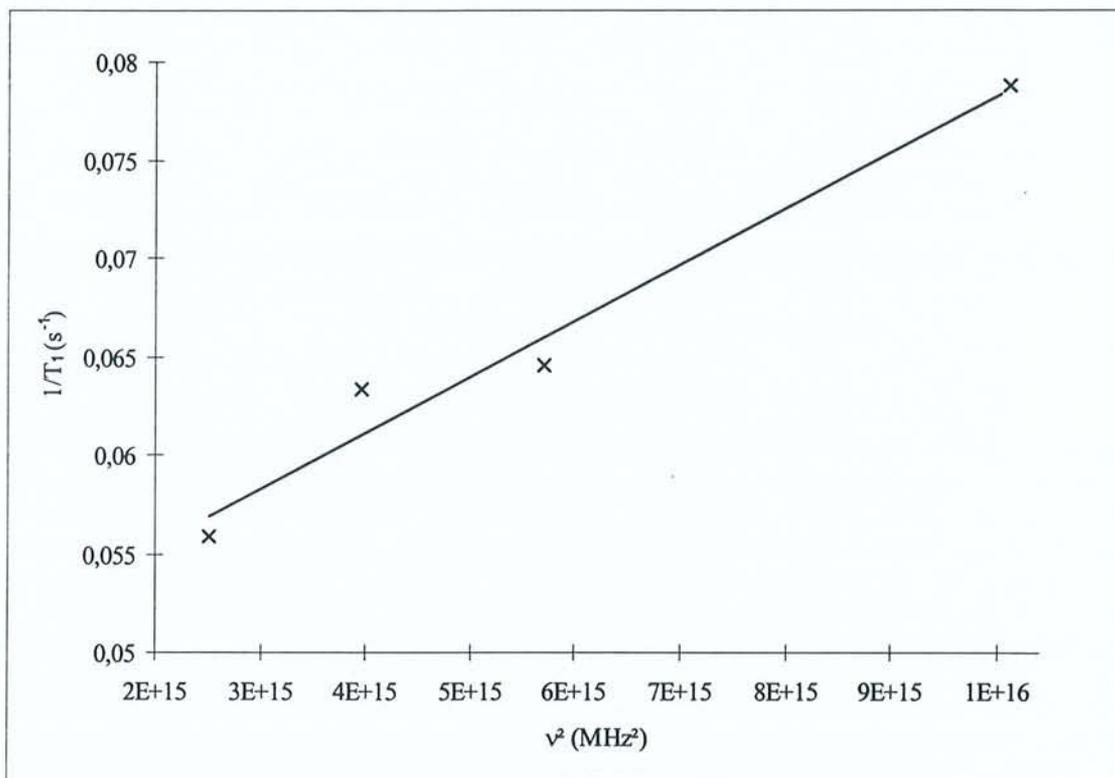


figure I.8 : courbe $T_1^{-1} = f(v^2)$ pour l'acétanilide à 298 K.

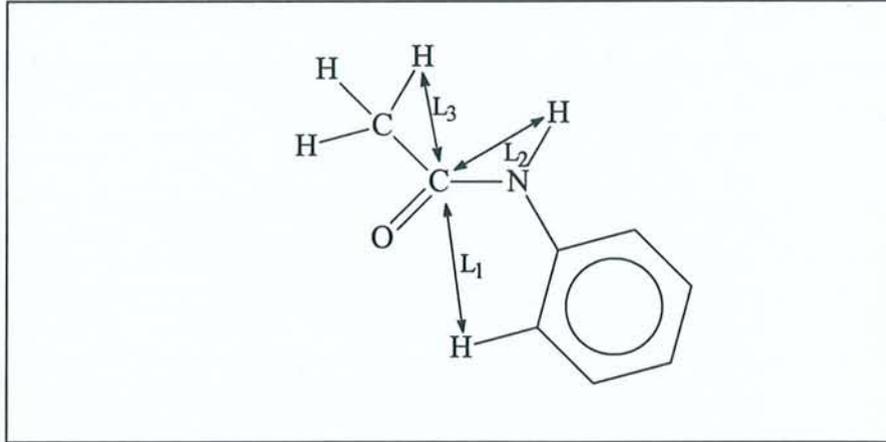
Nous disposons de toutes les données à 100,6 MHz concernant le C(O) pour calculer les diverses contributions à la vitesse de relaxation longitudinale.

La vitesse de relaxation globale vaut : $T_1^{-1} = 7,86 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- à partir des mesures faites à fréquence variable, on peut déterminer la vitesse de relaxation longitudinale due au phénomène d'anisotropie du tenseur d'écran. On sait que la pente de la droite $T_1^{-1} = f(v^2)$ vaut $2,82 \cdot 10^{-18}$. En utilisant la relation (I-27), on déduit $T_{\text{ladc}}^{-1} = 2,86 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

- à l'aide de la relation (I-24) on peut avoir la valeur de la vitesse de relaxation dipolaire : $T_{\text{ld}}^{-1} = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Ainsi qu'on l'a fait pour la forme CE de Hacac, on peut également utiliser les formules de Woessner ⁽³²⁾ pour le calcul de T_{1d}^{-1} .



Les distances indiquées sur la figure valent ^(48,49,50):

$$L_1 = 2,62 \text{ \AA}$$

$$L_2 = 2,04 \text{ \AA}$$

$$L_3 = 2,14 \text{ \AA}$$

Et l'expression de la vitesse de relaxation dipolaire est de la forme :

$$T_{1d}^{-1} = K \left[\frac{3J(\omega)}{L_3^6} + \frac{\tau_c}{L_2^6} + \frac{\tau_c}{L_1^6} \right]$$

On a déterminé $\tau_c = 3,1 \cdot 10^{-11}$ s. On prendra une valeur de ρ identique à celle que l'on a calculée pour la forme CE de Hacac, à savoir $\rho = 15$. Cela permet, en utilisant la relation (I-34) d'exprimer la fonction densité spectrale :

$$J(\omega) = B_{00}\tau_c + B_{10} \frac{6\tau_c}{6+\rho} + B_{20} \frac{3\tau_c}{3+2\rho} \quad (\text{I-34})$$

D'après les données cristallographiques, l'angle β intervenant dans les expressions des B_{i0} vaut approximativement 30° , comme dans Hacac.

On aboutit alors à $J(\omega) = 1,69.10^{-11} \text{ s}$, puis à $T_{1d}^{-1} = 3,8.10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

La vitesse dipolaire que l'on vient de calculer est la même que celle que l'on a obtenue à partir des paramètres RMN du carbone C(O), ce qui indique la validité de nos mesures.

Les vitesses T_{1adc}^{-1} et T_{1d}^{-1} contribuent pour 36 % et 48 % respectivement à la relaxation totale. Les 16 % manquants peuvent être dus à des interactions de spin-rotation ou à la présence de traces d'impuretés paramagnétiques.

I.3.2.1.3. Benzamide.

Nous avons commencé par étudier cette molécule en utilisant comme solvant le méthanol totalement deutérié. La solution réalisée était 1,4 molaire dans CD_3OD .

Les paramètres RMN ont été mesurés dans les mêmes conditions que pour le formanilide et l'acétanilide.

Dans ce solvant, le spectre ^{13}C du benzamide montre pour le carbone $C(O)$, et dans une moindre mesure pour le C_{ipso} du cycle phényle, un dédoublement du pic (figure I.9). Cette constatation s'explique par le fait que dans le solvant choisi, les protons portés par l'azote amino s'échangent avec des atomes de deutérium du méthanol- d_4 : on devrait en fait pouvoir observer trois signaux correspondant aux espèces possédant $-NH_2$, $-NHD$ et $-ND_2$ ^(51,52,53).

Pour mesurer les T_1 du $C(O)$ sur cette solution, nous avons considéré le pic de plus haute intensité, correspondant à un groupe amino deux fois deutérié.

De façon à éviter un échange isotopique en solution, nous avons par la suite utilisé comme solvant CD_3OH . Les mêmes mesures que précédemment ont été réalisées. L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau I.14.

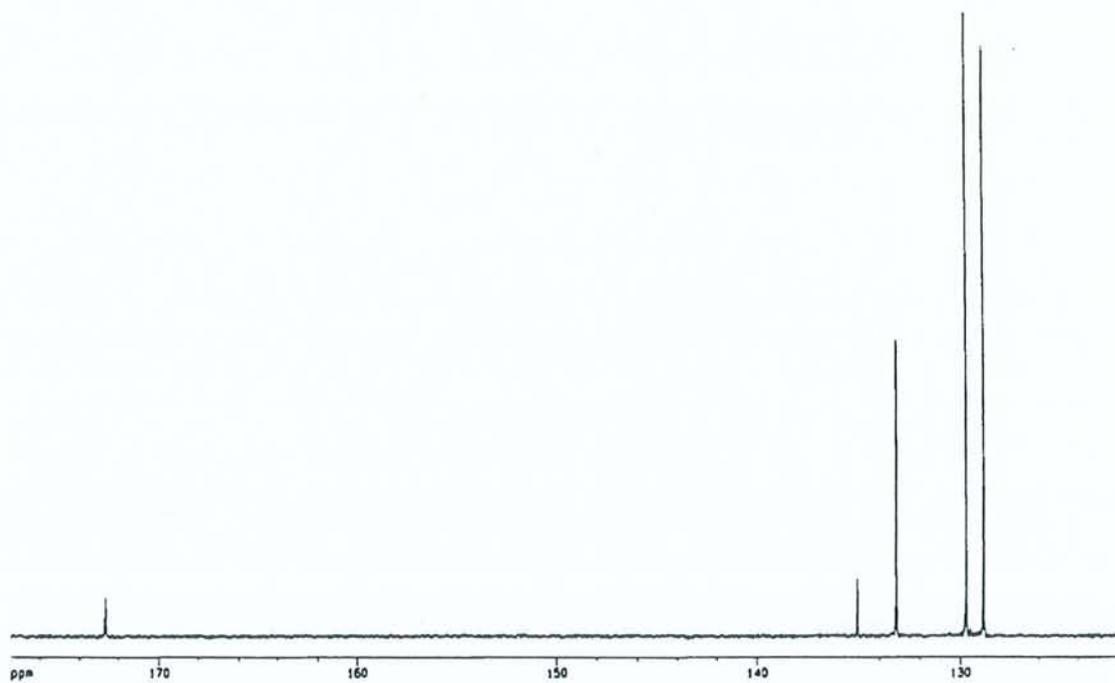
On peut constater que :

- les temps de relaxation longitudinale que l'on mesure pour le $C(O)$ sont plus longs dans le cas où le solvant est CD_3OD ;
- le NOE du $C(O)$ est beaucoup plus faible dans CD_3OD .

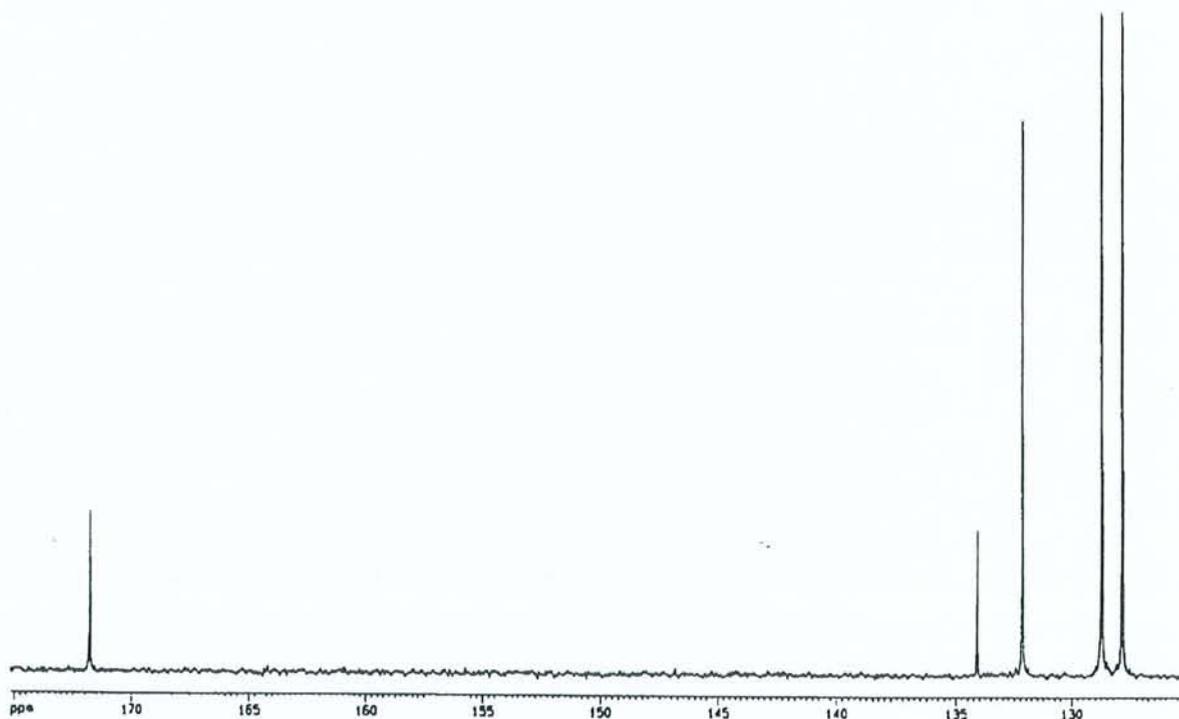
Cela indique bien qu'il se produit une deutérioration du groupement amino lorsque le solvant est CD_3OD .

figure I.9 : spectre ^{13}C du benzamide à 100,6 MHz ; a) dans CD_3OD , b) dans CD_3OH .

a)



b)



Pour les deux solutions envisagées, on observe un effet de fréquence sur les T_1 C(O). La pente des droites $T_1^{-1} = f(\nu^2)$ donne les quantités $\Delta\sigma'^2 \cdot \tau_c$: elles valent $2,99 \cdot 10^{-19}$ s (solution dans CD_3OD) et $3,07 \cdot 10^{-19}$ s (solution dans CD_3OH).

		dans CD_3OD	dans CD_3OH
T_1 (CO)	50,1 MHz	41,7	28,2
	62,9 MHz	37,8	25,8
	(s) 75,5 MHz	36,8	26,1
	100,6 MHz	27,7	20,8
η (CO)	100,6 MHz	0,20	1,03
T_1 (CH_{para}) (s)	100,6 MHz	1,95	2,16
η (CH_{para})	100,6 MHz	1,74	1,81
$\Delta\nu_{1/2}$ (^{17}O) (Hz)		493	-

tableau I.14 : T_1 (CO) à différentes fréquences, η (CO), T_1 et η du CH_{para} à 100,6 MHz et largeur de raie en oxygène-17 pour le benzamide.

Le mouvement du vecteur C- H_{para} n'est pas affecté par la rotation du groupe phényle. Le temps de corrélation de réorientation de ce vecteur est alors caractéristique de la réorientation de l'ensemble de la molécule. On peut le calculer en se servant des équations (I-24) et (I-26).

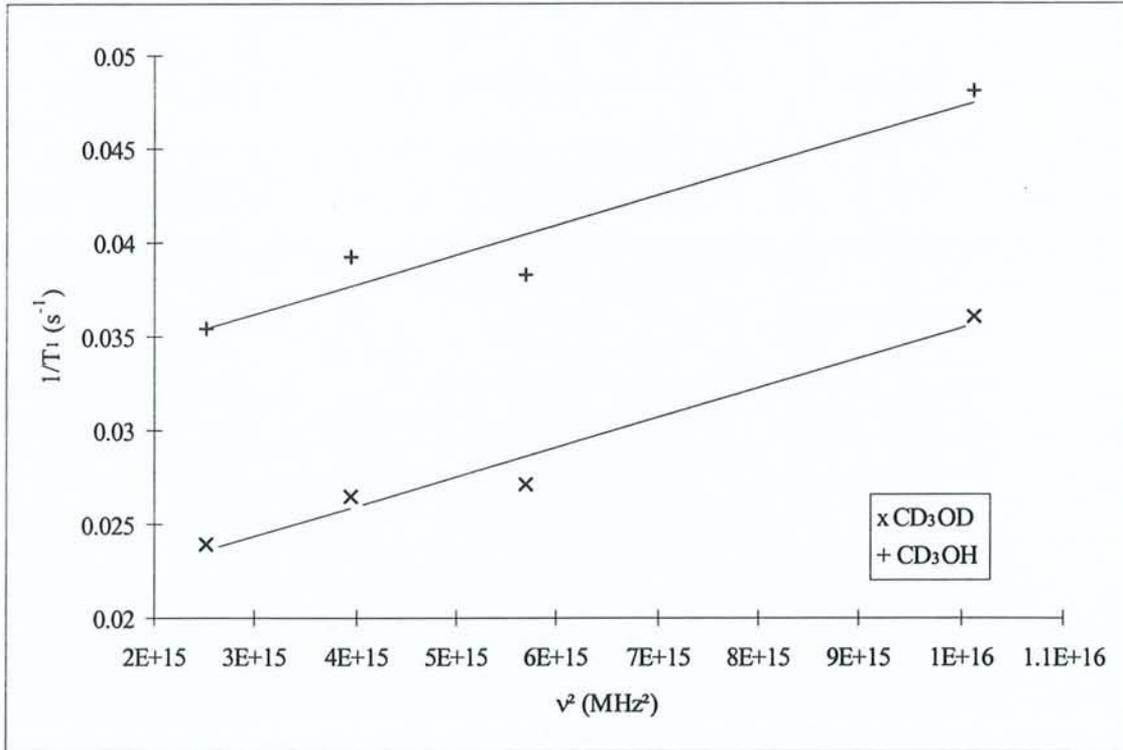


figure I.10 : courbes $T_1^{-1}(\text{CO}) = f(\nu^2)$ pour le benzamide en solution dans CD_3OD et CD_3OH à 298 K.

On peut maintenant déterminer le terme d'anisotropie du tenseur d'écran. Ces calculs sont résumés dans le tableau I.15.

	dans CD_3OD	dans CD_3OH
τ_c (s)	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
$\Delta\sigma'$ (ppm)	120	121

tableau I.15 : temps de corrélation de réorientation et terme d'anisotropie d'écran pour le benzamide en solution dans le méthanol- d_4 et d_3 .

On peut constater que dans les deux cas envisagés, les valeurs de τ_c et $\Delta\sigma'$ sont quasi identiques.

Le terme d'anisotropie du tenseur d'écran est trouvé proche de la valeur typique de 125 ppm des peptides à l'état solide ⁽⁴⁶⁾.

Le spectre de l'oxygène-17 a été enregistré sur la solution de méthanol-d₄. La largeur de 493 Hz du signal observé conduit à une valeur de la constante de couplage quadripolaire de $\chi' = 8,8$ MHz.

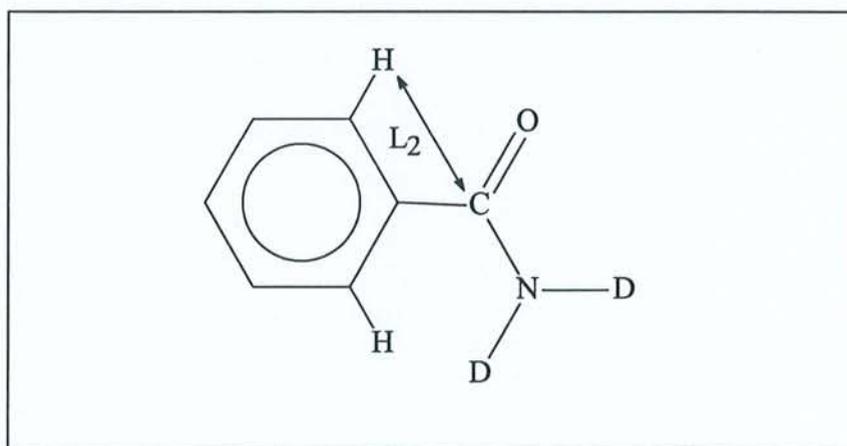
Nous pouvons calculer pour le C(O) quelles sont les contributions à la vitesses de relaxation longitudinale, à la fréquence de 100,6 MHz.

La contribution due à l'anisotropie du tenseur d'écran est obtenue d'après l'étude à fréquence variable du T₁ C(O).

On peut calculer de deux manières la contribution dipolaire, à l'aide des T₁ et facteur NOE du C(O), ou bien à partir des données cristallographiques et en utilisant l'équation (I-26).

Pour la deuxième de ces méthodes :

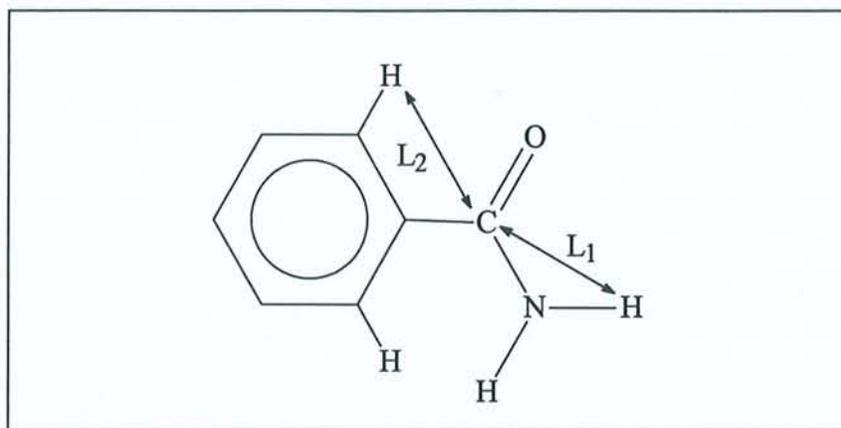
- dans CD₃OD :



$$T_{1d}^{-1} = K \left[\frac{2\tau_c}{(2,72 \cdot 10^{-10})^6} \right] = 3,73 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

- dans CD_3OH :

On néglige les interactions intermoléculaires avec le solvant. $L_1 = 2,02 \text{ \AA}$ et $L_2 = 2,72 \text{ \AA}$.



$$T_{\text{id}}^{-1} = K \left[\frac{2\tau_c}{(2,02 \cdot 10^{-10})^6} + \frac{2\tau_c}{(2,72 \cdot 10^{-10})^6} \right] = 24,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Toutes ces contributions sont rassemblées dans le tableau I.16.

Comme on trouve les mêmes résultats pour T_{id}^{-1} par les deux méthodes, cela signifie que les valeurs de τ_c utilisées pour le calcul sont justes, et que le mouvement moléculaire peut être considéré comme isotrope.

	dans CD ₃ OD	dans CD ₃ OH
T_{ladc}^{-1} (s ⁻¹)	15,9.10 ⁻³	16,3.10 ⁻³
T_{id}^{-1} (s ⁻¹)	3,63.10 ⁻³ 3,73.10 ⁻³	24,9.10 ⁻³ 24,7.10 ⁻³
T_1^{-1} (s ⁻¹)	36,1.10 ⁻³	48,1.10 ⁻³

tableau I.16 : contributions à la vitesse de relaxation longitudinale pour le C(O) du benzamide à 100,6 MHz

Pour T_{id}^{-1} , valeurs obtenues à partir de T_1 et NOE (1^{ère} ligne) et en utilisant l'équation (I-26) (2^{ème} ligne)

Norton ⁽⁵³⁾ avait conclu d'une étude RMN du benzamide que la réorientation de la molécule n'était pas isotrope : il trouvait en effet des temps de relaxation longitudinale différents pour les C(H_{ortho} ou H_{méta}) et les C(H_{para}) ; il faut attribuer ces variations au fait qu'il y a dans la molécule une rotation interne du groupement phényle autour de la liaison C_{ipso} - C(O), et que la réorientation des vecteurs C-H_{ortho} ou C-H_{méta} est affectée par cette rotation interne, alors que le vecteur C-H_{para}, situé sur l'axe de rotation ne l'est pas.

Les vitesses T_{ladc}^{-1} et T_{id}^{-1} n'expliquent pas la totalité de la vitesse de relaxation totale. Les contributions manquantes sont dues à l'intervention d'autres mécanismes de relaxation.

Nous avons envisagé que cela pourrait être dû, entre autre, aux interactions :

1) entre le C(O) et l'azote amino ;

2) entre le C(O) et le deutérium.

Nous avons utilisé pour cela une formule plus générale :

$$T_{1d}^{-1} = \left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2 \hbar^2 \frac{20}{15} [I_X(I_X + 1)] N_X \frac{\gamma_X^2 \gamma_C^2}{r_{CX}^6} \tau_c$$

où I_X et γ_X sont le nombre de spin et le rapport gyromagnétique du noyau X en interaction avec le carbone considéré, et r_{CX} la distance séparant ce carbone et le noyau X.

1) $^{13}\text{C}-^{14}\text{N}$:

$$r_{CN} = 1,322 \text{ \AA}$$

$$\tau_c = 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

$$\gamma_N = 1,93 \cdot 10^7 \text{ rad.T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$I_N = 1$$

$$\text{et alors } T_{1d}^{-1} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

2) $^{13}\text{C}-^2\text{H}$:

$$r_{CD} = 2,051 \text{ \AA}$$

$$\tau_c = 2,1 \cdot 10^{-11} \text{ s}^{-1}$$

$$\gamma_D = 4,11 \cdot 10^7 \text{ rad.T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$I_D = 1$$

$$\text{et alors } T_{1d}^{-1} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}.$$

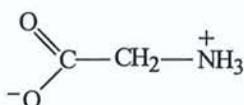
Ces contributions dipolaires ne sont pas suffisamment importantes pour justifier la contribution manquante à la relaxation longitudinale, ce qui renforce le fait qu'il peut y avoir dans le système des interactions de spin-rotation, ou bien une impureté paramagnétique à l'état de traces.

I.3.2.2.Molécules renfermant le groupe COOH.

I.3.2.2.1.Glycine.

Afin de savoir quelle peut être l'influence du pH sur les paramètres $\Delta\sigma'$ et χ' , nous avons décidé de nous intéresser au plus simple des amino-acides, la glycine. Trois solutions ont été réalisées avec ce composé, dans trois domaines de pH différents, acide, neutre et basique. Pour ces trois solutions, l'état de protonation du groupe carboxylique et du groupe amino diffère, et il est intéressant de voir si χ' et $\Delta\sigma'$ sont sensibles à ces différentes situations.

Nous avons commencé par étudier cet acide aminé en solution dans un mélange H_2O/D_2O (dans le rapport 2/1) à $pH = 6,4$. Dans ces conditions, nous avons en solution la glycine sous forme zwitterionique. La concentration de la solution est 2 mol.l^{-1} .



Glycine
zwitterionique

Le temps de relaxation longitudinale du carbone C(O) a été mesuré à quatre fréquences différentes ; le facteur Overhauser de ce même noyau a lui été mesuré à 100,6 MHz et 75,5 MHz. La détermination du T_1 et du facteur NOE du groupement CH_2 s'est faite à 100,6 MHz. Enfin, le spectre RMN d'oxygène-17 a été enregistré à 54,2 MHz.

Dans le mélange aqueux (H_2O/D_2O), des interactions dipolaires intermoléculaires entre les noyaux ^{13}C et 1H peuvent se produire. C'est pourquoi nous avons également envisagé d'étudier la glycine dans l'eau lourde seulement. Une solution 2 molaire a été réalisée, et son pH ajusté à 6,74.

Les mêmes mesures RMN ont été faites sur cette solution. Les résultats sont compilés dans le tableau I.17.

		dans D ₂ O/H ₂ O	dans D ₂ O
T ₁ (CO) (s)	50,1 MHz	36,5	-
	62,9 MHz	32,6	42,2
	75,5 MHz	31,5	38,9
	100,6 MHz	26,2	33,9
η (CO)	75,5 MHz	0,88	-
	100,6 MHz	0,80	0,60
T ₁ (CH ₂) (s)	100,6 MHz	2,93	2,71
η (CH ₂)	100,6 MHz	1,92	1,94
Δν _{1/2} (¹⁷ O) (Hz)		260	289

tableau (L.17) : T₁ (CO) à différentes fréquences, η (CO) à 75,5 et 100,6 MHz, T₁ et η du CH₂ à 100,6 MHz et largeur de raie en oxygène-17 pour la glycine zwitterionique à 298K.

Comme on pouvait s'y attendre, les valeurs des temps de relaxation longitudinale du C(O) varient d'une solution à l'autre : ils sont plus longs dans D₂O. Les valeurs des T₁ du CH₂ sont sensiblement identiques : on trouve T₁ un peu plus court dans D₂O, cette différence provenant du fait que le mélange (H₂O/D₂O) est moins visqueux que D₂O seule.

Les T₁ du C(O) présentent dans les deux solutions un effet de fréquence dû à l'anisotropie du tenseur d'écran. La pente des droites $T_1^{-1} = f(\nu^2)$ fournit la quantité $\Delta\sigma'^2\tau_c$.

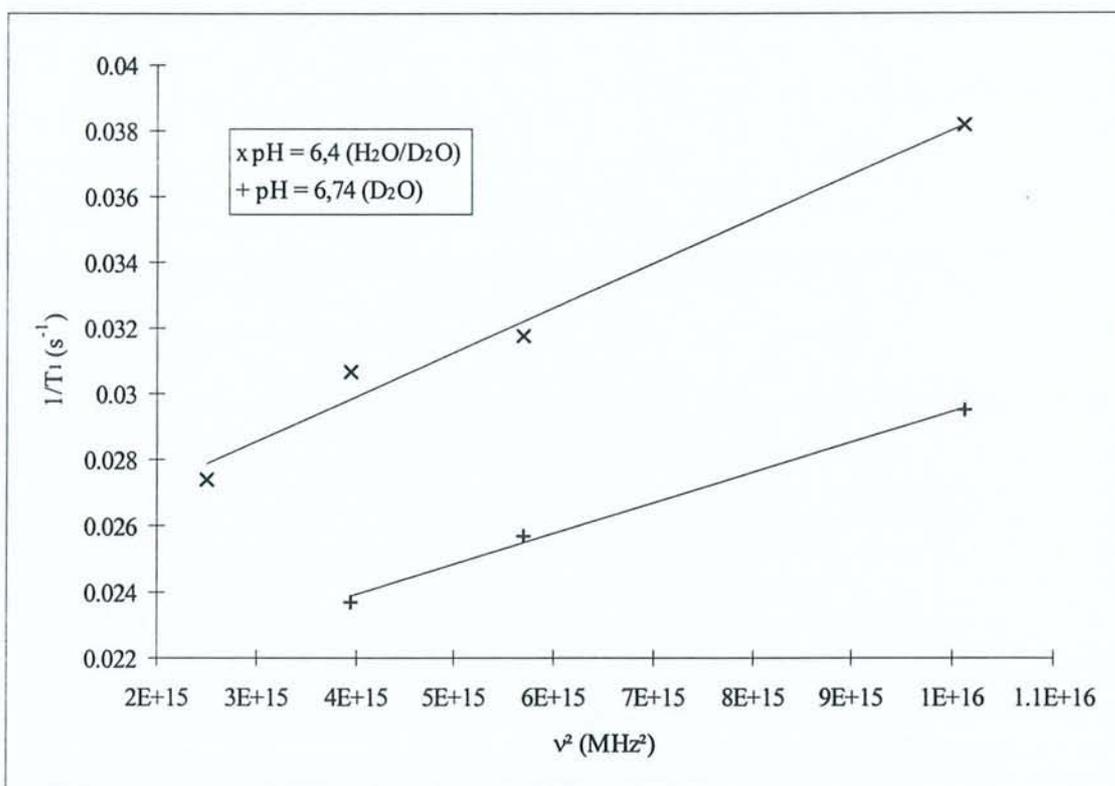


figure I.11 : courbes $T_1^{-1}(\text{CO}) = f(\nu^2)$ pour la glycine sous forme zwitterionique dans ($\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$) et D_2O à 298 K.

On obtient $2,57 \cdot 10^{-19}$ s pour la glycine dans $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ ($r = 0,991$) et $1,76 \cdot 10^{-19}$ s dans D_2O ($r = 0,997$).

On dispose des temps de relaxation longitudinale et facteur Overhauser du groupement CH_2 de la molécule. On peut remarquer que le facteur NOE est presque maximal, indiquant par là que ce sont les interactions dipolaires qui sont principalement responsables de la relaxation de ce noyau. Il est possible de calculer le temps de corrélation de réorientation des vecteurs C-H de la glycine à l'aide de ces paramètres RMN. Le problème ici est que ce temps de corrélation n'est pas égal à celui qui caractérise la réorientation de l'ensemble de la molécule. En effet, au sein de celle-ci, il y a une rotation libre autour de la liaison $\text{C}(\text{H}_2)\text{-C}(\text{O})$.

Il est néanmoins possible de calculer le temps de réorientation du vecteur $\text{C}(\text{H}_2)\text{-C}(\text{O})$ qui est celui qui nous intéresse. Sa valeur nous sera nécessaire par la suite pour déterminer les paramètres $\Delta\sigma'$ et χ' .

Appelons ce temps de corrélation τ_{cc} . Nous pouvons utiliser la relation (I-34) et écrire pour les carbones C(H₂) et C(O) les expressions donnant la fonction densité spectrale de ces noyaux :

- pour C(H₂) :

$$J_{\text{CH}_2}(\omega) = B_{00}\tau_{cc} + B_{10}\frac{6\tau_{cc}}{6+\rho} + B_{20}\frac{3\tau_{cc}}{3+2\rho} \quad (\text{I-38})$$

- pour C(O) :

$$J_{\text{CO}}(\omega) = B'_{00}\tau_{cc} + B'_{10}\frac{6\tau_{cc}}{6+\rho} + B'_{20}\frac{3\tau_{cc}}{3+2\rho} \quad (\text{I-39})$$

On a toujours :

$$B_{00} = \frac{1}{4}(3\cos^2\beta - 1)^2$$

$$B_{10} = 3\sin^2\beta\cos^2\beta$$

$$B_{20} = \frac{3}{4}\sin^4\beta$$

La grandeur ρ correspond au rapport des temps de corrélation τ_{cc} et τ_i . Ainsi qu'on l'a déjà dit, τ_{cc} caractérise la réorientation de la molécule, et τ_i caractérise quant à lui, la rotation interne autour de la liaison C(H₂)-C(O).

Les fonctions de densité spectrale que l'on a écrites plus haut peuvent également s'exprimer en fonction des paramètres RMN des noyaux concernés, de la vitesse dipolaire de relaxation, et des paramètres structuraux de la molécule.

On a :

$$T_{\text{id}}^{-1} = \frac{\eta}{\eta_0} T_1^{-1} = K \sum_{i=1}^N \frac{J_i(\omega)}{r_i^6} \quad (\text{I-40})$$

La constante K vaut $3,6 \cdot 10^{-50} \text{ m}^6 \cdot \text{s}^{-2}$.

$$\text{Pour CH}_2, r = 1,09 \text{ \AA} \text{ et } T_{\text{id}}^{-1}(\text{CH}_2) = \frac{1,94}{1,988 \times 2,71} = K \frac{2J_{\text{CH}_2}(\omega)}{(1,09 \cdot 10^{-10})^6}$$

alors $J_{\text{CH}_2}(\omega) = 8,4 \cdot 10^{-12} \text{ s}$

$$\text{Pour CO, } r = 2,14 \text{ \AA} \text{ et } T_{\text{id}}^{-1}(\text{CO}) = \frac{0,605}{1,988 \times 33,9} = K \frac{2J_{\text{CO}}(\omega)}{(2,14 \cdot 10^{-10})^6}$$

alors $J_{\text{CO}}(\omega) = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ s}$

Les angles β et β' sont déterminés d'après les données cristallographiques concernant la glycine ⁽⁵⁴⁾ :

- pour CH₂, il vaut $\beta = 109^\circ$, conduisant à : $B_{00} = 0,111$, $B_{10} = 0,296$, $B_{20} = 0,597$

- pour CO, il vaut $\beta' = 29^\circ$ et alors $B'_{00} = 0,428$, $B'_{10} = 0,531$, $B'_{20} = 0,039$

Si nous revenons aux expressions (I-38) et (I-39), on peut voir que celles-ci constituent un système de deux équations à deux inconnues, τ_{cc} et τ_i , ou τ_{cc} et ρ .

En combinant ces deux relations de façon à faire disparaître τ_{cc} , on aboutit à une équation du second degré en ρ . Son expression littérale est :

$$\begin{aligned}
& 2(B_{00}J_{CO}(\omega) - B'_{00}J_{CH_2}(\omega)) \rho^2 \\
& + [(15B_{00} + 12B_{10} + 3B_{20})J_{CO}(\omega) - (15B'_{00} + 12B'_{10} + 3B'_{20})J_{CH_2}(\omega)] \rho \quad (I-41) \\
& + 18[(B_{00} + B_{10} + B_{20})J_{CO}(\omega) - (B'_{00} + B'_{10} + B'_{20})J_{CH_2}(\omega)] = 0
\end{aligned}$$

Pour notre système, on a :

$$-4,513\rho^2 - 24,168\rho + 65,722 = 0$$

La résolution de ce polynôme conduit à une valeur de ρ égale à 1,98.

En reportant cette valeur dans l'une des équations (I-38) ou (I-39), on peut calculer τ_{cc} et ensuite déduire τ_i .

Pour la glycine dans D_2O à $pH = 6,74$, on trouve :

$$\begin{aligned}
\tau_{cc} &= 1,4 \cdot 10^{-11} \text{ s} \\
\tau_i &= 7 \cdot 10^{-12} \text{ s}
\end{aligned}$$

Si on réalise le même calcul à partir des données de la glycine en solution dans le mélange (H_2O/D_2O), les valeurs de τ_{cc} et τ_i auxquelles on aboutit sont mauvaises, ce qui est normal puisque la procédure ne prend pas en compte les interactions dipolaires intermoléculaires pour l'écriture des densités spectrales et des vitesses de relaxation dipolaire.

Pour la glycine zwitterionique en solution dans D_2O , la valeur de τ_{cc} que l'on a déterminée plus haut est proche de celle calculée par Canet et al. ^(55,56) pour la glycine enrichie en ^{13}C et 2H ; elle est proche également des 17 ps déterminées par Tritt-Goc et Fiat ⁽⁵⁷⁾. Par contre, nous trouvons une valeur de τ_i plus grande (2 ps pour Néry et Canet ⁽⁵⁵⁾).

Pearson et al. ⁽⁵⁸⁾, pour une solution 2 molaire de glycine dans D₂O, ont calculé des temps de corrélation effectifs pour les carbones C(O) et C(H₂) de 10,3 et 8 ps. Ces valeurs sont à rapprocher de nos densités spectrales J^{CO}(ω) et J^{CH₂}(ω). Une autre étude, menée par Lauterwein ⁽⁵⁹⁾ a conclu à un temps de corrélation effectif de 13,8 et 4,6 ps pour les C(O) et C(H₂) respectivement.

Si on suppose que τ_i est le même, que la glycine soit en solution dans D₂O ou H₂O/D₂O, nous pouvons alors calculer le temps de corrélation de réorientation de la molécule dans H₂O/D₂O, à partir de la vitesse de relaxation longitudinale dipolaire et de la densité spectrale du carbone C(H₂).

On a en effet :

$$J_{\text{CH}_2}(\omega) = \frac{\eta}{\eta_0} T_1^{-1} \frac{r^6}{K \times N} = B_{00} \tau_{cc} + B_{10} \frac{6\tau_{cc}}{6 + \rho} + B_{20} \frac{3\tau_{cc}}{3 + 2\rho} \quad (\text{I-42})$$

Le premier membre de l'égalité est connu, puisque l'on a mesuré les paramètres RMN concernant cet atome, ainsi que la distance r. Les coefficients B₁₀ sont connus ; ils sont identiques à ceux que l'on a utilisés pour la glycine dans D₂O.

On aboutit alors à une équation de degré 3 en τ_{cc}. Après résolution, on obtient τ_{cc} = 12,5 ps.

Comme on pouvait s'y attendre pour une solution moins visqueuse, la réorientation se fait plus rapidement, d'où un temps de corrélation légèrement plus court.

Les valeurs de τ_{cc} que nous avons déterminées vont maintenant nous servir à calculer les paramètres Δσ' et χ'.

Nous avons obtenu, suite à l'étude à fréquence variable, la valeur du produit $\Delta\sigma'^2 \cdot \tau_c$ dans le cas des deux solutions. Nous pouvons à présent, en utilisant les temps de corrélation τ_{cc} calculer le terme d'anisotropie du tenseur d'écran.

Puis, à l'aide de la largeur de raie des signaux RMN d'oxygène-17, on peut déterminer la constante de couplage quadripolaire de ce noyau dans les deux cas étudiés.

Ces paramètres sont présentés dans le tableau I-18 :

	D ₂ O/H ₂ O	D ₂ O
$\Delta\sigma'$ (ppm)	143	111
χ' (MHz)	8,3	8,2

tableau I.18 : terme d'anisotropie du tenseur d'écran du C(O) et constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17 pour la glycine zwitterionique.

En ce qui concerne le terme d'anisotropie du tenseur d'écran, on observe pour la glycine une valeur moyenne de 127 ppm. Elle est tout à fait comparable à la valeur de 125 ppm que l'on rencontre pour les aminoacides à l'état solide ⁽⁴⁶⁾. Il n'y aurait donc pas de trop grandes différences d'environnement au niveau du C(O) de la glycine, que cette molécule soit en solution ou à l'état solide.

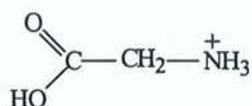
Les valeurs de χ' calculées pour la glycine sont proches de celles déterminées par Lauterwein ⁽⁵⁹⁾ ($\chi' = 7,5$ MHz).

Trois amino-acides ont fait l'objet d'une étude à l'état solide ^(57,60,61,62) : pour l'alanine, la proline et la leucine, la constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17 a été trouvée valant 6,6, 7,2 et 8,0 MHz respectivement. χ' pour la glycine se trouve à la limite supérieure de cette gamme.

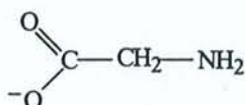
Au cours de leurs travaux, Tritt-Goc et Fiat ⁽⁵⁷⁾ ont utilisé un modèle théorique pour estimer le temps de corrélation de réorientation de la glycine (modèle de Gierer-Wirtz), puis ont calculé à partir de ce temps une valeur de χ' égale à 6,2 MHz.

Dans une deuxième étape, nous avons souhaité savoir si les grandeurs $\Delta\sigma'$ et χ' sont sensibles à un paramètre comme le pH de la solution. En effet, selon le pH, le groupement carboxylique de la glycine est ou n'est pas déprotoné, d'où une influence possible sur $\Delta\sigma'$ et χ' .

Nous avons mené des expériences sur la glycine en milieu acide (pH = 1,6) et en milieu basique (pH = 12,2). Dans le premier cas, nous sommes en présence de la glycine sous forme ion glycinium, alors qu'en milieu basique, la fonction acide carboxylique est déprotonée.



Glycine
(pH acide)



Glycine
(pH basique)

Pour les deux solutions réalisées (2 molaires dans D₂O) les temps de relaxation longitudinale du carbone C(O) ont été mesurés à trois fréquences. Pour ce même noyau, le facteur Overhauser a été mesuré à 100,6 MHz. Il en est de même pour les T₁ et NOE du groupement CH₂. Le spectre d'oxygène-17 a été enregistré à 54,2 MHz.

Tous ces paramètres sont rassemblés dans le tableau I.19.

		pH = 1,6	pH = 12,2
T_1 (CO)	62,9 MHz	31,5	36,2
(s)	75,5 MHz	31,3	31,9
	100,6 MHz	22,5	27,0
η (CO)	100,6 MHz	0,65	0,47
T_1 (CH ₂) (s)	100,6 MHz	2,3	3,1
η (CH ₂)	100,6 MHz	1,97	1,83
$\Delta\nu_{1/2}$ (¹⁷ O) (Hz)		410	309

tableau I.19 : T_1 (CO) à différentes fréquences, η (CO) à 100,6 MHz, T_1 et η du CH₂ à 100,6 MHz et largeur de raie en oxygène-17 pour la glycine à pH acide et basique.

Les T_1 (CO) montrent un effet de fréquence dû à l'anisotropie du tenseur d'écran de ce noyau.

La quantité $\Delta\sigma'^2 \cdot \tau_c$ est calculée pour les deux solutions, à partir de la pente des droites $T_1^{-1} = f(\nu^2)$. On trouve pour pH = 1,6, $\Delta\sigma'^2 \cdot \tau_c = 4,19 \cdot 10^{-19}$ s ($r = 0,963$) et pour pH = 12,2, $\Delta\sigma'^2 \cdot \tau_c = 2,81 \cdot 10^{-19}$ s ($r = 0,992$).

Le facteur Overhauser du carbone C(H₂) est dans les deux cas proche de la valeur maximale. La relaxation de ce noyau est donc essentiellement gouvernée par des interactions dipolaires.

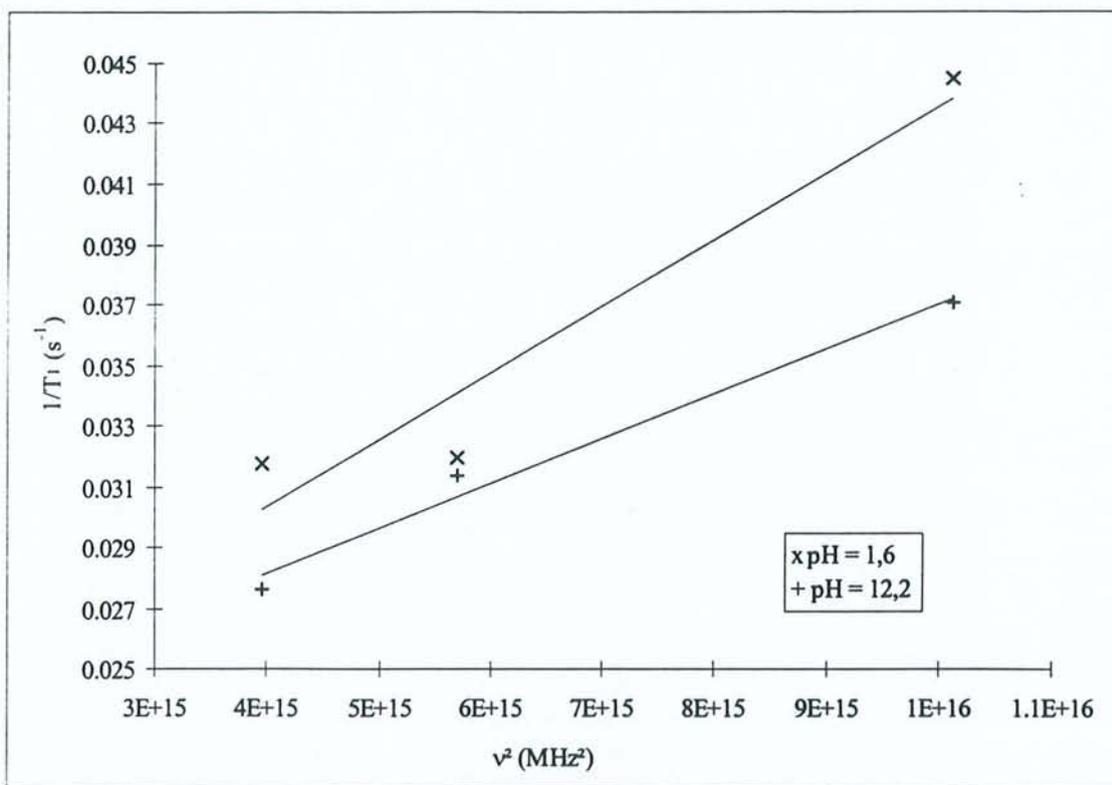


figure I.12 : courbes $T_1^{-1}(\text{CO}) = f(\nu^2)$ pour la glycine en milieu acide et basique à 298 K.

Tout comme dans le cas de la glycine zwitterionique, le temps de corrélation de réorientation du vecteur C-H de ce carbone, que l'on détermine à partir des paramètres RMN et de la distance C-H, n'est pas assimilable au temps de réorientation de toute la molécule.

Nous avons donc appliqué à ces deux systèmes le même traitement que dans le cas de la glycine à pH = 6,74. En utilisant les formules de Woessner⁽³²⁾, on a écrit les expressions des fonctions densité spectrale des carbones C(O) et C(H₂), en milieu acide et basique.

- pour pH = 1,6 :

$$T_{1d}^{-1}(\text{CH}_2) = \frac{1,97}{1,988 \times 2,3} = K \frac{2J_{\text{CH}_2}(\omega)}{(1,09 \cdot 10^{-10})^6}$$

$$\text{soit } J_{\text{CH}_2}(\omega) = 1,0 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

et

$$T_{\text{id}}^{-1}(\text{CO}) = \frac{0,65}{1,988 \times 22,5} = K \frac{2J_{\text{CO}}(\omega)}{(2,14 \cdot 10^{-10})^6}$$

$$\text{soit } \boxed{J_{\text{CO}}(\omega) = 1,9 \cdot 10^{-11} \text{ s}}$$

Les coefficients B_{i0} et B'_{i0} sont pris identiques à ceux de la glycine dans D_2O à $\text{pH} = 6,74$.

La combinaison des équations (I-38) et (I-39) conduit à l'équation suivante, de degré 2 en ρ :

$$-4,44\rho^2 + 4,01\rho - 166,8 = 0$$

Sa résolution donne une valeur de $\rho = 6,6$. En remplaçant cette valeur dans l'équation (I-38), on déduit :

$$\boxed{\begin{array}{l} \tau_{\text{cc}} = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ s} \\ \tau_{\text{i}} = 4,2 \cdot 10^{-12} \text{ s} \end{array}}$$

- pour $\text{pH} = 12,2$:

$$T_{\text{id}}^{-1}(\text{CH}_2) = \frac{1,83}{1,988 \times 3,1} = K \frac{2J_{\text{CH}_2}(\omega)}{(1,09 \cdot 10^{-10})^6}$$

$$\text{soit } \boxed{J_{\text{CH}_2}(\omega) = 6,9 \cdot 10^{-12} \text{ s}}$$

et

$$T_{\text{id}}^{-1}(\text{CO}) = \frac{0,47}{1,988 \times 27} = K \frac{2J_{\text{CO}}(\omega)}{(2,14 \cdot 10^{-10})^6}$$

soit $J_{CO}(\omega) = 1,2 \cdot 10^{-11} \text{ s}$

L'équation en ρ est : $-1,5\rho^2 - 7,419\rho - 85,75 = 0$, dont la résolution donne $\rho = 5,5$.

Par substitution de cette valeur dans (I-38), on trouve :

$$\tau_{cc} = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ s}$$

$$\tau_i = 3,2 \cdot 10^{-12} \text{ s}$$

Les calculs sont résumés dans le tableau I.20.

	pH = 1,6	pH = 12,2	pH = 6,74
$J_{CH_2}(\omega)$ (s)	$1,02 \cdot 10^{-11}$	$6,92 \cdot 10^{-12}$	$8,38 \cdot 10^{-12}$
$J_{CO}(\omega)$ (s)	$1,94 \cdot 10^{-11}$	$1,17 \cdot 10^{-11}$	$1,20 \cdot 10^{-11}$
ρ	6,6	5,5	1,98
τ_{cc} (s)	$2,76 \cdot 10^{-11}$	$1,76 \cdot 10^{-11}$	$1,40 \cdot 10^{-11}$
τ_i (s)	$4,18 \cdot 10^{-12}$	$3,19 \cdot 10^{-12}$	$7,0 \cdot 10^{-12}$

tableau I.20 : fonctions densité spectrale, temps de corrélation τ_{cc} et τ_i , et rapport $\rho = \tau_{cc}/\tau_i$, pour la glycine à trois pH.

La valeur de τ_{cc} pour la glycine à pH = 12,2 est proche de celle reportée dans la littérature^(55,56) pour la forme zwitterionique. τ_i est de l'ordre de ce que l'on a trouvé précédemment, plus proche cependant des 2 ps de Néry et Canet⁽⁵⁵⁾.

A pH acide, on trouve que τ_{cc} est plus grand qu'aux deux autres pH. On peut attribuer cette variation au fait qu'à ce pH, le groupement carboxylique est protoné, et qu'il interagit différemment avec les molécules d'eau environnantes, ces interactions étant responsables du ralentissement des mouvements de réorientation moléculaire.

Nous utiliserons le temps de corrélation τ_{cc} que nous venons de déterminer pour calculer la constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17 et le terme d'anisotropie du tenseur d'écran du carbone du groupement carbonyle.

A partir du produit $\Delta\sigma'^2 \cdot \tau_c$, on peut calculer le terme $\Delta\sigma'$ du C(O) de la glycine à pH acide et basique.

La largeur de raie du signal observé en oxygène-17 pour les deux solutions, nous sert ensuite à déterminer la valeur de la constante de couplage quadripolaire de ce noyau.

Ces paramètres sont rassemblés dans le tableau I.21.

	pH = 1,6	pH = 12,2	pH = 6,74
$\Delta\sigma'$ (ppm)	125	129	127
χ' (MHz)	7,1	7,7	8,2

tableau I.21 : terme d'anisotropie du tenseur d'écran et constante de couplage quadripolaire pour la glycine à 3 pH.

Pour $\Delta\sigma'$, les résultats sont similaires pour les trois solutions, et sont proches des 125 ppm que l'on trouve dans la littérature pour les amino-acides à l'état solide⁽⁶⁾.

Le paramètre $\Delta\sigma'$ ne semble donc pas sensible au pH de la solution, donc à l'état de protonation de la fonction carboxylique.

Puisque nous disposons de tous les paramètres nécessaires, nous allons calculer les différentes contributions à la vitesse de relaxation longitudinale pour le carbone C(O) à la fréquence de 100,6 MHz.

De l'étude à fréquence variable, on peut déduire la contribution due à l'anisotropie du tenseur d'écran.

A partir des T_1 et NOE du C(O) mesurés à 100,6 MHz, la relation (I-24) conduit à la valeur de la contribution dipolaire.

Ces différentes contributions sont rassemblées dans le tableau I.22.

	pH = 1,6	pH = 12,2	pH = 6,74	pH = 6,4 (D ₂ O/H ₂ O)
$T_1^{-1} (s^{-1})$	$2,95 \cdot 10^{-2}$	$4,44 \cdot 10^{-2}$	$3,70 \cdot 10^{-2}$	$3,82 \cdot 10^{-2}$
$T_{ladc}^{-1} (s^{-1})$	$9,37 \cdot 10^{-3}$	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$
$T_{ld}^{-1} (s^{-1})$	$8,90 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$	$8,75 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$

tableau I.22 : contributions à la vitesse de relaxation longitudinale pour la glycine à 3 pH.

Les vitesses de relaxation dues à l'anisotropie du tenseur d'écran et aux interactions dipolaires contribuent à 62, 83, 64 et 76 % de la relaxation totale pour la glycine à pH = 1,6, 12,2, 6,74 et 6,4 (dans D₂O/H₂O) respectivement. La contribution manquante peut être due à des interactions de spin-rotation ou à la présence d'impuretés paramagnétiques en très faible quantité.

I.3.2.2.2. Acide benzoïque et benzoate de sodium.

Après avoir étudié l'influence du pH sur le terme d'anisotropie du tenseur d'écran et sur la constante de couplage quadripolaire, voyons ce qu'il en est de l'influence sur ces grandeurs d'un autre paramètre : la nature du solvant.

Pour ce faire, nous avons choisi de porter notre étude sur l'acide benzoïque.

Le produit dont nous disposons est enrichi en carbone-13 au niveau du C(O). Cela nous a permis de travailler avec une concentration assez faible : 0,1 mol.l⁻¹.

Une solution d'acide benzoïque a tout d'abord été réalisée en utilisant comme solvant un mélange CH₃OH/D₂O, dans le rapport (40/60) en volume.

Un tel mélange a été choisi car nous avons décidé de conduire également l'étude sur l'anion benzoate. Il fallait donc trouver un mélange adéquat pour l'acide carboxylique, plutôt soluble dans le méthanol, et le carboxylate, plutôt soluble dans l'eau.

Par la suite, une solution d'acide benzoïque de même concentration (0,1 mol.l⁻¹) a été réalisée dans le benzène-d₆. Il est bien connu que dans un tel solvant, les acides carboxyliques s'associent de façon à former des dimères. Dans le solvant précédemment choisi (CH₃OH/D₂O), l'acide est fortement solvato et se présente alors essentiellement sous forme de monomères.

Il est donc intéressant de pouvoir comparer les grandeurs $\Delta\sigma'$ et χ' obtenues pour chacune de ces solutions.

Pour les deux solutions, celle d'acide benzoïque et celle de benzoate de sodium, les temps de relaxation longitudinale du carbone C(O) ont été mesurés à différentes fréquences. Le facteur Overhauser de ce carbone C(O) a été mesuré à 100,6 MHz ou 75,5 MHz. Les T₁ et NOE du carbone situé en para du groupement phényle l'ont été à 100,6 MHz.

Les spectres d'oxygène-17 ont été enregistrés à 54,2 MHz. Nous avons préparé de l'acide benzoïque enrichi en ¹⁷O (voir annexe) de façon à pouvoir observer, dans des délais raisonnables, un signal RMN ¹⁷O avec une solution 0,1 mol.l⁻¹.

I.3.2.2.2.1. Résultats expérimentaux.

Dans le cas de l'acide benzoïque en solution aqueuse, nous avons tout d'abord constaté que les T_1 (CO) ne présentaient qu'un très faible effet de fréquence (de 9,4 s pour 100,6 MHz à 12,7 s pour 50,1 MHz). Cela était vraisemblablement dû à la présence d'impuretés paramagnétiques, lesquelles induisaient un mécanisme de relaxation particulièrement intense.

Afin d'éviter ce phénomène, nous avons ajouté dans la solution de l'EDTA en une concentration de 5.10^{-3} mol.l⁻¹. Les mesures RMN ont été reconduites sur cette solution.

Les différents résultats sont résumés dans le tableau I.23.

Dans le cas de l'acide en solution aqueuse avec EDTA, on peut noter à présent une nette influence de la fréquence d'observation sur T_1 (CO), due à l'anisotropie du tenseur d'écran des noyaux concernés.

Pour la solution dans le benzène, nous avons en premier lieu observé des valeurs de T_1 (CO) du même ordre de ce que l'on avait dans le cas de la solution CH₃OH/D₂O sans EDTA. Comme l'EDTA n'est pas soluble dans le benzène, il n'a pas été possible de neutraliser les impuretés paramagnétiques se trouvant dans cette solution. Le fait que nous ayons utilisé du benzène très propre nous a conduits à penser que les impuretés auxquelles nous avions affaire se trouvaient avec l'acide benzoïque et non dans le solvant utilisé. Aussi avons-nous donc procédé à une purification de l'acide benzoïque, par recristallisation à chaud dans le méthanol.

Suite à cela, des mesures de T_1 (CO) sur une solution 0,1 molaire dans C₆D₆ ont conduit à des valeurs bien plus longues que celles obtenues précédemment. Elles n'ont été faites qu'à deux fréquences, 100,6 MHz et 62,9 MHz, et figurent entre parenthèses et en italique dans le tableau I.23. On peut remarquer qu'elles sont maintenant très proches de celles obtenues pour l'acide en solution dans CH₃OH/D₂O en présence d'EDTA.

		dans CH ₃ OH/D ₂ O EDTA 5.10 ⁻³ M	dans C ₆ D ₆	benzoate dans CH ₃ OH/D ₂ O
	50,1 MHz	37,8	12,3	57,6
T ₁ (CO)	62,9 MHz	31,6	10,8 (29,9*)	48,9
(s)	75,5 MHz	30,6	10,5	38,4
	100,6 MHz	20,8	9,7 (20,1**)	27,6
η (CO) 100,6 MHz		0,45	0,46	0,80***
T ₁ (CH _{para}) (s) 100,6 MHz		1,20	1,32 (1,24)	1,15
η (CH _{para}) 100,6 MHz		1,63	1,89 (1,68)	1,64
Δν _{1/2} (¹⁷ O) (Hz)		717	276	599

tableau I.23 : T₁ (CO) à différentes fréquences, η (CO), T₁ et η du CH₂ à 100,6 MHz et largeur de raie en oxygène-17 pour l'acide benzoïque en solution aqueuse et dans le benzène, et pour le benzoate de sodium en solution aqueuse, à 298K.

* moyenne sur trois mesures

** moyenne sur deux mesures

*** mesuré à 75,5 MHz

Les points T₁ (CO) sont alignés en fonction du carré de la fréquence, et la pente de la droite conduit à la détermination de la quantité $\Delta\sigma'^2 \cdot \tau_c$.

A partir de la pente de ces droites, on détermine le produit $\Delta\sigma'^2 \cdot \tau_c$; on trouve :

- pour l'acide en solution dans CH₃OH/D₂O + EDTA : 5,3.10⁻¹⁹ s ;

- pour l'acide en solution dans C₆D₆ : 5,0.10⁻¹⁹ s ;

- pour le benzoate en solution dans $\text{CH}_3\text{OH}/\text{D}_2\text{O}$: $4,8 \cdot 10^{-19}$ s.

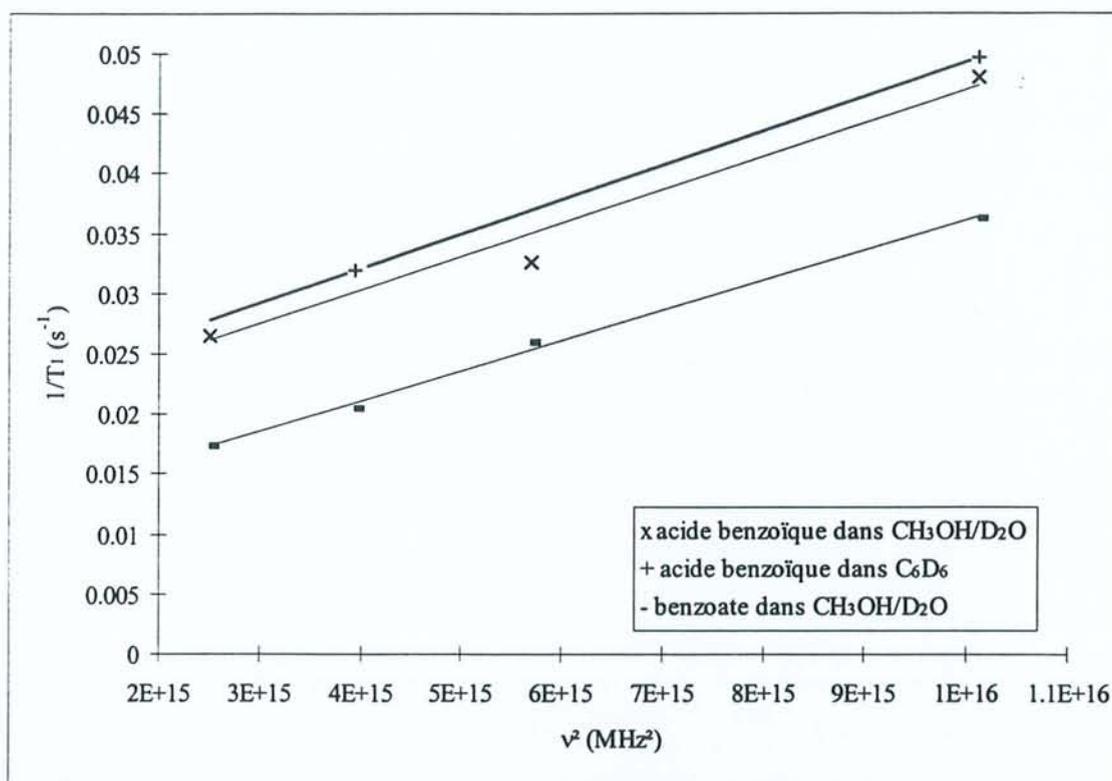


figure I.13 : courbes $T_1^{-1} = f(\nu^2)$ pour l'acide benzoïque dans $\text{CH}_3\text{OH}/\text{D}_2\text{O} + \text{EDTA}$ et dans C_6D_6 , et pour le benzoate dans $\text{CH}_3\text{OH}/\text{D}_2\text{O}$.

Pour calculer le temps de corrélation de réorientation de la molécule, nous pouvons utiliser les paramètres RMN T_1 et NOE du C(H) situé en para du groupe phényle. En effet, bien que ce groupe soit soumis à un mouvement de rotation autour de l'axe C(O)-C_{ipso}, le vecteur C-H_{para}, se trouvant sur cet axe, n'est pas influencé par la rotation interne.

Le temps de corrélation τ_c peut alors être calculé à l'aide des formules (I-24) et (I-25).

Disposant de cette valeur, il est alors possible de calculer le terme d'anisotropie du tenseur d'écran du carbone C(O).

Ensuite, à partir de cette même valeur de τ_c et de la largeur à mi-hauteur des pics observés en oxygène-17, on peut déterminer la constante de couplage quadripolaire des noyaux d'oxygène.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.24.

	dans CH ₃ OH/D ₂ O EDTA 5.10 ⁻³ M	dans C ₆ D ₆	benzoate dans CH ₃ OH/D ₂ O
τ_c (s)	3,1.10 ⁻¹¹	3,2.10 ⁻¹¹	3,2.10 ⁻¹¹
$\Delta\sigma'$ (ppm)	130	126	121
χ' (MHz)	8,7	5,3	7,9

tableau I.24 : temps de corrélation de réorientation, terme d'anisotropie du tenseur d'écran, constante de couplage quadripolaire pour l'acide benzoïque et le benzoate de sodium à 298 K

On peut constater que l'on obtient quasiment la même valeur de τ_c pour les trois solutions envisagées. Cela peut se comprendre pour l'acide et le benzoate en solution dans CH₃OH/D₂O, du fait de viscosités et de tailles sensiblement identiques dans les deux cas. Par contre, dans le benzène, l'acide, sous forme de dimères, devrait se réorienter moins vite que lorsque l'on a affaire à des monomères en milieu aqueux.

Il ne peut s'agir d'une question de viscosité, puisque les deux solutions sont pratiquement aussi visqueuses l'une que l'autre (les viscosités du benzène, du méthanol et de l'eau à 25 °C valent 0,603 , 0,544 et 0,89 cP respectivement). On peut expliquer cette similitude de réorientation par le fait que dans la solution aqueuse, la fonction carboxylique doit interagir avec des molécules de solvant (eau ou méthanol). Cela conduit à une réorientation du monomère moins libre que celle du dimère en solution dans un solvant aprotique comme le benzène.

$\Delta\sigma'$ obtenu pour l'acide benzoïque dans les deux solutions est assez loin de la valeur de 108 ppm reportée dans la littérature pour ce même produit à l'état solide ^(63,64).

Nous avons pu réaliser assez facilement un spectre RMN ¹³C solide de notre acide enrichi ainsi que du benzoate de sodium.

Sur ceux-ci, nous avons relevé les valeurs des termes principaux du tenseur d'écran du C(O), et calculé le terme d'anisotropie.

Ces valeurs sont rassemblées dans le tableau I.25.

	σ_{xx}	σ_{yy}	σ_{zz}	$\Delta\sigma$ (ppm)	ζ	$\Delta\sigma'$ (ppm)
acide benzoïque	226	189	106,5	101	0,849	106
benzoate de sodium	242	183	110	102,5	0,863	115

tableau I.25 : termes principaux, paramètre d'asymétrie et terme d'anisotropie du tenseur d'écran du C(O) de l'acide benzoïque et du benzoate de sodium.

La valeur de 106 ppm que l'on trouve pour l'acide benzoïque à l'état solide est en très bon accord avec celle issue de la littérature ^(63,64), mais, comme nous l'avons déjà dit plus haut, différente de celle donnée par l'étude RMN en solution. C'est donc que l'environnement du groupe carboxylique n'est pas le même à l'état solide, où il se forme des dimères centrosymétriques ^(65,66), et en solution dans CH₃OH/D₂O où de fortes interactions de solvation peuvent se produire, et où l'acide benzoïque doit se trouver sous forme monomérique, solvate par l'eau. La différence entre les 106 ppm déterminés à l'état solide et les 126 ppm trouvés pour la solution de benzène est plus étonnante. Dans les deux cas on a affaire à des dimères.

Dans le cas du benzoate de sodium, la valeur de $\Delta\sigma'$ déterminée à l'état solide est assez proche de celle que nous avons obtenue en solution, indiquant des interactions et un environnement électronique identiques dans les deux états physiques de la molécule.

Pour le benzoate d'argent, une valeur de $\Delta\sigma'$ égale à 133 ppm a été reportée dans la littérature ^(63,64), mais dans ce cas, il est probable que le cation Ag⁺ interagisse avec le benzoate.

En RMN de l'oxygène-17, on n'observe pour les acides carboxyliques qu'un seul signal du fait de l'échange rapide du proton d'un oxygène à l'autre. La constante de couplage quadripolaire que l'on calcule alors est une moyenne de la valeur pour le C=O et de celle pour

$$\text{le C-O-H} \left(\chi'_{\text{obs}} = \left(\frac{\chi'_{\text{CO}}^2 + \chi'_{\text{COH}}^2}{2} \right)^{1/2} \right).$$

Poplett et Smith ont déduit de leurs études d'acides à l'état solide, des valeurs de 5,8 MHz ($\xi = 0,89$) pour le C=O et -5,9 MHz ($\xi = 0,74$) pour le C-O-H, ce qui donne une valeur moyenne χ' d'environ 6,4 MHz. Nous avons trouvé pour l'acide en solution dans CH₃OH/D₂O une valeur de χ' égale à 8,7 MHz, et à 5,3 MHz dans le benzène. La valeur de 8,7 MHz est bien plus grande que celle issue de l'étude à l'état solide ; cependant on sait que des liaisons hydrogènes peuvent affecter la constante de couplage quadripolaire, à raison d'une variation de 2,5 MHz par rapport à des molécules ne possédant pas de telles liaisons ⁽⁶⁷⁾. Dans notre cas, ce n'est pas cette situation que l'on rencontre : à l'état solide, l'acide benzoïque s'associe de façon à former des dimères, alors qu'en solution dans l'eau, il est soumis à de fortes interactions de solvation. On sait d'autre part, d'après des calculs ab initio, que la dimérisation des acides carboxyliques provoque une diminution de χ' pour le groupe C=O (-1,7 MHz) et une augmentation pour le groupe C-O-H (+0,7 MHz) ⁽⁶⁸⁾ ; ces deux effets combinés conduisent à une valeur moyenne de χ' plus faible pour le dimère que pour le monomère. La dimérisation peut donc expliquer que l'on obtienne une valeur de χ' plus faible à l'état solide qu'en solution aqueuse. Cela est confirmé par le fait que l'on trouve pour l'acide en solution dans le benzène une valeur de χ' égale à 5,3 MHz. Dans ce solvant, on sait que l'acide se trouve sous forme de dimères ; la constante de l'équilibre de dimérisation vaut 500 à une température de 30°C ⁽⁶⁹⁾, ce qui fait qu'il se forme plus de 80% de dimères dans notre solution 0,1 molaire. La valeur de 5,3 MHz est assez proche des 6,4 MHz reportés dans la littérature pour cet acide à l'état solide, mais elle est cependant plus basse que celles trouvées pour d'autres acides carboxyliques (plutôt de l'ordre de 7-8 MHz) ⁽⁷⁰⁾.

Pour l'anion benzoate, nous avons trouvé une valeur de χ' légèrement plus faible que celle déterminée pour l'acide benzoïque dans la même solution (7,9 contre 8,7 MHz). Comme il a déjà été observé dans le cas des acides aminés ⁽⁴⁵⁾, la constante de couplage quadripolaire n'est pas très sensible à l'état d'ionisation de la fonction carboxylique ; la même constatation

a été faite à propos de l'acide formique⁽⁶⁹⁾ : $\chi' = 7,4$ MHz à comparer aux 7,3 MHz calculés pour le formiate de sodium⁽⁴⁵⁾.

I.3.2.2.2. Calculs théoriques.

Nous avons également déterminé le terme d'anisotropie du tenseur d'écran du carbone C(O) par des calculs théoriques. Nous espérons ainsi mieux analyser nos résultats expérimentaux.

L'anisotropie du tenseur d'écran a été évalué par la méthode GIAO (Gauge Including Atomic Orbital)⁽⁷¹⁾, et le programme utilisé à cette fin est Gaussian 94⁽³⁵⁾. Les effets de solvant ont été pris en considération comme indiqué ci-dessous. Ce travail résulte d'une collaboration avec le laboratoire de Chimie Théorique de l'UHP et plus particulièrement avec X. Assfeld.

Comme il a déjà été dit dans les paragraphes précédents, il est bien connu expérimentalement que l'acide benzoïque forme des dimères centro-symétriques dans des solvants apolaires ainsi qu'à l'état solide, alors que dans des solvants polaires, tels que le mélange eau /méthanol que nous avons utilisé pour l'étude RMN en solution, il est présent sous forme de monomères.

Au cours des calculs théoriques entrepris, l'acide benzoïque à l'état solide sera modélisé par une seule unité dimère, centro-symétrique, résultant de l'association de deux molécules de cet acide.

Pour les solutions, le solvant sera considéré comme un continuum polarisable, caractérisé par sa constante diélectrique ($\epsilon = 3,0$ pour le benzène, et 78,4 pour l'eau). Dans ce continuum, une cavité sera créée dans laquelle sera placée la molécule⁽⁷²⁾.

Pour modéliser l'acide benzoïque en solution dans le benzène, la forme dimère placée dans une cavité du continuum approprié a été utilisée.

Le mélange eau/méthanol est plus difficile à représenter, à cause de son caractère protique. Pour cette raison, plusieurs calculs seront conduits sur le monomère. Tout d'abord, l'acide benzoïque sera considéré comme une molécule isolée, en phase gazeuse. Dans un second temps, elle sera placée dans un continuum diélectrique, sensé représenter l'eau. Enfin, pour tenir compte d'interactions spécifiques avec le solvant (liaisons hydrogène), seront étudiés des complexes formés par une molécule d'acide benzoïque et deux molécules d'eau, lesquels seront également placés dans un continuum.

Par le calcul, toutes les géométries seront optimisées.

La base d'orbitales utilisées est 6-31G**⁽⁷³⁾ excepté pour l'atome de carbone du groupe carbonyle et les trois atomes qui lui sont directement liés : pour ces derniers, la base choisie est 6-311++G**⁽⁷⁴⁾.

Les résultats de tous les calculs sont résumés dans le tableau I.26.

	$ \Delta\sigma $ (ppm)	$ \Delta\sigma' $ (ppm)	χ' (MHz)
acide benzoïque, phase gazeuse	141,3	141,8	-
acide benzoïque, continuum ($\epsilon = 78,4$)	141,5	144,0	9,3
acide benzoïque + 2 H ₂ O continuum ($\epsilon = 78,4$)	127,6	139,3	8,6
acide benzoïque dimère (phase solide)	111,3	121,6	-
acide benzoïque dimère continuum ($\epsilon = 3,0$)	112,2	123,6	8,3

tableau I.26. : terme d'anisotropie du tenseur d'écran et constante de couplage quadripolaire déterminés par calculs théoriques.

Dans ce tableau sont données les valeurs absolues de $\Delta\sigma$ et $\Delta\sigma'$ car les calculs théoriques fournissent des valeurs négatives pour ces paramètres (contrairement à ce qui est

observé à l'état solide), à savoir que la composante σ_{yy} du tenseur d'écran est plus proche de la valeur σ_{zz} que de σ_{xx} . Par exemple, les calculs donnent pour le monomère solvato par deux molécules d'eau et placé dans un continuum avec $\epsilon = 78,4$ les valeurs suivantes : $\sigma_{xx} = -96,5$, $\sigma_{yy} = -1,2$ et $\sigma_{zz} = 63,4$ conduisant à $\Delta\sigma = -127,6$ et $\zeta = 0,76$.

On peut néanmoins constater d'après ces résultats que la valeur de $|\Delta\sigma'|$ trouvée en phase gazeuse est plus grande que ce que l'on a pu déterminer par RMN en solution. Par contre, dès que l'on tient compte de l'environnement de la molécule, on obtient des choses tout à fait comparables : 139,3 ppm pour l'acide benzoïque solvato par deux molécules d'eau (130 ppm expérimentalement) et 123,6 ppm pour le dimère dans le benzène (126 ppm expérimentalement).

On peut voir que les effets électrostatiques du solvant tendent à augmenter légèrement $\Delta\sigma'$. Lorsque l'on passe de la phase gazeuse à un milieu aqueux, on peut noter effectivement une faible augmentation de $|\Delta\sigma'|$.

Pourtant, l'ajout de deux molécules d'eau conduit à une diminution de cette valeur, ce qui correspond bien à ce que l'on peut observer par RMN en solution. Cela n'est pas étonnant car l'eau est un solvant protique.

La différence entre calculs théoriques et expériences est probablement due au fait que l'on ne s'en tient qu'à deux molécules d'eau pour le calcul, alors que les effets des liaisons H peuvent se propager à un plus grand nombre de molécules.

Pour le dimère, la polarisation de la fonction d'onde provoquée par le milieu diélectrique fait que $\Delta\sigma'$ augmente, prouvant par là que l'essentiel des interactions soluté-solvant est de nature électrostatique, et que la supposition que l'acide benzoïque est sous forme de dimères dans le benzène est justement fondée.

Les calculs théoriques de χ' conduisent à une valeur de 8,6 MHz pour le monomère solvato par deux molécules d'eau et placé dans un continuum avec $\epsilon = 78,4$, valeur égale à celle déterminée expérimentalement dans ce travail. Il est à noter que si on ne tient pas compte

de la solvation de l'acide benzoïque, cette valeur est plus élevée (9,3 MHz pour la molécule seule placée dans un continuum avec $\epsilon = 78,4$).

Les calculs pour le dimère placé dans un continuum avec $\epsilon = 3,0$ conduisent à une valeur plus faible (8,3 MHz) qui est néanmoins assez éloignée de la valeur expérimentale (5,3 MHz).

I.3.2.2.3. Contributions à la vitesse de relaxation longitudinale.

Pour les trois solutions, les différentes contributions à la vitesse de relaxation longitudinale peuvent être calculées pour le carbone C(O) à la fréquence de 100,6 MHz.

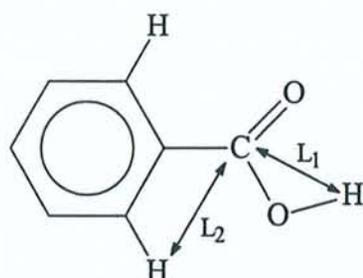
A l'aide des résultats de l'étude à fréquence variable des T_1 (CO), la contribution à la relaxation due à l'anisotropie du tenseur d'écran peut être calculée (relation (I-30)). Celle due aux interactions dipolaires se détermine en utilisant les équations (I-24) ou (I-26).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.27.

	acide benzoïque CH ₃ OH/D ₂ O + EDTA	acide benzoïque C ₆ D ₆	benzoate de sodium CH ₃ OH/D ₂ O
T_1^{-1} (s ⁻¹)	4,81.10 ⁻²	4,97.10 ⁻²	2,60.10 ⁻²
T_{1adc}^{-1} (s ⁻¹)	2,81.10 ⁻²	2,92.10 ⁻²	1,42.10 ⁻²
T_{1d}^{-1} (s ⁻¹)	1,10.10 ⁻²	1,15.10 ⁻²	1,05.10 ⁻²

tableau I.27 : contributions à la vitesse de relaxation longitudinale pour le C(O) de l'acide benzoïque (à 100,6 MHz) et du benzoate de sodium (à 75,5 MHz).

Pour l'acide benzoïque en solution dans CH₃OH/D₂O, on peut calculer T_{1d}⁻¹ à partir de l'équation (I-26) : il faut pour cela tenir compte des deux H portés par les carbones en ortho du groupe phényle, mais également du H carboxylique.



avec :

$$L_1 = 1,88 \text{ \AA}$$

$$L_2 = 2,72 \text{ \AA}$$

Il faut également prendre en considération le fait que dans la solution avec laquelle nous avons travaillé, il n'y a que 13 % des molécules d'acide qui sont protonées.

Alors :

$$T_{1d}^{-1} = K\tau_c \left[\frac{2}{(2,72 \cdot 10^{-10})^{-6}} + \frac{0,13}{(1,88 \cdot 10^{-10})^6} \right] = 9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur calculée est très proche de celle déterminée à partir des paramètres RMN T₁ et facteur NOE du C(O).

Il a été vérifié que la présence de méthanol non deutérié n'induisait pas d'interactions dipolaires ¹³C-¹H entre l'acide benzoïque et le méthanol, en mesurant le T₁ du C(H_{para}) dans un mélange CD₃OD/D₂O, et en trouvant une valeur similaire à celle obtenue lorsque le solvant était CH₃OH/D₂O.

Si on calcule de la même façon la contribution dipolaire à la vitesse de relaxation dans le cas du benzoate de sodium, on a :

$$T_{1d}^{-1} = K\tau_c \left[\frac{2}{(2,72 \cdot 10^{-10})^{-6}} \right] = 5,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Cette valeur est bien plus faible que celle déterminée à l'aide des données RMN du C(O). Il semble donc que nous n'ayons pas, lors du calcul ci-dessus, tenu compte de toutes les interactions $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ se produisant dans le système ; des interactions avec des molécules de solvant doivent expliquer cette différence.

Ces vitesses de relaxation que l'on vient de calculer contribuent pour 82 % de la relaxation totale dans le cas de l'acide benzoïque, et pour 95 % dans le cas du benzoate.

I.3.2.2.3. EDTA et complexe avec Mg (II).

Pour étudier l'influence de la complexation sur les grandeurs $\Delta\sigma'$ et χ' , nous avons entrepris de travailler sur des solutions d'EDTA et d'EDTA coordonné au magnésium (II).

L'ion éthylènediaminetétraacétate (EDTA) est un puissant agent complexant. D'après les études qui ont été réalisées sur des complexes de cet ion à l'état solide ^(75,76), celui-ci présente des modes de coordination variant d'un cation à l'autre.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à un complexe formé à partir de l'EDTA et du cation Mg (II). Ce complexe possède en effet une constante de stabilité relativement basse ⁽⁷⁷⁾(pK = 8,7) comparée à celle des complexes engageant les cations Ca (II) (pK = 10,6) ou Mn (II) (pK = 14). Connaissant la structure de complexes à l'état solide, on peut également se poser la question de savoir si cette structure est conservée lorsque la molécule est en solution. Nous avons donc déterminé les paramètres $\Delta\sigma'$ et χ' sur l'EDTA seul et l'EDTA lié au magnésium. Nous espérons ainsi obtenir des informations sur la perturbation induite par la complexation avec Mg²⁺ et sur la structure du complexe en solution, et ainsi mieux comprendre les interactions qui se produisent au sein du complexe.

Nous avons réalisé des solutions d'EDTA et du complexe EDTA,Mg²⁺, à une concentration de 0,2 mol.l⁻¹ dans l'eau lourde. Le pH de ces solutions a été ajusté à 9,5 par ajout de NaOD. A ce pH, l'EDTA est essentiellement sous la forme HY³⁻ (pK₁ = 2, pK₂ = 2,7, pK₃ = 6,2 et pK₄ = 10,3).

Les temps de relaxation longitudinale du C(O) ont été mesurés à quatre fréquences, et le facteur Overhauser de ce noyau l'a été à 100,6 MHz. En ce qui concerne les temps de relaxation longitudinale et facteurs Overhauser des C(H₂), ils ont été mesurés à 100,6 MHz pour l'EDTA seul et à 75,5 MHz pour le complexe de magnésium.

Pour réaliser les spectres d'oxygène-17, nous avons synthétisé l'EDTA et son complexe de magnésium, enrichis en ¹⁷O.

Les résultats sont présentés dans le tableau I.28.

		EDTA	EDTA, Mg ²⁺
T ₁ (CO)	50,1 MHz	10,80	10,87
	62,9 MHz	9,30	10,58
	(s) 75,5 MHz	9,31	9,23
	100,6 MHz	6,94	7,37
η (CO)	100,6 MHz	0,86	0,92
T ₁ (CH ₂) (s)	acétate	0,336	0,425
	éthylène	0,275	0,352
η (CH ₂)	acétate	1,83	1,91
	éthylène	1,76	1,87
Δν _{1/2} (¹⁷ O) (Hz)		1536	1510

tableau I.28 : T₁ (CO) à différentes fréquences, η (CO) à 100,6 MHz, T₁ et η du CH₂ à 100,6 MHz ou 75,5 MHz et largeur de raie en oxygène-17 pour l'EDTA et le complexe de magnésium.

Les spectres RMN ¹³C de l'EDTA et de son complexe de magnésium à l'état solide ont été enregistrés à 75,5 MHz. Les échantillons n'ont pas subi de rotation à l'angle magique.

A partir de l'étude à fréquence variable des T₁ du C(O), on peut calculer la quantité Δσ'².τ_c. Les points T₁⁻¹(CO) sont alignés en fonction du carré de la fréquence et la pente de la droite obtenue conduit à la valeur de Δσ'².τ_c.

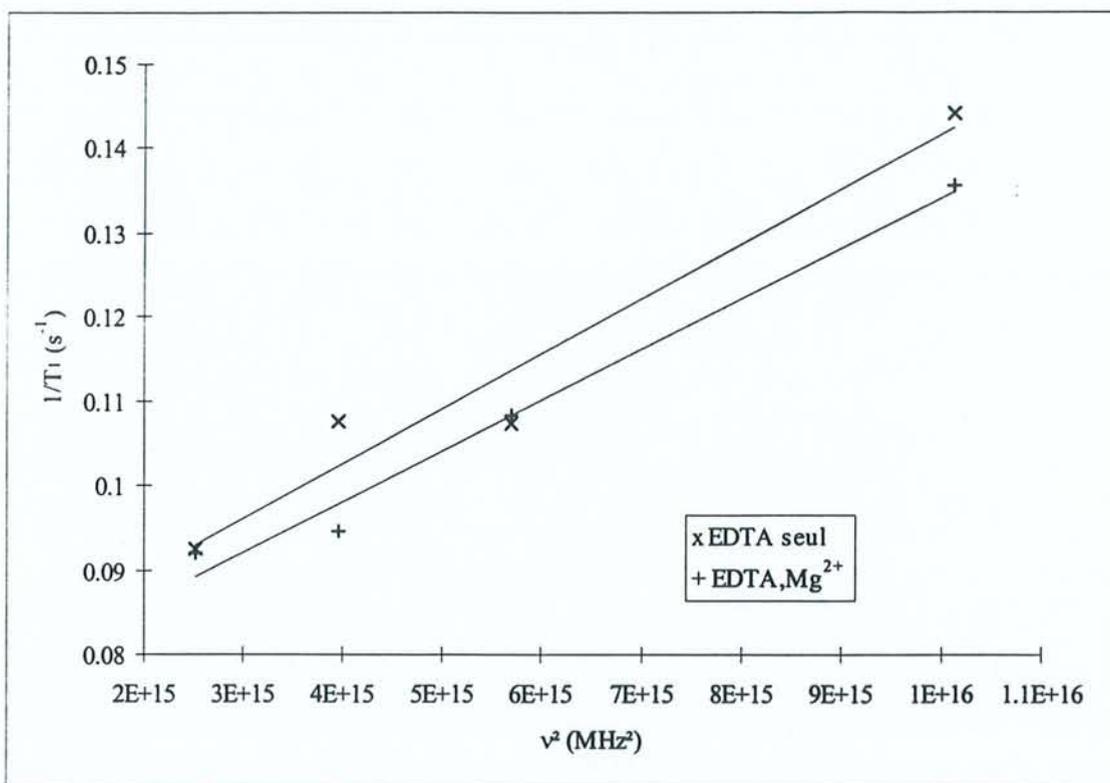


figure I.14 : courbes $T_1^{-1}(\text{CO}) = f(\nu^2)$ pour l'EDTA et son complexe de magnésium à 298 K.

On trouve :

- pour EDTA seul : $1,23 \cdot 10^{-18}$ s ($r = 0,976$) ;

- pour EDTA, Mg²⁺ : $1,14 \cdot 10^{-18}$ s ($r = 0,992$).

Pour connaître le temps de corrélation τ_c et donc pouvoir déterminer le terme $\Delta\sigma'$, il faut disposer des valeurs de T_1 et de NOE d'un C(H) appartenant à une partie rigide de la molécule.

Il se trouve que dans le cas de l'EDTA seul, les groupements CH₂ sont affectés par des mouvements de rotation internes, et que le temps de corrélation qui caractérise la réorientation des vecteurs C-H n'est pas égal au temps de corrélation caractérisant la réorientation de la molécule dans son ensemble.

Nous aurons donc recours pour déterminer ce temps de corrélation à la procédure employée précédemment dans le cas de la glycine.

Nous pouvons écrire pour le C(O) et le C(H₂) du groupe acétate, les fonctions de densité spectrale $J_{CO}(\omega)$ et $J_{CH_2}(\omega)$ (si on utilise les paramètres structuraux de la glycine) :

$$T_{ld}^{-1}(CO) = \frac{0,86}{1,988 \times 6,94} = K \frac{2J_{CO}(\omega)}{(2,14 \cdot 10^{-10})^6}$$

$$\text{soit } \boxed{J_{CO}(\omega) = 8,3 \cdot 10^{-11} \text{ s}}$$

$$T_{ld}^{-1}(CH_2) = \frac{1,83}{1,988 \times 0,336} = K \frac{2J_{CH_2}(\omega)}{(1,09 \cdot 10^{-10})^6}$$

$$\text{soit } \boxed{J_{CH_2}(\omega) = 6,4 \cdot 10^{-11} \text{ s}}$$

Cela conduit au polynôme suivant en ρ :

$$-3,61\rho^2 - 23,99\rho + 35,74 = 0$$

dont la résolution donne $\rho = 1,25$. En remplaçant ρ par sa valeur dans une des deux équations du système, on aboutit aux temps de corrélation τ_{cc} et τ_i . On trouve :

$$\boxed{\begin{array}{l} \tau_{cc} = 9,3 \cdot 10^{-11} \text{ s} \\ \tau_i = 7,5 \cdot 10^{-11} \text{ s} \end{array}}$$

τ_{cc} caractérise la réorientation du vecteur C(O)-C(H₂) mais probablement pas la réorientation de la molécule dans son ensemble.

En ce qui concerne le complexe d'EDTA et de magnésium, les oxygènes des fonctions carbonyles coordinent le cation Mg^{2+} . On peut penser qu'il en résulte que les CH_2 de la partie acétate de l'EDTA ne sont plus soumis à des mouvements internes de rotation et que l'on peut assimiler leur temps de corrélation de réorientation à celui de l'ensemble de la molécule.

Si on détermine ce temps à partir des paramètres RMN T_1 et NOE de ce CH_2 , la distance C-H étant prise égale à 1,09 Å, on a :

$$T_{1d}^{-1} = \frac{1,91}{1,988 \times 0,425} = K \frac{2\tau_c}{(1,09 \cdot 10^{-10})^6}$$

ce qui donne $\tau_c = 5,3 \cdot 10^{-11} \text{ s}$

Le problème est que si nous utilisons maintenant les paramètres RMN concernant l'autre carbone $C(H_2)$, ou même ceux se rapportant au $C(O)$, nous calculons des temps de corrélation différents :

- pour les CH_2 centraux : $\tau_c = 6,2 \cdot 10^{-11} \text{ s}$

- pour les $C(O)$: $\tau_c = 8,4 \cdot 10^{-11} \text{ s}$

Les termes d'anisotropie du tenseur d'écran et les constantes de couplage χ' que nous déterminons à l'aide de ces temps de corrélation valent :

On trouve un temps de corrélation de réorientation du complexe plus court que pour la réorientation du vecteur $C(O)-C(H_2)$ de l'EDTA seul. Dans le complexe, le ligand est replié sur le cation dont la taille ne contribue pas de façon significative aux dimensions du complexe ; ainsi cet édifice, de forme approximativement sphérique doit se réorienter plus vite que le ligand seul dans une forme «dépliée».

	CH ₂ acétate	CH ₂ centraux	C(O)
τ_c	$5,3 \cdot 10^{-11}$ s	$6,2 \cdot 10^{-11}$ s	$8,4 \cdot 10^{-11}$ s
$\Delta\sigma'$	147 ppm	135 ppm	116 ppm
χ'	9,7 MHz	8,9 MHz	7,7 MHz

tableau I.29 : temps de corrélation, terme d'anisotropie du tenseur d'écran et constante de couplage quadripolaire pour le complexe EDTA, Mg²⁺.

Pour calculer le terme d'anisotropie du tenseur d'écran dans le cas où l'EDTA est seul, on utilisera le temps τ_{cc} : on trouve une valeur de $\Delta\sigma' = 115$ ppm.

Pour l'EDTA seul, la valeur trouvée est proche de celle obtenue dans le cas de l'acide benzoïque et du benzoate à l'état solide, ce qui est relativement logique puisqu'on a affaire à un acide carboxylique.

Les spectres ¹³C statiques à l'état solide des deux systèmes de l'EDTA ont permis de déterminer les termes principaux du tenseur d'écran. Du fait de la proximité des bandes C(O) et C(H₂), la relation (I-28) a été utilisée pour la détermination de σ_{zz} .

Toutes ces valeurs sont rassemblées dans le tableau I.30.

Les valeurs issues des deux techniques, RMN en solution et RMN à l'état solide, sont identiques pour l'EDTA seul.

Par contre pour le complexe EDTA, Mg²⁺, la valeur obtenue en solution est de manière significative plus importante que celle issue de l'étude à l'état solide, si on considère les τ_c relatifs aux groupes CH₂. Si on utilise la valeur de τ_c déterminée à l'aide des paramètres RMN concernant le C(O), alors les valeurs de $\Delta\sigma'$ obtenues par les deux méthodes sont tout à fait comparables.

	EDTA	EDTA, Mg ²⁺
σ_{iso} (ppm)	188	191,1
σ_{xx} (ppm)	245	236
σ_{yy} (ppm)	168	191
σ_{zz} (ppm)	105	111
$\Delta\sigma$ (ppm)	101,5	102,5
ζ	0,931	0,685
$\Delta\sigma'$ (ppm)	115	110
$\Delta\sigma'_{en\ solution}$ (ppm)	115	147, 135, 116*

tableau I.30 : composantes principales du tenseur d'écran, et terme d'anisotropie du tenseur d'écran par RMN solide et en solution, pour l'EDTA et son complexe de magnésium.

*se reporter au tableau I.29.

Pour expliquer le nette différence entre les $\Delta\sigma'$ calculé à l'état solide et en utilisant les temps de corrélation se rapportant aux CH₂, on peut avancer deux hypothèses :

- soit on rencontre des interactions différentes au niveau des liaisons C=O entre les états solide et liquide ;
- soit les temps de corrélation utilisés pour le calcul ne sont pas caractéristiques de la réorientation du complexe. Comme celui-ci présente une constante de stabilité plutôt faible, on pourrait penser que la molécule de ligand possède une certaine flexibilité , ce qui fait que les CH₂ seraient affectés par des mouvements internes.

Pour ce qui est de la constante de couplage quadripolaire de l'oxygène-17, la valeur déterminée pour l'EDTA seul est de 7,3 MHz. Elle est comparable à la valeur obtenue pour le benzoate de sodium (7,9 MHz) ou le formiate de sodium (7,3 MHz)⁽⁴⁹⁾.

On peut voir dans le tableau I.29 les différentes valeurs de χ' se rapportant au complexe avec Mg^{2+} . On peut faire les mêmes constatations que lorsqu'il était question du terme $\Delta\sigma'$, à savoir qu'on trouve une valeur assez proche (7,7 MHz) de celle citées plus haut si on considère le temps de corrélation issu des calculs utilisant les paramètres RMN des C(O), alors qu'autrement, on trouve une valeur de χ' plus élevée(jusqu'à 9,7 MHz).

Contributions à la vitesse de relaxation longitudinale.

Pour l'EDTA seul et en présence de Mg^{2+} , on peut calculer les différentes contributions à la vitesse de relaxation longitudinale, pour le carbone C(O) à la fréquence de 100,6 MHz.

A partir des données de l'étude de T_1 C(O) à fréquence variable et de la relation (I-30), on calcule la contribution due à l'anisotropie du tenseur d'écran. Tandis que celle due aux interactions dipolaires se détermine à l'aide de la relation (I-24).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.31.

	EDTA	EDTA, Mg^{2+}
T_1^{-1} (s^{-1})	$14,4 \cdot 10^{-2}$	$13,5 \cdot 10^{-2}$
T_{ladc}^{-1} (s^{-1})	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$
T_{id}^{-1} (s^{-1})	$6,2 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-2}$

tableau I.31 : contributions à la vitesse de relaxation longitudinale pour le C(O) de l'EDTA et de son complexe avec le magnésium (II), à 100,6 MHz.

Ces contributions participent pour 89 % et 91 % de la relaxation totale dans le cas de l'EDTA et de EDTA, Mg^{2+} respectivement. La dizaine de % manquants peut être due à des interactions de spin-rotation, à la présence d'impuretés paramagnétiques à l'état de traces...

REMARQUE GENERALE SUR CETTE PREMIERE PARTIE :

Nous avons vu au cours de ce travail que pour certaines molécules qui n'avaient pas d'interactions spécifiques avec le solvant les valeurs de $\Delta\sigma'$ et χ' en solution étaient identiques aux valeurs trouvées à l'état solide pour les mêmes molécules ou des molécules apparentées. Ceci apporte la preuve de la conservation de la structure entre le solide et la molécule en solution, hypothèse qui est souvent faite pour de nombreuses études où l'on se sert des données à l'état solide pour les appliquer à la solution.

I.3.3. Vérification des conditions de rétrécissement extrême.

Tous les temps de corrélation de réorientation calculés dans les paragraphes précédents pour les différentes molécules sont compris entre 1,4 et 47 ps.

L'équation non simplifiée donnant l'expression de la vitesse de relaxation dipolaire est la suivante :

$$T_{1d}^{-1} = \frac{K}{r^6} \left[\frac{1}{20} J(\omega_I - \omega_S) + \frac{3}{20} J(\omega_I) + \frac{6}{20} J(\omega_I + \omega_S) \right]$$

où ω_I est la fréquence de résonance (rad.s^{-1}) du noyau observé (carbone-13 dans notre cas), et ω_S celle du noyau qui lui est couplé (proton).

Et :

$$J(\omega) = \frac{2\tau_c}{1 + \omega^2\tau_c^2}$$

Nous allons vérifier que le plus grand des termes $\omega^2\tau_c^2$ intervenant dans l'expression de la vitesse de relaxation longitudinale dipolaire est négligeable devant 1. On a :

$$(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2 = 4\pi^2 (100,6 \cdot 10^6 + 400,13 \cdot 10^6)^2 \times \tau_c^2 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ pour } \tau_c = 1,4 \text{ ps et } 2 \cdot 10^{-2} \text{ pour } \tau_c = 47 \text{ ps.}$$

Au plus, le terme $(\omega_I + \omega_S)^2 \tau_c^2$ vaut donc 0,02 et on peut le négliger devant 1.

De même, dans les autres termes de l'expression générale écrite plus haut, on aura $\omega^2\tau_c^2$ qui sera négligeable devant 1.

Nous nous trouvons donc bien dans les conditions de rétrécissement extrême et, les vitesses de relaxation peuvent alors s'écrire sous les formes simplifiées que l'on a vues au chapitre I.2.3, notamment en ce qui concerne la vitesse de relaxation longitudinale dipolaire :

$$T_{1d}^{-1} = K \frac{\tau_c}{r^6}, \text{ à rapprocher de la relation (I-25).}$$

II. Relaxation appliquée à des systèmes paramagnétiques.

II.1. Introduction.

L'étude des systèmes paramagnétiques a débuté dès 1948, lorsque Bloembergen et Purcell ⁽⁷⁸⁾ s'appuyant sur leurs données expérimentales, développèrent la théorie des interactions noyau-électron(s) célibataire(s) de cation paramagnétique. Par la suite, en 1960, il fut observé en RMN de l'oxygène-17 deux signaux distincts pour des solutions aqueuses contenant différents cations ⁽⁷⁹⁾, et dès lors, la RMN en tant que technique d'investigation s'est rapidement développée, ses principales applications concernant l'étude de la solvation d'ions, qu'ils soient diamagnétiques ou paramagnétiques. En 1962 Swift et Connick ⁽⁸⁰⁾ appliquèrent les équations de Bloch à l'étude de solutions contenant de petites quantités de sels paramagnétiques et calculèrent la constante de temps régissant l'équilibre d'échange moléculaire se produisant au sein de l'échantillon. De nombreux systèmes furent ainsi analysés, principalement des systèmes mettant en jeu des cations de la première série des métaux de transition ^(81,82,83).

La relaxation RMN dans les systèmes paramagnétiques est aujourd'hui une méthode largement utilisée pour l'obtention de renseignements sur la structure et la dynamique de complexes en solution : c'est en effet l'une des rares méthodes qui permet des déterminations structurales **en solution**.

Dans les systèmes que nous nous proposons d'étudier, nous nous en sommes tenus à un seul cation paramagnétique, à savoir le cuivre (II). C'est en effet un cation dont on sait qu'il est bon complexant vis-à-vis d'un grand nombre de molécules et il présente également l'intérêt d'entrer en jeu dans des processus biologiques. D'autre part, il possède un temps de relaxation électronique relativement long, ce qui permet d'atteindre la structure en solution des complexes rencontrés dans ces systèmes.

Trois molécules différentes lui ont été associées. Elles comportent toutes le noyau imidazole, lequel a une grande importance dans la complexation de métaux par des métalloprotéines. Les molécules en question sont :

- l'histamine ;
- un pseudo-peptide : la glycyllhistamine (composé original synthétisé au laboratoire) ;
- un acide aminé : l'histidine.

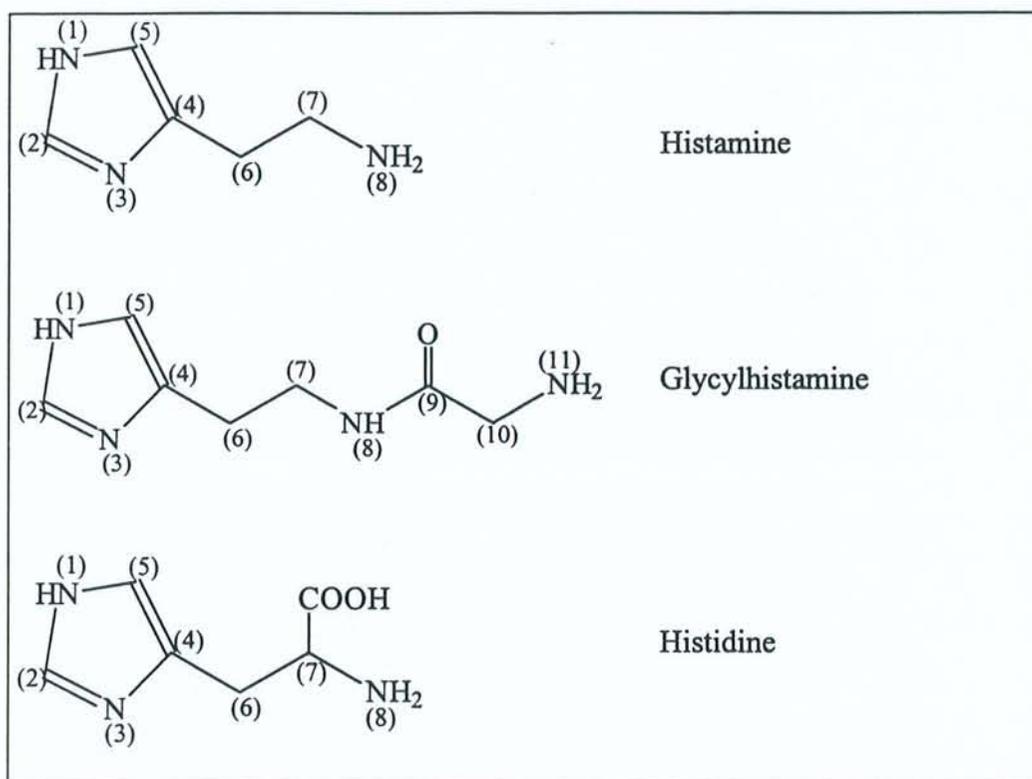


figure II.1 : molécules associées au cuivre (II).

Les complexes de Cu (II) jouent un rôle essentiel en biochimie. Le cuivre(II) est en effet présent dans les tissus humains ; son transport dans le sang est assuré par des complexes mettant en jeu des oligopeptides ^(84,85,86). Certains complexes Cu(II)-protéines sont nécessaires aux cellules en tant qu'enzymes lors de processus métaboliques ⁽⁸⁷⁾. Les trois ligands étudiés possèdent un cycle imidazole : la coordination métal-imidazole a été identifiée comme étant le site actif d'un certain nombre de molécules prenant part à des réactions redox ou à la stabilisation de complexes macromoléculaires dans l'organisme ⁽⁸⁸⁾.

Aussi les complexes de cuivre avec de petites molécules comportant un cycle imidazole - que ces molécules soient des acides aminés ou pseudo-acides aminés, des dipeptides ou pseudo-dipeptides - sont-ils des modèles pour la compréhension des interactions métal-ligand rencontrées dans les systèmes, souvent complexes, décrits plus haut.

Par la méthode développée par Swift et Connick, nous avons cherché, pour les trois systèmes envisagés, à :

- atteindre les temps de relaxation longitudinale et transversale des noyaux des molécules liées au cuivre ;
- préciser quels sont les mécanismes de relaxation mis en jeu pour ces mêmes noyaux, et d'obtenir par ce biais des informations sur la géométrie et les mouvements moléculaires en solution ;
- calculer les paramètres cinétiques de l'échange moléculaire se produisant dans le système.

Ce travail sur les systèmes paramagnétiques s'articule en trois parties. Tout d'abord seront exposés les différents mécanismes de relaxation que nous allons rencontrer ainsi que les bases et équations théoriques utiles à la réalisation de ce travail ; il sera précisé également la technique employée pour déterminer les différents paramètres recherchés. Les résultats issus des expériences seront présentés dans la partie suivante et enfin dans la dernière partie, les discussions qui en découlent seront menées.

II.2.Théorie.

II.2.1.Cas d'un noyau de nombre de spin $I = 1/2$ couplé à un électron.

Intéressons-nous au cas simple d'un noyau de nombre de spin $I = 1/2$ couplé avec un électron de nombre de spin $S = 1/2$. On rencontre dans un tel système deux sortes d'interactions principales : dipolaire et scalaire.

II.2.1.1.Interaction dipolaire.

En ce qui concerne le premier type d'interactions, le noyau et l'électron dont il est question peuvent être considérés comme deux dipôles permanents. Entre eux se produit une

interaction dipolaire magnétique. Si on note $\bar{\mu}_1$ et $\bar{\mu}_2$ les moments magnétiques des dipôles mis en jeu, l'expression de l'énergie d'interaction dipolaire est donnée par la relation :

$$E_d = \frac{\mu_0}{4\pi} \left(\frac{\bar{\mu}_1 \cdot \bar{\mu}_2}{r^3} - \frac{3(\bar{\mu}_1 \cdot \bar{r})(\bar{\mu}_2 \cdot \bar{r})}{r^5} \right) \quad (\text{II-1})$$

où \bar{r} est le vecteur joignant les deux dipôles.

Sous l'effet des mouvements moléculaires au coeur de l'échantillon, des champs magnétiques fluctuants apparaissent et peuvent, à condition que leur fréquence soit proche de la fréquence de résonance ω_I du noyau que l'on observe, contribuer à des échanges énergétiques entre ce noyau et le reste de l'échantillon, c'est-à-dire induire un phénomène de relaxation nucléaire. Puisqu'il existe un couplage entre le noyau et l'électron, des transitions sont également possibles entre le noyau et l'électron, d'autres fréquences se trouvent être alors efficaces pour la relaxation, à savoir $(\omega_e - \omega_I)$ et $(\omega_e + \omega_I)$, où ω_e est la fréquence de résonance de l'électron. Les vitesses de relaxation dues à l'interaction dipolaire vont alors prendre la forme suivante ^(89,90,91,92,93) :

$$T_{1d}^{-1} = K_d \left(\frac{3\tau_{c1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{c1}^2} + \frac{\tau_{c2}}{1 + (\omega_e - \omega_I)^2 \tau_{c2}^2} + \frac{6\tau_{c2}}{1 + (\omega_e + \omega_I)^2 \tau_{c2}^2} \right) \quad (\text{II-2})$$

$$T_{2d}^{-1} = \frac{K_d}{2} \left(4\tau_{c1} + \frac{3\tau_{c1}}{1 + \omega_I^2 \tau_{c1}^2} + \frac{\tau_{c2}}{1 + (\omega_e - \omega_I)^2 \tau_{c2}^2} + \frac{6\tau_{c2}}{1 + \omega_e^2 \tau_{c2}^2} + \frac{6\tau_{c2}}{1 + (\omega_e + \omega_I)^2 \tau_{c2}^2} \right) \quad (\text{II-3})$$

où la constante $K_d = \frac{2 \cdot 10^{-14} \mu_M^2 \gamma_I^2}{15 r^6}$

γ_I est le rapport gyromagnétique du noyau observé ($\text{rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

μ_M est le moment magnétique de l'ion paramagnétique ($\text{J} \cdot \text{T}^{-1}$)

r est la distance noyau-électron (m)

Pour ce qui est des constantes de temps, τ_{c1} et τ_{c2} caractérisent la réorientation des deux dipôles magnétiques. Ils dépendent des différents phénomènes pouvant faire varier $\bar{\mu}_1$, $\bar{\mu}_2$ et \bar{r} . On a :

$$\tau_{ci}^{-1} = T_{ie}^{-1} + \tau_R^{-1} + \tau_M^{-1} \quad (i = 1 \text{ ou } 2) \quad (\text{II-4})$$

Dans cette relation, T_{1e} et T_{2e} sont les temps de relaxation électronique, τ_R est un temps de corrélation caractérisant la réorientation du vecteur \bar{r} , τ_M est le temps de résidence du noyau dans un environnement donné.

Les expressions de T_{id}^{-1} ($i = 1$ ou 2) vont pouvoir s'écrire sous une forme simplifiée car, que l'on fasse l'observation RMN du proton ou du carbone-13, ω_e est beaucoup plus grande que ω_i (en l'occurrence, dans le cas du proton $\omega_e = 658\omega_H$). On aboutit donc pour les vitesses de relaxation dipolaire longitudinale et transversale aux expressions suivantes :

$$T_{1d}^{-1} = K_d \left(\frac{3\tau_{c1}}{1 + \omega_1^2 \tau_{c1}^2} + \frac{7\tau_{c2}}{1 + \omega_e^2 \tau_{c2}^2} \right) \quad (\text{II-5})$$

$$T_{2d}^{-1} = \frac{K_d}{2} \left(4\tau_{c1} + \frac{3\tau_{c1}}{1 + \omega_1^2 \tau_{c1}^2} + \frac{13\tau_{c2}}{1 + \omega_e^2 \tau_{c2}^2} \right) \quad (\text{II-6})$$

II.2.1.2. Interaction scalaire.

L'interaction scalaire provient du couplage existant entre les spins nucléaire (\bar{I}) et électronique (\bar{S}). L'énergie d'interaction est de la forme :

$$E_{sc} = A \bar{I} \cdot \bar{S}$$

où la constante A est appelée constante de couplage hyperfin.

Tout comme pour le type d'interaction précédent, des phénomènes de relaxation peuvent se produire, conduisant à des vitesses de relaxation de la forme ⁽⁹⁴⁾ :

$$T_{1sc}^{-1} = K_{sc} \left(\frac{\tau_{e2}}{1 + (\omega_e - \omega_I)^2 \tau_{e2}^2} \right) \quad (\text{II-7})$$

$$T_{2sc}^{-1} = \frac{K_{sc}}{2} \left(\tau_{e1} + \frac{\tau_{e2}}{1 + (\omega_e - \omega_I)^2 \tau_{e2}^2} \right) \quad (\text{II-8})$$

où la constante $K_{sc} = \frac{8\pi^2}{3} A^2 S(S+1)$

A est donc la constante de couplage hyperfin (Hz) ;

S est le nombre de spin de l'ion paramagnétique ;

τ_{e1} et τ_{e2} sont les temps de corrélation caractérisant cette relaxation.

On a dans ce cas :

$$\tau_{ei}^{-1} = T_{ie}^{-1} + \tau_M^{-1} \quad (\text{II-9})$$

Les équations (II-7) et (II-8) prennent une forme simplifiée lorsque l'on néglige ω_I devant ω_e :

$$T_{1sc}^{-1} = K_{sc} \left(\frac{\tau_{e2}}{1 + \omega_e^2 \tau_{e2}^2} \right) \quad (\text{II-10})$$

$$T_{2sc}^{-1} = \frac{K_{sc}}{2} \left(\tau_{e1} + \frac{\tau_{e2}}{1 + \omega_e^2 \tau_{e2}^2} \right) \quad (\text{II-11})$$

II.2.2. Application à des systèmes paramagnétiques.

Les systèmes composés de noyaux couplés à un ou des électrons célibataires d'ions paramagnétiques sont relativement aisés à étudier par RMN car la perturbation paramagnétique induite est importante et facilement quantifiable. Du fait d'un moment magnétique électronique bien plus grand que les moments magnétiques nucléaires, les électrons célibataires génèrent des champs magnétiques locaux plus intenses. Ces champs peuvent conduire à de notables variations de déplacement chimique par rapport à celui que

l'on peut observer dans le système ne contenant aucun ion paramagnétique (système diamagnétique correspondant). De plus, si ces champs locaux fluctuent à la fréquence adéquate, ils sont susceptibles d'induire une relaxation efficace.

La différence de déplacement chimique dont il vient d'être question représente la moyenne des déplacements chimiques pour toutes les orientations possibles de la molécule par rapport au champ magnétique statique B_0 ⁽⁹⁵⁾. On peut, ainsi qu'il a été fait pour la relaxation, décomposer ce déplacement chimique en la somme de deux contributions.

Une première contribution, due à des interactions de type dipolaire, est appelée **déplacement de pseudo-contact**. L'analyse de ces interactions dipolaires peut apporter des informations sur la géométrie autour du noyau étudié. L'intensité de cette interaction décroît rapidement avec la distance r séparant le centre paramagnétique et l'atome considéré, car elle est proportionnelle à $1/r^3$.

L'autre contribution, due à des interactions de type scalaire, est appelée **déplacement de contact**. L'analyse des interactions scalaires conduit à des informations sur la densité de spin électronique au niveau du noyau étudié ou à sa proximité. Les électrons célibataires créent une certaine densité de spin, laquelle est transmise depuis le centre paramagnétique jusqu'au(x) noyau(x) à travers les liaisons chimiques.

Dans le cas simple où l'ion paramagnétique ne possède qu'un seul électron célibataire, de spin $S = 1/2$, l'interaction Zeeman conduit à deux niveaux d'énergie électronique. On devrait donc s'attendre, si l'on observe un noyau couplé à cet électron, à un spectre RMN présentant deux raies, dont l'intensité, fonction des populations des niveaux, devrait être un peu différente. Cependant, les phénomènes de relaxation entre les niveaux électroniques étant très rapides, on ne pourra distinguer aucun couplage et le spectre du noyau considéré ne présentera qu'une raie moyenne, déplacée d'une quantité $\Delta\omega_M$ par rapport à la position diamagnétique correspondante. $\Delta\omega_M$ est ce que l'on a appelé le déplacement chimique de contact et l'équation de Bloembergen-MacConnell en donne l'expression ^(96, 97) :

$$\frac{\Delta\omega_M}{\omega} = \frac{2\pi A\mu_M \sqrt{S(S+1)}}{3k_B\gamma_I T} \quad (\text{II-12})$$

k_B est la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$) ;

ω est la fréquence d'observation de noyau étudié ($rad.s^{-1}$) ;

$\Delta\omega_M$ est alors exprimé en $rad.s^{-1}$, A est en Hz.

La constante de couplage hyperfin A est quant à elle fonction de la densité de spin électronique $|\Phi_0|^2$ sur le noyau observé suivant la relation de Fermi⁽⁹⁸⁾ :

$$A = \frac{4\pi}{3h} g_e \beta_e g_N \beta_N |\Phi_0|^2 \quad (\text{II-13})$$

h est la constante de Planck ($J.s$) ;

g_e et g_N sont les facteurs de Landé électronique et nucléaire ;

β_e et β_N sont les magnétons électronique (de Bohr) et nucléaire ($J.T^{-1}$).

II.2.3. Echange moléculaire.

Dans les systèmes que nous nous proposons d'étudier, il est possible de distinguer deux types de sites. Une molécule de ligand peut être liée au cation paramagnétique de façon à former un complexe ; il s'agit d'un site paramagnétique ou site lié, que l'on notera s_M . Une molécule de ligand peut aussi être libre dans la solution ; elle se trouve dans un site libre que l'on notera s_L . Comme la densité de spin électronique du cation paramagnétique ne se délocalise que sur les noyaux des ligands en contact direct, les deux sites distincts s_M et s_L sont chacun caractérisés par des paramètres RMN propres :

ω_M , T_{1M} et T_{2M} pour le site lié ;

ω_L , T_{1L} et T_{2L} pour le site libre.

$\Delta\omega_M = \omega_M - \omega_L$ est la variation de déplacement chimique entre les sites s_M et s_L .

Les noyaux se trouvant dans les sites libres ne subissent pas une interaction paramagnétique aussi forte que ceux dans les sites liés car ils se trouvent à de plus longues distances du centre paramagnétique. Donc la relaxation qui en résulte n'est pas très efficace. Aussi néglige-t-on ses effets pour ne considérer que la relaxation intrinsèque des noyaux non liés ⁽⁸⁰⁾.

Il se produit en général un échange moléculaire rapide entre les deux sites : il en résulte que le spectre RMN ne présente plus qu'une seule raie, élargie, et à laquelle correspondent les paramètres apparents $\Delta\omega$, T_1 et T_2 .

La plupart du temps, à cause de l'ion paramagnétique, le déplacement chimique $\Delta\omega_M$, et les vitesses de relaxation T_{1M}^{-1} et T_{2M}^{-1} (désignés globalement par X_M) sont très importants ; il est difficile de les mesurer directement. Comme la grandeur observée X_{obs} est une moyenne pondérée des X_M et des X_L correspondant au système diamagnétique, il est plus aisé de travailler avec un excès de ligand.

Dans ces conditions, les expressions des paramètres apparents, déplacement chimique et vitesses de relaxation, ont été établies par Swift et Connick, puis par Luz et Meiboom ^(80,99) :

$\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{1L}} = \frac{P_M}{T_{1M} + \tau_M}$	(II-14)
$\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2L}} = \frac{P_M}{\tau_M} \left(\frac{1/T_{2M}^2 + 1/T_{2M}\tau_M + \Delta\omega_M^2}{(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \Delta\omega_M^2} \right)$	(II-15)
$\Delta\omega = \frac{P_M \Delta\omega_M}{(\tau_M/T_{2M} + 1)^2 + \tau_M^2 \Delta\omega_M^2}$	(II-16)

Dans ces équations P_M est la fraction molaire de ligand lié et τ_M le temps de résidence d'une molécule de ligand dans le site s_M . Rappelons que nous sommes en présence d'un excès de ligand et que $P_M \ll 1$. De plus, comme on a négligé les effets du cation paramagnétique

sur les molécules de ligand libre, les vitesses de relaxation $\frac{1}{T_{1L}}$ et $\frac{1}{T_{2L}}$ se réduisent à des vitesses de relaxation diamagnétiques : $\frac{1}{T_{1D}}$ et $\frac{1}{T_{2D}}$.

On définit des quantités réduites, c'est-à-dire des variations par rapport au ligand seul, divisé par la fraction molaire P_M :

$$\frac{1}{T_{1r}} = \frac{1}{P_M} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_{1D}} \right) \quad (\text{II-17})$$

$$\frac{1}{T_{2r}} = \frac{1}{P_M} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_{2D}} \right) \quad (\text{II-18})$$

$$\Delta\omega_r = \frac{\Delta\omega}{P_M} \quad (\text{II-19})$$

Il est à noter que ces trois équations regroupent toutes les données expérimentales. En effet, les temps de relaxation T_{iD} (où $i = 1$ ou 2) sont mesurés pour une solution ne contenant que le ligand seul, tandis que les déplacements chimiques et les temps de relaxation apparents T_i (où $i = 1$ ou 2) sont mesurés pour différentes solutions de concentration en ligand identique à la précédente et avec des concentrations en cation paramagnétique variables. Puisque les concentrations des différentes espèces sont connues, la valeur de la fraction molaire P_M est alors facile à calculer :

$$P_M = \frac{\text{nb de coordination} \times [\text{cation}]}{[\text{ligand}]}$$

En égalant les expressions réduites avec les équations de Luz-Meiboom, on aboutit aux relations suivantes :

$$\frac{1}{T_{1r}} = \frac{1}{T_{1M} + \tau_M} \quad (\text{II-20})$$

$$\frac{1}{T_{2r}} = \frac{1}{\tau_M} \left(\frac{1/T_{2M}^2 + 1/T_{2M}\tau_M + \Delta\omega_M^2}{(1/T_{2M} + 1/\tau_M)^2 + \Delta\omega_M^2} \right) \quad (\text{II-21})$$

$$\Delta\omega_r = \frac{\Delta\omega_M}{(\tau_M/T_{2M} + 1)^2 + \tau_M^2 \Delta\omega_M^2} \quad (\text{II-22})$$

II.2.4. Exploitation des données expérimentales.

A plusieurs températures, nous avons déterminé expérimentalement T_{1D}^{-1} et T_{2D}^{-1} pour le ligand seul et $\Delta\omega$, T_1^{-1} , T_2^{-1} pour des solutions contenant le ligand et le cation paramagnétique à différentes concentrations.

A partir de ces données, rappelons quels sont les paramètres que l'on cherche à déterminer. Il s'agit de :

- τ_M le temps de résidence d'une molécule de ligand dans un site lié s_M^* ;
- τ_R le temps de corrélation caractérisant les mouvements du complexe en solution * ;
- T_{1e} le temps de relaxation longitudinale électronique du système ;
- les constantes de couplage hyperfin des protons de la molécule de ligand ;
- des informations structurales sur le complexe en solution.

* les temps de résidence τ_M et de corrélation τ_R varient en fonction de la température suivant une loi d'Arrhénius : $\tau_i = \tau_i^0 \exp(E_i/RT)$.

Pour ce faire, on a recours à un traitement informatique.

En utilisant les valeurs expérimentales des déplacements chimiques $\Delta\omega$ et des largeurs de raies à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ (reliées aux vitesses de relaxation transversale par la relation $\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2}$), on cherche, par une méthode d'ajustement, à déterminer les valeurs les plus précises des paramètres suivants : τ_M^0 , E_M , τ_R^0 , E_R , T_{1e} , A , ainsi que les paramètres RMN d'un noyau dans un site lié : $\Delta\omega_M$, T_{1M} et T_{2M} .

Cela fait un nombre conséquent de paramètres à ajuster. Aussi, pour éviter que la procédure mise en oeuvre ne soit trop hasardeuse, il est préférable de partir d'un jeu de valeurs pas trop imprécis. Il est possible, pour chacun d'eux, d'en calculer une valeur initiale pas trop éloignée de la valeur réelle.

II.2.4.1. Détermination d'une valeur initiale de A .

A haute température, l'échange moléculaire est rapide. Dans l'équation (II-22) le dénominateur se réduit donc à 1 et, de ce fait $\Delta\omega_r = \Delta\omega_M$. Puisque l'on connaît la valeur de $\Delta\omega_r$ aux différentes températures ainsi que la relation entre $\Delta\omega_M$ et A (équation (II-12) de Bloembergen-MacConnell) on peut donc calculer la valeur de A : elle est accessible à partir de la pente de la droite $\Delta\omega_M = f\left(\frac{1}{T}\right) = \Delta\omega_R$ à haute température. Il faut évidemment savoir combien vaut le moment magnétique μ_M du cation paramagnétique ; sa détermination expérimentale se fait selon la méthode mise au point par Evans, puis reprise par Crawford et Swanson (cf. annexe) ^(100,101).

II.2.4.2. Détermination des valeurs initiales de τ_M , $\Delta\omega_M$ et T_{2M} .

Les équations (II-21) et (II-22) peuvent se combiner de façon à s'écrire sous une forme différente. On a alors les relations suivantes :

$$\frac{1}{T_{2M}} = \frac{\Delta\omega_M(1/\tau_M - 1/T_{2r}) - \Delta\omega_r/\tau_M}{\Delta\omega_r} \quad (\text{II-23})$$

$$\Delta\omega_M = \frac{\Delta\omega_r}{(1 - \tau_M/T_{2r})^2 + \tau_M^2 \Delta\omega_r^2} \quad (\text{II-24})$$

La relation qui suit dérive d'une forme approchée de l'équation (II-24). Elle est utile pour déterminer une valeur initiale approchée de τ_M et de E_M pour l'ajustement (ce qui nécessite une zone d'échange lent) ; on a en effet :

$$\tau_M^{-1} = T_{2r}^{-1} \left(1 - \sqrt{\frac{\Delta\omega_r}{\Delta\omega_M}} \right)^{-1} \quad (\text{II-25})$$

Puisque connaissant A, on peut calculer $\Delta\omega_M$ à toute température et, puisque que d'un autre côté, l'expérience nous fournit $\Delta\omega_r$ et T_{2r} , il est ainsi possible de calculer une valeur initiale de τ_M ; de plus, la connaissance de τ_M à deux températures permet d'obtenir les paramètres τ_M^0 et E_M de la loi d'Arrhénius dictant les variations de τ_M selon de la température.

Il est à remarquer que la précision de ces calculs sera d'autant meilleure que le noyau auquel ils se rapportent sera plus perturbé par l'ion paramagnétique. Toutefois, la marge d'incertitude de ce calcul reste assez grande.

On peut calculer ensuite $\Delta\omega_M$ à l'aide de l'équation (II-24) puis, en utilisant l'équation (II-23) déduire une valeur initiale de $\frac{1}{T_{2M}}$.

II.2.4.3. Détermination de la valeur initiale de T_{1M} .

On utilise pour cela l'équation (II-20) , sous une forme différente :

$$T_{1M} = T_{1r} - \tau_M$$

(II-26)

T_{1r} est donné par l'expérience et une valeur de τ_M a été précédemment déterminée.

II.2.4.4. Détermination de la valeur initiale de τ_R .

Revenons aux équations (II-2) à (II-9). Si nous les appliquons au système étudié, les vitesses de relaxation longitudinale et transversale T_{1M}^{-1} et T_{2M}^{-1} respectivement se composent des contributions dipolaire et scalaire :

$$\frac{1}{T_{1M}} = \left(\frac{1}{T_{1M}}\right)_d + \left(\frac{1}{T_{1M}}\right)_{sc} = K_d \left(\frac{3\tau_{c1}}{1 + \omega_1^2 \tau_{c1}^2} + \frac{7\tau_{c2}}{1 + \omega_e^2 \tau_{c2}^2} \right) + K_{sc} \left(\frac{\tau_{e2}}{1 + \omega_e^2 \tau_{e2}^2} \right) \quad (\text{II-27})$$

$$\frac{1}{T_{2M}} = \left(\frac{1}{T_{2M}}\right)_d + \left(\frac{1}{T_{2M}}\right)_{sc} = \frac{K_d}{2} \left(4\tau_{c1} + \frac{3\tau_{c1}}{1 + \omega_1^2 \tau_{c1}^2} + \frac{13\tau_{c2}}{1 + \omega_e^2 \tau_{c2}^2} \right) + \frac{K_{sc}}{2} \left(\tau_{e1} + \frac{\tau_{e2}}{1 + \omega_e^2 \tau_{e2}^2} \right) \quad (\text{II-28})$$

Au vu de ces équations, il apparaît intéressant d'effectuer, si cela est possible, des simplifications ; par exemple, on pourrait ne considérer que le phénomène le plus rapide et négliger ainsi certains temps de corrélation ; en estimant chacune des contributions aux vitesses de relaxation, on pourrait également savoir si l'une est négligeable par rapport à l'autre.

La fréquence de résonance électronique ω_e est 658 fois plus élevée que la fréquence du proton et plus de 2500 fois plus grande que celle du carbone. ω_1 est donc négligeable devant ω_e . De plus, le temps de relaxation électronique T_{1e} du Cu^{2+} est relativement long $\sim 10^{-9}$ s.

Cela fait que la quantité $\omega_e^2 \tau_{e2}^2$ est très grand devant 1. De ce fait, le terme $\frac{\tau_{e2}}{1 + \omega_e^2 \tau_{e2}^2}$ tend vers zéro. Alors, la contribution scalaire à la vitesse de relaxation longitudinale est négligeable.

Le fait que les termes dans lesquels ω_e intervient soient faibles devant les autres conduit à dire que T_{1M}^{-1} pour le noyau dans le site s_M est purement dipolaire.

De plus, si nous nous trouvons dans les conditions de rétrécissement extrême, le terme $\omega_1^2 \tau_{cl}^2$ est négligeable devant 1. Les équations (II-24) et (II-25) prennent alors une forme simplifiée :

$$\frac{1}{T_{1M}} = 3K_d \tau_{cl} = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{5} \mu_M^2 \gamma_I^2 \frac{\tau_{cl}}{r^6} \quad (\text{II-29})$$

$$\frac{1}{T_{2M}} = \frac{7}{2} K_d \tau_{cl} + \frac{1}{2} K_{sc} \tau_{el} = \frac{7}{6} \frac{1}{T_{1M}} + \frac{4}{3} \pi^2 A^2 S(S+1) \tau_{el} \quad (\text{II-30})$$

Les différentes assertions avancées ici devront bien évidemment être par la suite confirmées par calcul.

Dans l'équation (II-29), le temps de corrélation τ_{cl} est assimilable au temps de corrélation τ_R qui caractérise la réorientation des molécules de complexes en solution : ce qui revient à dire que dans l'équation (II-4) les termes τ_M^{-1} et T_{1e}^{-1} sont négligeables devant τ_R^{-1} . En effet, la relaxation dipolaire est dominée par le temps de réorientation τ_R (de l'ordre de 10^{-10} - 10^{-11} s alors que $T_{1e} \sim 10^{-8}$ - 10^{-9} s et $\tau_M \sim 10^{-6}$ - 10^{-8} s).

On a :

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{5} \mu_M^2 \gamma_I^2 \frac{\tau_R}{r^6} \quad (\text{II-31})$$

De plus, à une température pour laquelle l'échange moléculaire est rapide, l'équation (II-26) peut s'écrire simplement :

$$\frac{1}{T_{1M}} = \frac{1}{T_{1r}} \quad (\text{II-32})$$

On cherche à déterminer une valeur initiale pour τ_R : plus précisément, si on sait combien vaut τ_R à deux températures on pourra en déduire les valeurs des paramètres d'Arrhénius τ_R^0 et E_R .

T_{ir}^{-1} pour les noyaux du ligand dans le site lié étant donné par l'expérience, on peut tirer des équations (II-31) et (II-32) la valeur du rapport $\frac{\tau_R}{r^6}$.

Le programme informatique ERRSPHERE, fonctionnant en turbobasic ⁽¹⁰²⁾, que nous avons utilisé pour la suite permet de calculer les différentes distances r du cation métallique aux noyaux ; pour cela il est nécessaire de disposer d'une base rigide (ou tout au moins semi-rigide) de quatre atomes non-équivalents dans la molécule étudiée. Il faut également avoir à sa disposition les coordonnées spatiales des atomes, c'est-à-dire posséder des données cristallographiques concernant la molécule de ligand ou un complexe à l'état solide.

Les atomes en question sont dans notre cas des atomes de carbone, pour lesquels on a mesuré le temps de relaxation longitudinale. Soit $(C_\alpha, C_\beta, C_\gamma, C_\delta)$ la base considérée. A partir de cette base, on construit trois couples d'atomes, par exemple (C_α, C_β) , (C_β, C_γ) et (C_γ, C_δ) . On définit pour chacun d'eux les rapports suivants :

$$\lambda_{\alpha\beta} = \left(\frac{r_\beta}{r_\alpha} \right) ; \lambda_{\beta\gamma} = \left(\frac{r_\gamma}{r_\beta} \right) ; \lambda_{\gamma\delta} = \left(\frac{r_\delta}{r_\gamma} \right)$$

Le programme permet de localiser par triangulation le cation paramagnétique sur une sphère $S_{\alpha\beta}$ dont le diamètre $M_\alpha M_\beta$ et le vecteur internucléaire $C_\alpha C_\beta$ sont dans un rapport $\lambda_{\alpha\beta}$. Même chose pour les deux autres couples. La position du cation est alors à l'intersection des trois sphères $S_{\alpha\beta}$, $S_{\beta\gamma}$ et $S_{\gamma\delta}$. Deux positions restent encore possibles, symétriques par rapport au plan passant par le centre des trois sphères ; cependant, l'une d'elle est à écarter pour des raisons de trop grande proximité ou au contraire de trop grand éloignement avec l'ion paramagnétique.

Une fois le cation paramagnétique fixé, les positions des autres atomes sont déterminées en utilisant la même méthode.

Puisque les distances de l'ion paramagnétique aux différents atomes sont maintenant connues, les équations (II-31) et (II-32) permettent de calculer le temps de corrélation τ_R . Cette détermination est faite à deux températures, ce qui conduit aux valeurs de τ_R^0 et E_R .

II.2.4.5. Détermination de la valeur initiale de T_{1e} .

La contribution dipolaire à la relaxation transversale des noyaux dans le site s_M est très faible comparée à la contribution scalaire. Bien souvent, on considère que la relaxation transversale pour le noyau dans le site s_M est purement scalaire (notamment dans le cas du Cu^{2+} pour lequel le temps de relaxation électronique T_{1e} est long $\sim 10^{-9}$ s) :

$$\frac{1}{T_{2M}} = \frac{4}{3} \pi^2 A^2 S(S+1) \tau_{e1} \quad (\text{II-33})$$

A partir de cette contribution scalaire, il est possible, connaissant A , de déterminer τ_{e1} , puis de calculer T_{1e} . On a en effet d'après la relation (II-8) :

$$T_{1e}^{-1} = \tau_{e1}^{-1} - \tau_M^{-1}$$

Il est également possible de déterminer T_{1e} par résonance paramagnétique électronique. Pour les ions paramagnétiques de nombre de spin $S = 1/2$, la vitesse de relaxation longitudinale électronique peut s'écrire comme la somme de deux contributions : l'une dépend de l'anisotropie des constantes de couplage hyperfin et du tenseur g , l'autre des effets de spin-rotation.

La première de ces deux contributions résulte de l'interaction de l'électron célibataire du cation métallique avec le noyau de celui-ci (dans le cas du cuivre, le spin nucléaire vaut $I = 3/2$ pour ses deux isotopes, ^{63}Cu et ^{65}Cu) ; une expression approchée de cette contribution est ⁽¹⁰³⁾ :

$$\left(\frac{1}{T_{1e}}\right)_{A,g} = \frac{8\pi^2}{15} \left(\frac{\Delta g \beta_e B_0 + \Delta A I_z}{h}\right)^2 \left(\frac{\tau_c}{1 + \omega_e^2 \tau_c^2}\right) \quad (\text{II-34})$$

Les quantités $\Delta g = g_{\parallel} - g_{\perp}$ et $\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}$ ainsi que la valeur de B_0 sont données par l'expérience. τ_c est un temps de corrélation qui caractérise la réorientation de l'axe principal du tenseur g . Dans notre cas, cette réorientation est due aux mouvements aléatoires du complexe en solution, au quel cas, le temps de corrélation τ_c s'apparente à τ_R . L'expression ci-dessus peut prendre la forme simplifiée suivante, le terme $\omega_e^2 \tau_R^2$ étant beaucoup plus grand que 1 :

$$\left(\frac{1}{T_{1e}}\right)_{A,g} = \frac{8\pi^2}{15} \frac{1}{\omega_e^2 \tau_R} \left(\frac{\Delta g \beta_e B_0 + \Delta A I_z}{h}\right)^2 \quad (\text{II-35})$$

La seconde contribution est due à une interaction de spin-rotation, et peut s'exprimer en fonction des composantes principales du tenseur g selon ^(104,105) :

$$\left(\frac{1}{T_{1e}}\right)_{sr} = \frac{(g_{\parallel} - g_e)^2 + 2(g_{\perp} - g_e)^2}{9\tau_R} \quad (\text{II-36})$$

où g_e est le facteur de Landé de l'électron libre.

$$\text{Globalement, } \left(\frac{1}{T_{1e}}\right) = \left(\frac{1}{T_{1e}}\right)_{A,g} + \left(\frac{1}{T_{1e}}\right)_{sr} = \frac{Q}{\tau_R}$$

avec :

$$Q = \frac{(g_{\parallel} - g_e)^2 + 2(g_{\perp} - g_e)^2}{9} + \frac{8\pi^2}{15h^2\omega_e^2} \left[\Delta g^2 \beta_e^2 B_0^2 + \frac{\Delta A^2 I(I+3)}{3} \right] \quad (\text{II-37})$$

La vitesse de relaxation électronique longitudinale est donc proportionnelle à la vitesse de réorientation du complexe ; en fait, c'est la constante de proportionnalité Q qui est l'un des

paramètres ajustables du programme et non T_{1e} . Une valeur initiale de Q peut alors être calculée si l'on connaît les composantes principales des tenseurs g et A , lesquelles sont déterminées par RPE.

II.2.4.6. Procédure d'ajustement.

Rappelons que nous disposons maintenant d'une série de valeurs expérimentales des $\Delta\omega_r$ et T_{2r}^{-1} pour différentes températures et d'un jeu initial de paramètres ajustables : A , τ_M^0 et E_M , Q , τ_R^0 et E_R , ainsi que $\Delta\omega_M$, T_{iM}^{-1} (avec $i = 1$ ou 2) pour un noyau dans un site lié.

La procédure utilisée pour l'ajustement est une procédure des moindres carrés. Dans un premier temps, les valeurs approchées sont entrées ; le programme calcule, à l'aide des différentes équations vues précédemment, les valeurs théoriques des $\Delta\omega_r$ et T_{2r}^{-1} et les différents paramètres. Ensuite l'ajustement se poursuit de façon à ce que la somme des résidus c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre valeurs théoriques et expérimentales de $\Delta\omega_r$ et T_{2r}^{-1} soit minimale. Il est possible de maintenir constants au cours de la procédure, un certain nombre des paramètres.

II.3. Résultats expérimentaux.

Pour les trois systèmes paramagnétiques que nous nous proposons d'étudier, les différents paramètres RMN, temps de relaxation et déplacements chimiques, ont été mesurés dans les conditions suivantes :

- les différentes espèces sont en solution dans l'eau lourde ;
- la concentration en ligand est de $0,33 \text{ mol.l}^{-1}$ pour l'histamine et l'histidine, et de $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ dans le cas de la glycyllhistamine ;
- le cation paramagnétique est ajouté sous forme de sel $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_6$; sa concentration varie de 0 à $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$;
- pour les solutions d'histamine et de glycyllhistamine, pD est ajusté à $10,6$ et $9,7$ respectivement, cela à l'aide de NaOD. En ce qui concerne l'histidine, quatre solutions, de pD = $12,3$, $10,5$, $9,1$ et $7,5$ ont été étudiées ;

Pour la thèse de Delphine CHAMPMARTIN,

Il n'y a pas de Page 135.

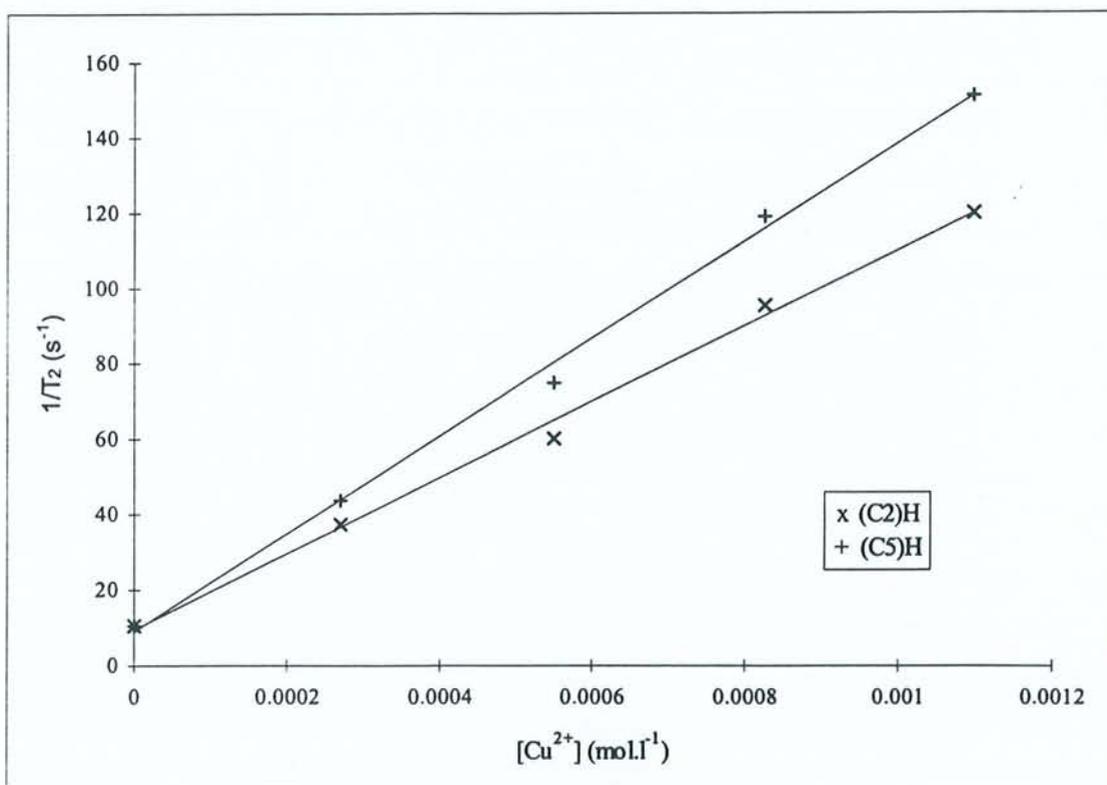


figure II.2 : exemple de courbe $1/T_2 = f([Cu^{2+}])$, système cuivre-histamine, protons du cycle imidazole 329 K.

Les valeurs des vitesses de relaxation réduites sont rassemblées en annexe.

II.3.2. Mesure des déplacements chimiques ; calcul des déplacements de contact réduits.

Pour effectuer ces mesures, nous avons utilisé une référence chimiquement inerte, le dioxane, par rapport auquel tous les déplacements chimiques ont été déterminés.

Le déplacement chimique de contact apparent est donné par la relation suivante : $\Delta\omega = \omega - \omega_L$, où ω est mesuré sur les solutions contenant le cation paramagnétique et ω_L sur celles ne contenant que le ligand seul.

Comme pour les vitesses de relaxation, le déplacement de contact réduit $\Delta\omega_r$ est déduit de la pente des droites $\Delta\omega = f(P_M)$. Puis $\Delta\omega_r$ et $\Delta\omega_M$ sont reliés entre eux par la relation (II-22).

Les valeurs expérimentales de $\Delta\omega$ et celles calculées de $\Delta\omega_r$ sont rassemblées en annexe.

II.4. Discussions.

II.4.1. Système Cuivre - Histamine.

Dans les conditions où nous nous sommes placés pour l'étude de ce système ($pD = 10,6$, $[Histamine] = 0,33 M$, $[Cu^{2+}]$ variant de 0 à $1,1 \cdot 10^{-3} M$) nous ne sommes en présence que d'un seul complexe, à savoir CuL_2 : l'ion cuivrique est donc complexé par deux molécules d'histamine. Par des études antérieures de potentiométrie ⁽¹⁰⁷⁾, il a en effet été déterminé quelles étaient les différentes espèces présentes en solution selon le pH ainsi que les diverses constantes d'acidité et de complexation correspondantes. Peuvent alors être établies à partir de celles-ci et à l'aide d'un programme informatique (programme PSEQUAD écrit en FORTRAN ⁽¹⁰⁸⁾), les courbes de répartition des espèces en fonction du pH, dans des conditions de concentration données (voir figure II.3).

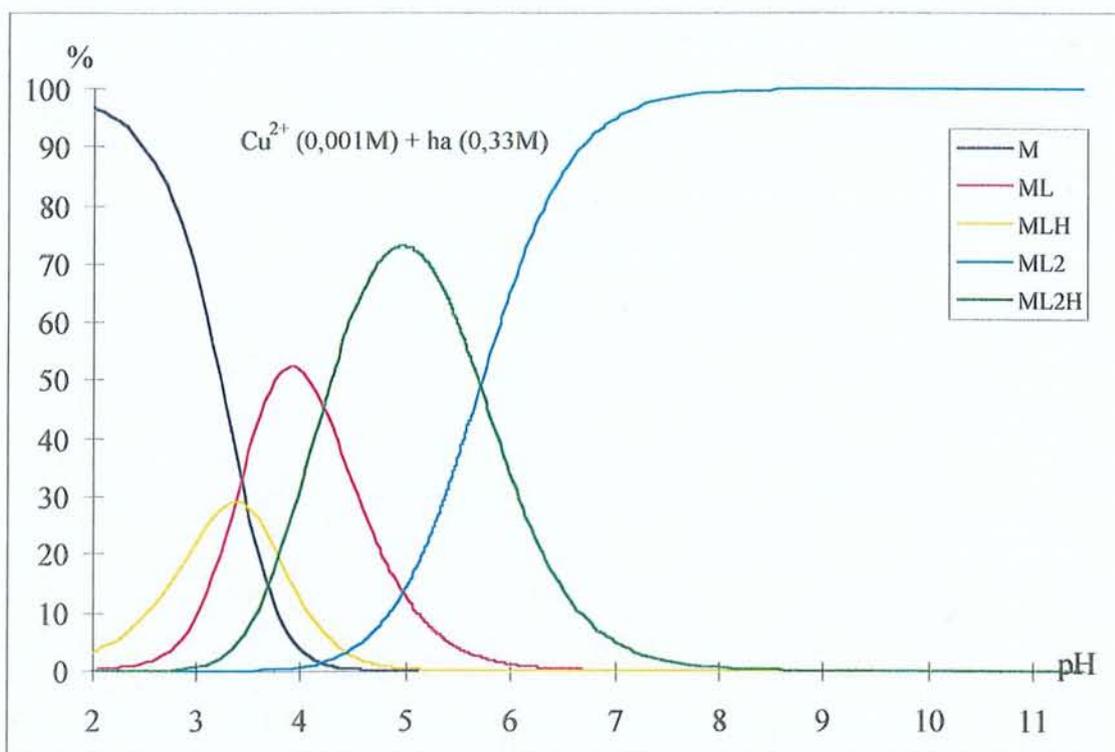
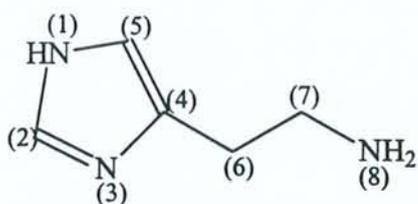


figure II.3 : système cuivre-histamine ; courbes simulées de répartition des espèces en fonction du pH, d'après les données de Martell et Smith ⁽¹⁰⁷⁾



Histamine

Si on regarde de plus près les valeurs expérimentales des temps de relaxation longitudinale, déplacements chimiques et largeurs de raie apparents (cf. annexe), on constate que :

- les T_1 des protons portés par les C_2 et C_7 sont les plus influencés par la coordination au cuivre : quand cette dernière augmente, T_1 diminue fortement ;
- les T_1 des atomes de carbone C_2 , C_4 et C_7 sont les plus marqués suite à la présence de l'ion paramagnétique en solution ;
- les déplacements chimiques et largeurs de raie des protons portés par le carbone C_7 ne sont plus décelables dès l'ajout de cuivre dans le système, les signaux correspondants étant tout de suite très élargis.

Ces différentes constatations nous amènent à dire que dans le complexe CuL_2 les deux molécules d'histamine sont liées au cuivre par leurs atomes d'azote N_3 et N_8 : ce sont ces atomes qui sont directement voisins des atomes de carbone ou d'hydrogène les plus perturbés par la présence de cuivre. Il y a, suite à cette complexation, formation de deux cycles stables à six atomes.

Procédure d'ajustement.

Les déplacements chimiques et largeurs de raie des protons de la molécule ont été mesurés à huit températures différentes.

Comme il a été indiqué dans l'un des paragraphes précédents (II.2.4) nous avons, à partir des vitesses de relaxation transversale et des déplacements chimiques réduits, ainsi que d'un jeu de valeurs initiales de τ_M , τ_R , Q et A, ajusté au mieux toutes ces données.

Remarque : il est difficile d'exploiter les signaux RMN des CH_2 car les multiplets sont très vite élargis, dès l'ajout de cuivre en faible quantité. On s'en est donc tenu aux protons portés par les carbones du cycle imidazole.

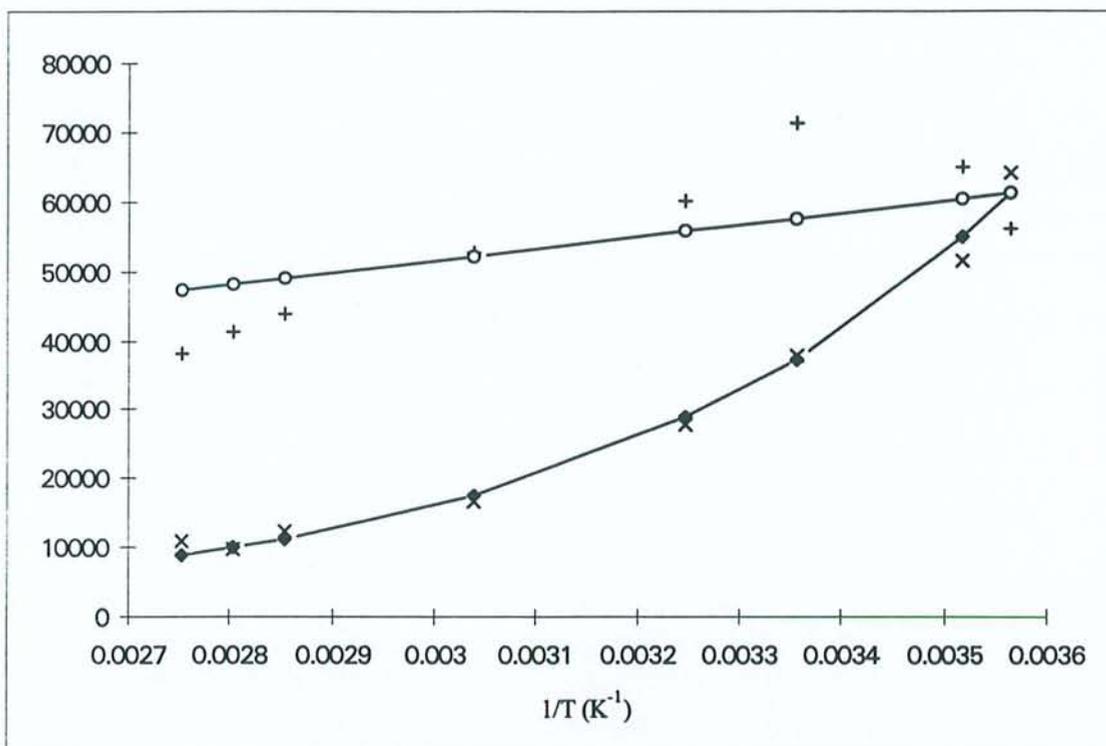


figure II.4 : système cuivre-histamine ; variations de $1/T_{2r}$ et $\Delta\omega$, en fonction de $1/T$ pour le $(\text{C}_2)\text{H}$ (x : $1/T_{2r}$ expérimentaux ; -♦- : $1/T_{2r}$ ajustés ; + : $\Delta\omega$, expérimentaux ; -o- : $\Delta\omega$, ajustés)

En regardant sur les figures II.4 et II.5 l'évolution des déplacements chimiques réduits en fonction de l'inverse de la température (points repérés par des +), nous avons pensé dans un premier temps qu'aux plus basses températures, l'échange moléculaire était moyennement rapide ou tout au moins suffisamment lent pour que l'on note une décroissance de la courbe ; en fait ce n'est pas le cas, l'échange moléculaire est rapide sur la totalité de la gamme de température, les huit points présentant une certaine dispersion.

Pour la thèse de Delphine CHAMPMARTIN,

Il n'y a pas de Page 140.

Les valeurs initiales de τ_R^0 et E_R ont été déterminées selon une méthode couramment employée, notamment il y a quelques années par Valensin et al. ⁽¹¹⁰⁾. Leur étude portait sur la structure et la cinétique du complexe $\text{Cu}(\text{His})_2$ en solution, où His = histidine (nous y reviendrons dans le paragraphe II.4.3). En considérant que la relaxation longitudinale des noyaux de carbone des ligands est purement dipolaire, et connaissant la distance du cuivre à l'un des carbones de la molécule, ils ont calculé la valeur du temps de corrélation τ_R . La distance qu'ils ont utilisée provient d'une étude cristallographique du complexe $\text{Cu}(\text{II})\text{-(L-His)}_2$; il s'agit de la distance Cu-C₇ trouvée égale à 3,13 Å.

Si nous utilisons maintenant cette même distance ainsi que nos valeurs de $T_1(^{13}\text{C})$, il est donc possible, nous servant des équations (II-31) et (II-32), de calculer τ_R . Puisque nous avons mesuré les T_1 à deux températures, 308 et 333 K, on peut alors en déduire les paramètres d'Arrhénius τ_R^0 et E_R .

On obtient : $\tau_R = 9,01 \cdot 10^{-11}$ s et $5,5 \cdot 10^{-11}$ s à 308 K et 333 K, ce qui conduit à $\tau_R^0 = 1,35 \cdot 10^{-13}$ s et $E_R = 16,6$ kJ.mol⁻¹.

Il n'est pas possible de déterminer une valeur initiale de τ_M puisque l'échange est rapide sur tous les points réalisés. Nous pouvons simplement en donner une valeur approchée, de l'ordre de 10⁻⁸ s.

Lors de l'ajustement des paramètres du (C₅)H, les grandeurs E_M et E_R ont été initialement prises égales à celles obtenues pour l'autre proton.

L'ajustement des paramètres cinétiques et dynamiques ensemble nous donne des constantes de couplage hyperfin cohérentes pour les deux noyaux, mais les conditions d'échange rapide dans lesquelles nous nous trouvons font que nous avons peu de précision sur les paramètres cinétiques, et que leur valeur n'est obtenue que par blocage des paramètres dynamiques.

Fort des valeurs du temps de réorientation, nous avons bloqué dans un premier temps celles-ci, pour accéder aux informations de cinétique. Puis nous avons agi sur les paramètres dynamiques séparément.

Les paramètres rendus par la procédure d'ajustement sont résumés dans le tableau II.1.

	(C ₂)H	(C ₂)H
E _R (kJ.mol ⁻¹)	16,6	16,3
τ _R ⁰ (s)	1,45.10 ⁻¹³	1,45.10 ⁻¹³
E _M (kJ.mol ⁻¹)	21,7	21,6
τ _M ⁰ (s)	1,68.10 ⁻¹²	1,66.10 ⁻¹²
Q	6,9.10 ⁻³	6,9.10 ⁻³
A (Hz)	7,6.10 ⁵	9,2.10 ⁵

tableau II.1 : système cuivre-histamine, résultats de la procédure d'ajustement pour les protons imidazoles.

On fera une moyenne des τ_R et τ_M obtenus pour chacun des protons. Le temps de corrélation de réorientation es trouvé égal à τ_R (308 K) = $9,1.10^{-11}$ s, valeur en parfait accord avec les résultats obtenus des T_1 . En ce qui concerne le temps τ_M caractérisant la vitesse d'échange, la valeur à 308 K, de l'ordre de $7,9.10^{-9}$ s.

La valeur de τ_R est plus grande que celle déterminée pour le complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ($\tau_R = 2.10^{-11}$ s) ⁽⁸⁰⁾, ce qui s'explique par une différence de taille du complexe. Par contre, elle est voisine de celle du complexe $\text{Cu}(\text{Pro})_2$ (où Pro = proline) ($\tau_R = 1,15.10^{-10}$ s) ⁽¹¹¹⁾. Ce dernier système est proche de celui que nous étudions, la complexation dans $\text{Cu}(\text{Pro})_2$ se faisant via un atome d'oxygène carboxylique et l'azote peptidique de chacune des molécules de ligand.

Pour ce qui est du temps τ_M caractérisant l'échange moléculaire dans $\text{Cu}(\text{histamine})_2$, il est fort probable que la valeur rendue par la procédure d'ajustement soit très imprécise. Toutefois, l'ordre de grandeur 10^{-8} correspond bien à un échange rapide. Comme il a déjà été

dit, les équations intervenant dans la procédure sont peu sensibles à τ_M du fait de la vitesse d'échange rapide.

La valeur de A calculée pour $(C_2)H$ (0,76 MHz) est proche de celle du complexe $Cu(His)_2$ ⁽¹¹²⁾ (où His = histidine) (A = 0,57 MHz), présentant quatre atomes d'azote dans le plan de coordination du cuivre. Pour le proton $(C_5)H$, A est trouvée plus importante (0,92 MHz) : cela provient du fait que le cycle imidazole est un système conjugué et que la densité de spin électronique peut alors être relayée par délocalisation jusqu'au $(C_5)H$. Une telle constatation a déjà été faite, notamment pour le système cuivre-histidine ⁽¹¹²⁾ ($A[(C_5)H]=0,68$ MHz).

La délocalisation serait sensiblement identique pour les complexes du cuivre (II) liés à 4 azotes dans le cas de l'histamine et de l'histidine.

La connaissance de la valeur de A pour chacun des protons imidazoles est importante pour contrôler la validité de l'une des hypothèses faite au cours du traitement des données. Les équations de Solomon-Bloembergen ont été établies en considérant que le spin des électrons célibataires, considéré comme ponctuel, était centré sur le cation métallique.

Il est possible que le spin électronique puisse se trouver centré sur les ligands. Alors, dans ce cas, la contribution dipolaire à la relaxation longitudinale des noyaux de carbone-13 peut devenir très importante au regard de celle que l'on a dans le cas où le spin électronique est centré sur le cation métallique ⁽¹¹³⁾. Des calculs théoriques concernant la délocalisation électronique sur les orbitales des ligands ont amené Doddrell et al ⁽¹¹³⁾ à considérer le rapport des $T_1(^{13}C)$: celui-ci devant être égal au rapport du carré des constantes de couplage hyperfin A des protons liés aux carbones considérés dans ce cas.

Si on effectue le calcul pour notre système on a :

$$\frac{(1/T_{1M})_{(C2)H}}{(1/T_{1M})_{(C5)H}} = \frac{735}{173} = 4,2 \quad \text{et} \quad \frac{A_{(C2)H}^2}{A_{(C5)H}^2} = 0,7$$

On peut voir qu'il y a une nette différence entre ces deux rapports : cela veut dire que la délocalisation du spin électronique n'influe pas de façon significative sur la relaxation

dipolaire longitudinale, et que le traitement utilisant les équations de Solomon-Bloembergen peut être utilisé.

Structure.

A partir de la valeur de τ_R trouvée au cours de l'ajustement, il est possible de calculer les distances du cation métallique aux différents atomes de la molécule.

On utilise pour cela les valeurs des temps de relaxation longitudinale des atomes de carbone que nous avons mesurés à 308 K, ainsi que la valeur de τ_R déterminée à la même température ($\tau_R = 9,1 \cdot 10^{-11}$ s à 308 K).

Les tableaux II.2 et II.3 suivants regroupent les résultats .

Il faut savoir qu'il y a une certaine imprécision sur le temps de relaxation T_1 mesuré pour C_6 , ce carbone étant en effet le moins perturbé par la présence de l'ion paramagnétique. La précision des distances obtenues par la méthode utilisée ici doit tenir compte des incertitudes sur les T_{1r}^{-1} des carbones les plus éloignés, ainsi que de celle sur le temps de réorientation τ_R du complexe, lequel a été obtenu par ajustement de T_{2r}^{-1} . On n'obtiendra alors qu'une structure approchée pour le complexe.

	$1/T_{1r} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	distance au cuivre (Å)
C_2	735	2,88
C_5	173	3,66
C_4	485	3,09
C_7	449	3,13
C_6	116	3,92

tableau II.2 : système cuivre-histamine, vitesses de relaxation longitudinale à 308 K et distances au cuivre pour les atomes de carbone de la molécule.

Pour la thèse de Delphine CHAMPMARTIN,

Il n'y a pas de Page 145.

Les atomes en question sont dans notre cas des atomes de carbone, pour lesquels on a mesuré le temps de relaxation longitudinale. Soit $(C_\alpha, C_\beta, C_\gamma, C_\delta)$ la base considérée. A partir de cette base, on construit trois couples d'atomes, par exemple (C_α, C_β) , (C_β, C_γ) et (C_γ, C_δ) . On définit pour chacun d'eux les rapports suivants :

$$\lambda_{\alpha\beta} = \left(\frac{r_\beta}{r_\alpha} \right) ; \lambda_{\beta\gamma} = \left(\frac{r_\gamma}{r_\beta} \right) ; \lambda_{\gamma\delta} = \left(\frac{r_\delta}{r_\gamma} \right)$$

Le programme permet de localiser par triangulation le cation paramagnétique sur une sphère $S_{\alpha\beta}$ dont le diamètre $M_\alpha M_\beta$ et le vecteur internucléaire $C_\alpha C_\beta$ sont dans un rapport $\lambda_{\alpha\beta}$. Même chose pour les deux autres couples. La position du cation est alors à l'intersection des trois sphères $S_{\alpha\beta}$, $S_{\beta\gamma}$ et $S_{\gamma\delta}$. Deux positions restent encore possibles, symétriques par rapport au plan passant par le centre des trois sphères ; cependant, l'une d'elle est à écarter pour des raisons de trop grande proximité ou au contraire de trop grand éloignement avec l'ion paramagnétique.

Une fois le cation paramagnétique fixé, les positions des autres atomes sont déterminées en utilisant la même méthode.

La base de quatre atomes choisie se compose des trois carbones du cycle imidazole et du C_7 . Nous avons utilisé pour positionner les atomes de cette base, leurs coordonnées calculées d'après les données cristallographiques ^(115,116,117).

La distance Cu- C_6 a été calculée à partir des coordonnées du cuivre (précédemment déterminées) et des coordonnées du carbone C_6 , tirées des études cristallographiques.

Les distances données par le programme ne sont pas trop éloignées de celles que l'on a précédemment calculées (tableau II.2). Ces valeurs confirment la coordination du cuivre par l'azote amino terminal et l'azote N_3 de l'imidazole.

Les différences avec les distances déduites de la structure cristalline proviennent des imprécisions sur les mesures de T_1 , notamment pour les carbones C_5 et C_6 qui sont les moins perturbés (erreur d'environ 6% sur T_1 , qui représente 2% sur les rapports de distance).

Si on calcule τ_R à partir de la distance Cu- C_2 (2,92 Å), on obtient une valeur de $9,9 \cdot 10^{-11}$ s compatible avec celle de $9,1 \cdot 10^{-11}$ s trouvée lors de l'ajustement. A partir de ce temps de réorientation moléculaire, les distances Cu-H(C_2) et Cu-H(C_5) sont respectivement 3,76 et 5,08 Å.

	Distance au cuivre (Å)				
	errsphere	cristallo Cu(Ha) ₂ (BF ₄) ₂ ⁽¹¹⁵⁾	cristallo Cu(Ha) ₂ (ClO ₄) ₂ ⁽¹¹⁵⁾	cristallo Cu(His) ₂ ⁽¹¹⁶⁾	cristallo Ni(His) ₂ ⁽¹¹⁷⁾
C ₂	2,92	2,99	3,02	2,94	3,06
C ₅	3,71	4,15	4,17	4,20	4,27
C ₄	3,12	3,03	3,04	3,20	3,13
C ₇	3,16	3,10	3,13	2,94	2,84
C ₆	3,50	3,36	3,36	3,53	3,49

tableau II.4 : système cuivre-histamine ; distances cuivre-carbone calculées par le programme errsphere et d'après les données cristallographiques.

La structure proposée pour le complexe Cu(histamine)₂ en solution est présentée à la figure II.6.

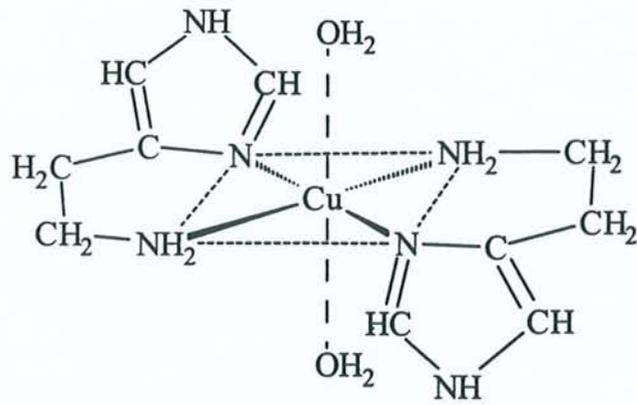


figure II.6 : structure du complexe cuivre(histamine)₂

II.4.2. Système cuivre-glycylhistamine.

La synthèse de pseudo-peptides, tels que la glycylhistamine, a été reprise au laboratoire et améliorée de façon à être généralisée⁽¹¹⁸⁾. Nous avons synthétisé la glycylhistamine à partir de la Boc-glycine et du dichlorhydrate d'histamine, selon la méthode décrite dans une publication antérieure du laboratoire (voir annexe).

De précédentes études⁽¹¹⁹⁾ ont apporté de précieuses informations sur le système constitué du cation paramagnétique Cu(II) et de la glycylhistamine.

Une étude potentiométrique a permis d'établir pour ce système les courbes de répartition des espèces en fonction du pH. Ces courbes sont présentées à la figure II.7.

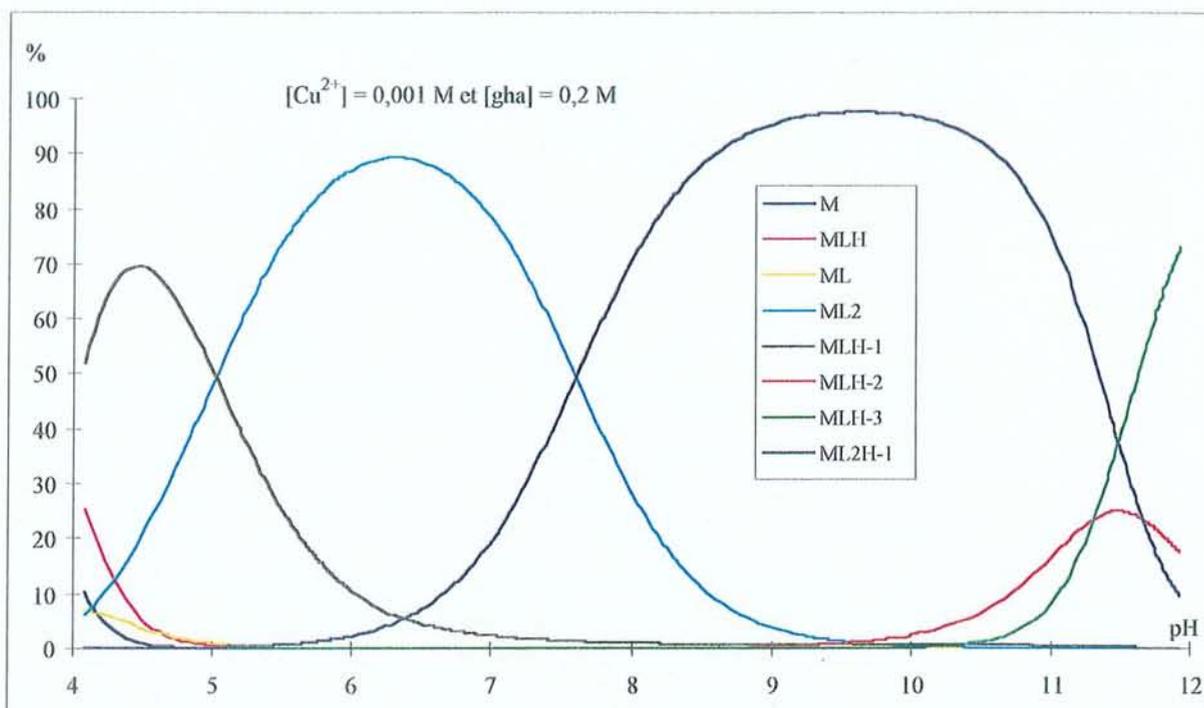


figure II.7 : système cuivre-glycylhistamine ; courbes simulées de répartition des espèces en fonction du pH, à partir des données de la référence⁽¹¹⁷⁾.

Dans les conditions où nous nous sommes placés pour construire ces courbes (en présence d'un excès de ligand), on peut voir, sur la figure II.7, qu'entre pH = 6 et pH = 10, on a en majorité en solution les espèces CuL_2 et CuL_2H_{-1} .

Une étude précédente du système cuivre-glycylhistamine par RPE et spectrométrie UV a néanmoins apporté les résultats suivants ⁽¹¹⁹⁾ :

- les grandeurs isotropes valent $g_0 = 2,110$ et $A_0 = 83$ Gauss (pour CuL_2) et $g_0 = 2,103$ et $A_0 = 82$ Gauss (pour $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$) ;

- pour les complexes CuL_2 et $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$, la longueur d'onde maximale de la bande d'absorption d-d vaut 563 nm et 568 nm respectivement, alors que le coefficient d'absorption molaire ϵ vaut 68 et 70.

Les valeurs de ces différents paramètres sont en faveur d'un complexe comportant quatre atomes d'azote dans le plan de coordination du cuivre.

L'étude potentiométrique du système cuivre-glycylhistamine sur toute la gamme de pH⁽¹¹⁹⁾ a permis la détermination des constantes d'acidité et de complexation des différentes espèces en solution.

Plus particulièrement, en ce qui concerne la déprotonation du complexe CuL_2 , pour l'équilibre suivant : $\text{CuL}_2 \rightleftharpoons \text{CuL}_2\text{H}_{-1} + \text{H}$, il est possible de calculer $\text{pK}_{\text{CuL}_2\text{H}_{-1}}^{\text{CuL}_2}$; on a $\text{pK}_{\text{CuL}_2\text{H}_{-1}}^{\text{CuL}_2} = \log \beta_{120} - \log \beta_{12-1} = 14,5 - 6,9 = 7,6$. Cette valeur est proche de celle obtenue dans le cas d'une déprotonation d'un groupe amino d'un ligand libre : cela suggère qu'il existe dans CuL_2 un groupe amino protoné, qui ne participe donc pas à la coordination, et que celui-ci, après déprotonation dans $\text{CuL}_2\text{H}_{-1}$, reste encore non coordonné.

En considérant que dans l'espèce CuL_2 , l'une des molécules de ligand est protonée, alors que la seconde est déprotonée, on peut écrire ce complexe de la façon suivante : $\text{CuL}_2 = \text{Cu}(\text{LH})(\text{LH}_{-1})$. L'équilibre de formation pour cette espèce est :



La constante de cet équilibre vaut :

$$\log K_{\text{CuL}_2}^{\text{CuLH}_{-1},\text{LH}} = \log \beta_{120} - \log \beta_{11-1} - \log \beta_{011} = 2,47$$

La valeur de cette constante est à rapprocher de celle de la réaction suivante :



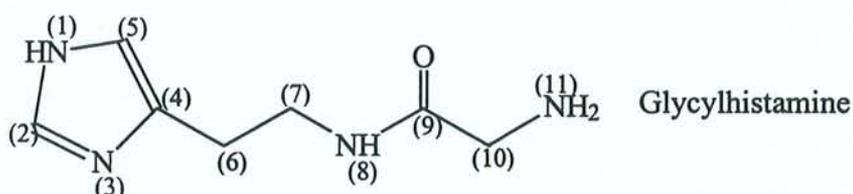
avec A = Boc-carcinine, dont on sait que c'est une molécule de ligand monodentate, liant le cuivre par un atome d'azote imidazole, N₁ probablement (l'azote amino ne peut lier le cuivre car il est protégé par le groupement Boc).

Nous avons choisi d'étudier le système cuivre-glycylhistamine dans les conditions suivantes : pD = 9,6, [glycylhistamine] = 0,2 M, [Cu²⁺] variant de 0 à 1,1.10⁻³ M.

Au vu des courbes de répartition des espèces de la figure II.7, simulées à partir des données de Gajda et al. ⁽¹¹⁾ nous ne sommes alors en présence que d'un seul type de complexe, CuL₂(H₁). Comme dans le cas de l'histamine, le cuivre s'entoure de deux molécules de ligand, et l'une d'elles présente une déprotonation supplémentaire ou l'une des molécules d'eau de son entourage s'est déprotonée.

La molécule de glycylhistamine possède cinq atomes susceptibles de complexer un cation métallique :

- ses deux atomes d'azote imidazoles N₁ et N₃ ;
- l'azote amidique N₈ ;
- l'azote amino terminal N₁₁ ;
- l'oxygène de la fonction carbonyle.



Si on regarde les valeurs expérimentales des T_1 (voir annexe), des déplacements chimiques et largeurs de raies (^1H), on remarque que :

- les T_1 (^1H) des $(\text{C}_2)\text{H}$ et $(\text{C}_5)\text{H}$ sont affectés sensiblement de la même manière par la présence de cuivre ; les vitesses de relaxation réduites des protons $(\text{C}_2)\text{H}$ et $(\text{C}_5)\text{H}$ sont de 1638 et 1777 s^{-1} respectivement, alors que dans le système cuivre-histamine elles avaient pour valeur 2387 et 421 s^{-1} respectivement.

- le signal correspondant aux $(\text{C}_{10})\text{H}$ n'est plus décelable dès l'ajout de cuivre ; il n'a donc pas été possible de mesurer les T_1 de ces protons.

- même remarque en ce qui concerne les déplacements chimiques et les largeurs de raie des $(\text{C}_2)\text{H}$ et $(\text{C}_5)\text{H}$; comme il vient d'être dit, pour ce qui est des $(\text{C}_{10})\text{H}$, les déplacements et largeurs ne sont plus possibles à relever sur les spectres dès que l'on ajoute de très faibles quantités de cuivre dans le système, ils sont, suite à la présence du cation paramagnétique, trop élargis.

D'après ces constatations, dans le système cuivre-glycylhistamine, comme les protons imidazoles sont tous deux affectés, on peut penser que l'une des molécules de glycylhistamine engage dans la complexation son azote N_1 alors que l'autre molécule engage son azote N_3 . On peut également dire que l'azote amino N_{11} de l'un des ligands participe à la coordination. Cela signifie donc que le mode de coordination est modifié par rapport au système cuivre-histamine.

De plus, le rapport des temps de relaxation longitudinale des $(\text{C}_2)\text{H}$ et $(\text{C}_5)\text{H}$ a évolué :

$$\frac{T_1((\text{C}_2)\text{H})}{T_1((\text{C}_5)\text{H})} = 5,7$$
 pour l'histamine alors que le même rapport vaut 0,9 dans le cas de la glycylhistamine (à 308K). Cela traduit également la différence de mode de coordination du ligand au cuivre.

Ces résultats nous amènent à penser que dans le complexe $\text{CuL}_2\text{H}_{1,1}$, auquel nous avons affaire à $\text{pD} = 10,6$, l'une des molécules de ligand est complexée au cuivre de manière

tridentate par ses atomes, les N₃, N₈ et N₁₁, tandis que l'autre molécule de ligand lie de manière monodentate par son azote imidazole N₁.

La structure que nous proposons pour le système cuivre-glycylhistamine est présentée à la figure II.10. Pour plus de clarté, il n'a pas été représenté de molécules d'eau coordinant le cuivre en position axiale.

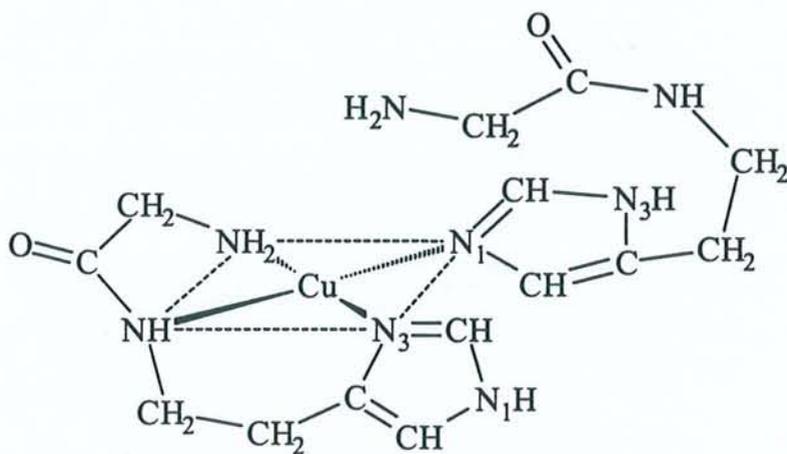


figure II.10 : structure du complexe cuivre(glycylhistamine)₂

Procédure d'ajustement pour l'obtention des paramètres cinétiques et dynamiques du système.

Les déplacements chimiques et les largeurs de raie des protons de la molécule ont été mesurés à sept températures différentes. Comme il a été vu dans le cas de l'histamine, seules ont été exploitées les données concernant les protons portés par les carbones du cycle imidazole.

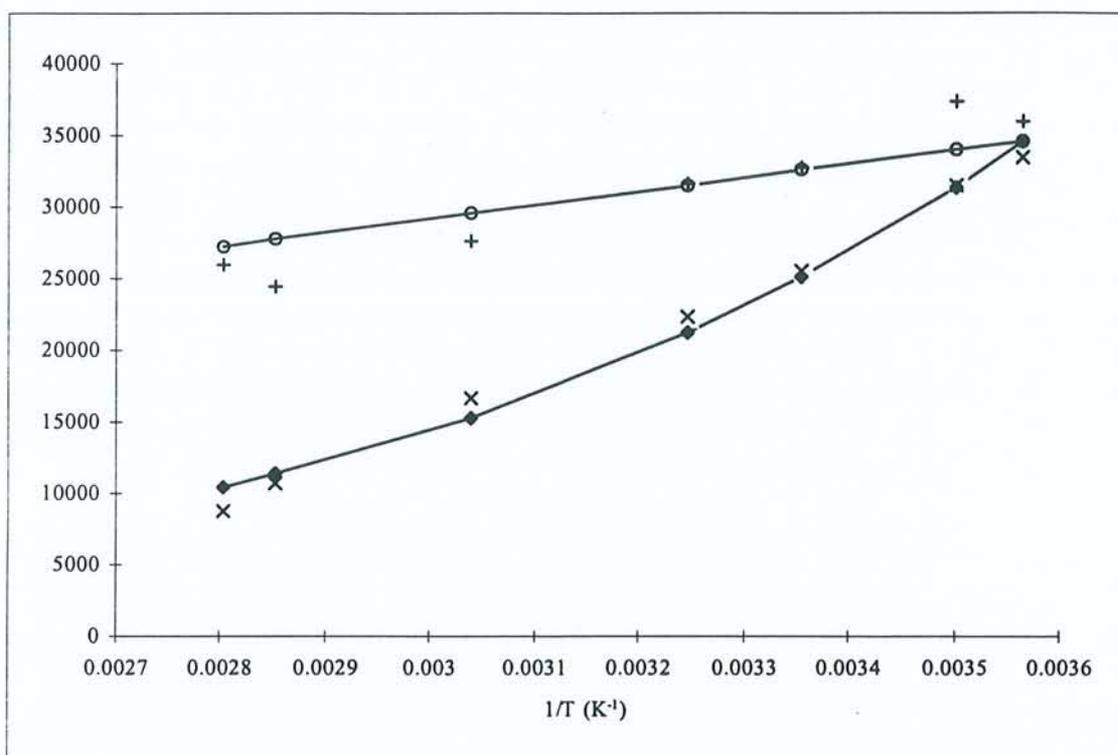


figure II.8 : système cuivre-glycylhistamine ; variations de $1/T_{2r}$ et $\Delta\omega_r$ en fonction de $1/T$ pour le $(C_2)H$ (x : $1/T_{2r}$ expérimentaux ; -♦- : $1/T_{2r}$ ajustés ; + : $\Delta\omega_r$ expérimentaux ; -o- : $\Delta\omega_r$ ajustés)

On peut remarquer que sur toute la gamme de température, l'échange moléculaire est rapide, les points $\Delta\omega_r$ présentant également ici une certaine dispersion. Nous avons donc déterminé une valeur initiale de A en utilisant tous les points $\Delta\omega_r$. On a $A_{(C_2)H} = 0,7$ MHz et $A_{(C_5)H} = 0,6$ MHz. Ces valeurs seront améliorées au cours de la procédure d'ajustement.

La valeur de la constante Q a été prise égale à celle calculée d'après les données RPE du système cuivre-histamine ⁽¹⁰⁹⁾ ($g_{\perp} = 2,048$ et $g_{\parallel} = 2,243$) ; Q ne devrait pas en effet être

Pour la thèse de Delphine CHAMPMARTIN,

Il n'y a pas de Page 155.

298 K	(C ₂)H	(C ₅)H
τ_R (s)	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
τ_M (s)	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-8}$
T_{1e} (s)	$2,3 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-8}$
τ_{el} (s)	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$
A (Hz)	$4,2 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^5$

tableau II.5 : résultats de la procédure d'ajustement pour les protons imidazole du système cuivre-glycylhistamine à 298 K.

Le temps de réorientation τ_R (valeur moyenne de $1,4 \cdot 10^{-10}$ s) est trouvé ici un peu plus grand que dans le cas du système cuivre-histamine. La molécule de glycylhistamine est en effet légèrement plus encombrante ; de plus, le mode de coordination au cuivre diffère d'un système à l'autre et, pour la glycylhistamine, le complexe formé avec Cu^{2+} doit être de taille plus importante pour justifier cette augmentation.

Pour ce qui est du temps τ_M caractérisant l'échange moléculaire, il est du même ordre que celui déterminé précédemment pour le système cuivre-histamine.

Pour compléter cette étude, des mesures de temps de relaxation longitudinale des atomes de carbone sont envisagées ; elles devraient permettre d'effectuer une détermination structurale en solution.

II.4.3.Système cuivre-histidine.

C'est un système qui a fait l'objet de nombreuses études, par des techniques très diverses. Ces études ont notamment conduit à une controverse au sujet de la structure du complexe $\text{Cu}(\text{Histidine})_2$ en solution.

Comme on peut le voir sur les courbes de répartition des espèces en fonction du pH (figure II.11), le complexe $\text{Cu}(\text{Histidine})_2$ est présent sur une large gamme de pH : de pH = 6 à 12 et plus.

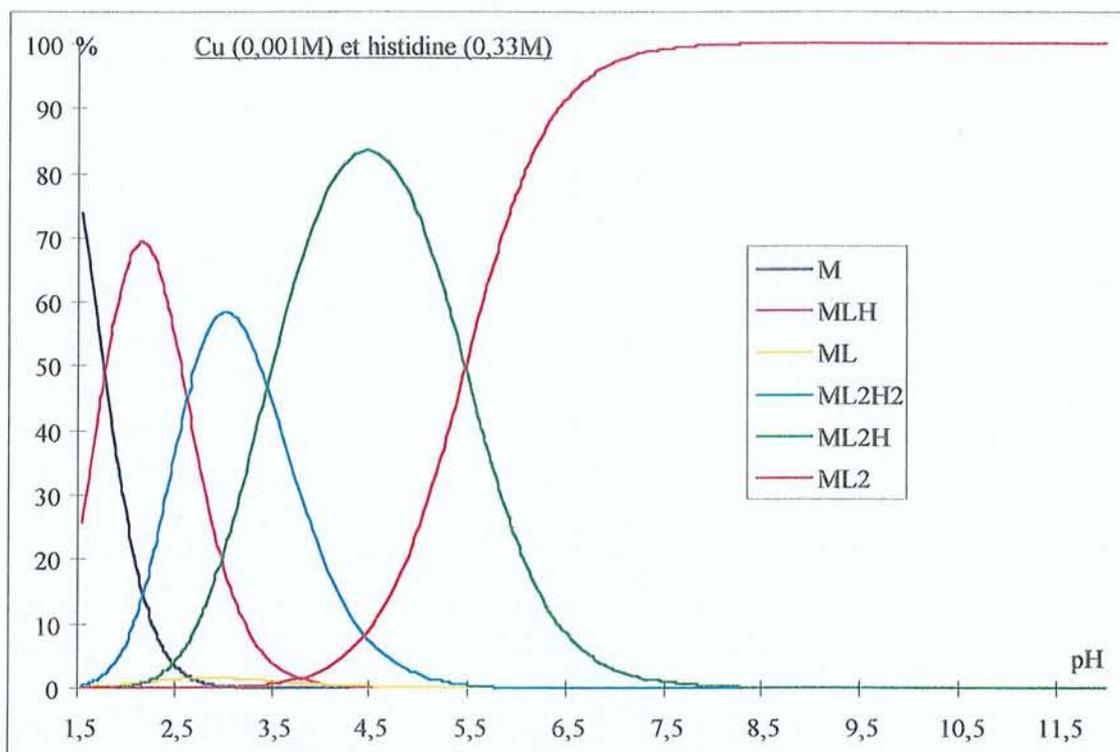
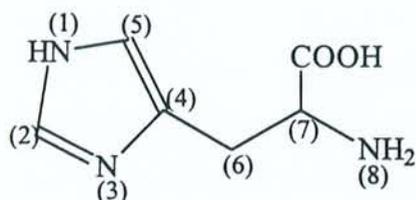


figure II.11 : système cuivre-histidine ; courbes simulées de répartition des espèces en fonction du pH, d'après les données de Kruck et Sarkar ⁽⁸⁵⁾.

Des études cristallographiques ⁽¹¹⁶⁾ et de diffusion Raman ⁽¹²⁰⁾ du complexe $\text{Cu}(\text{Hi})_2$ où Hi = histidine, ont montré que, dans le domaine de pH considéré, les deux molécules de ligand étaient liées au cuivre par leurs atomes d'azote N_3 et N_8 , selon un mode dit *histamine*.



Histidine

D'autres études, menées vers pH 7-8 par RPE, le plus souvent associées à des études spectrophotométriques ^(121,122,123), ont conduit à proposer un mélange en solution de deux complexes, de même stoechiométrie $\text{Cu}(\text{Hi})_2$, mais présentant un mode de coordination différent : pour l'un on retrouverait un complexe en mode *histamine*, ainsi qu'il a été décrit plus haut. Pour l'autre, l'une des molécules de ligand engage ses atomes N_3 et N_8 , alors que la seconde engage ses atomes N_8 et un oxygène carboxylique : on parle d'un mode de coordination *histamine-glycine*. Cette proposition a été confirmée par des études RMN du complexe $\text{Cu}(\text{Hi})_2$ ⁽¹¹⁰⁾ et de systèmes mixtes $\text{Cu}(\text{Hi})(\text{X})$ ⁽¹²⁴⁾.

Nous avons souhaité par notre étude obtenir des informations complémentaires sur ce sujet, de façon à préciser la nature du complexe en solution.

Nous avons donc travaillé dans les conditions suivantes :

- la concentration en histidine est de 0,33 M ;
- celles de cuivre varient de 0 à 10^{-3} M.

Différents cas ont été envisagés : dans un premier temps, les solutions sont à pD = 12,3 ; ensuite elles sont à pD = 10,5, puis 9,1 et enfin 7,5. Les mesures de déplacements chimiques et largeurs de raie ont été conduites à une quinzaine de températures.

L'histidine possède trois sites de complexation potentiels, les atomes capables de lier le cation métallique étant :

- l'azote N_1 ou N_3 du cycle imidazole ;
- l'azote N_8 amino ;
- un oxygène du groupe carboxylate.

On sait que le cuivre a tendance à se complexer de façon à former autour de lui une géométrie plan carrée, ce qui ne permet donc qu'à deux des sites de l'histidine de se placer dans le plan de coordination du cuivre. Le troisième site peut éventuellement entrer en position axiale et de là interagir plus faiblement.

Si on regarde les valeurs expérimentales des T_1 (^{13}C) mesurés pour la solution à $\text{pD} = 7,5$ (voir annexe), on peut remarquer que ce sont les C_2 , C_4 et C_7 les plus perturbés ; le carbone du groupe carboxylate est lui aussi affecté par la présence du cuivre, plus faiblement. C'est donc que ces atomes sont voisins des sites de complexation. On aurait d'un côté l'azote N_3 imidazole qui prendrait part à la coordination ; d'un autre côté, l'azote N_8 amino et l'oxygène carboxylique interviendraient également dans la complexation. Cela semble indiquer que nous avons affaire à un mélange de deux structures autour du pH physiologique.

Procédure d'ajustement.

Les courbes des figures II.12 à II.15 montrent comment évoluent, en fonction de l'inverse de la température, le déplacement chimique et la largeur de raie du proton $(\text{C}_\alpha)\text{H}$.

On peut tout d'abord constater que les mesures conduites sur les solutions à $\text{pD} = 12,3$ et $10,5$ conduisent aux mêmes résultats.

On peut ensuite noter des zones d'échange plus ou moins rapide entre les sites libres et liés. On remarque en effet sur la courbe $\Delta\omega_r = f(1/T)$ une croissance linéaire, puis aux basses températures, une décroissance prononcée. Il apparaît que pour les solutions de $\text{pD} = 9,1$ et $\text{pD} = 7,5$, la partie linéaire croissante s'étend sur une plage de températures plus restreinte que pour les solutions à pD plus basique. Dans ces derniers cas l'échange rapide intervient à une température relativement basse, vers 313 K .

Pour la thèse de Delphine CHAMPMARTIN,

Il n'y a pas de Page 160.

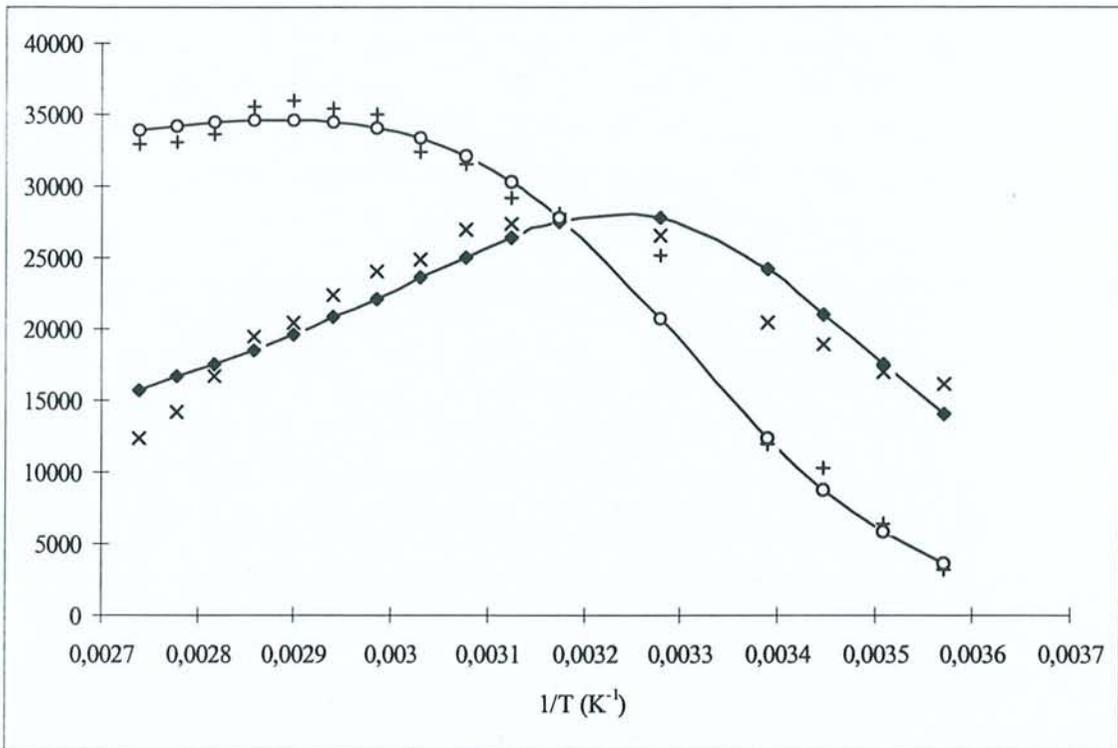


figure II.14 : système cuivre-histidine , pD = 9,1 ; variations de $1/T_{2r}$ et $\Delta\omega_r$ en fonction de $1/T$ pour le $(C_5)H$ (x : $1/T_{2r}$ expérimentaux ; -◆- : $1/T_{2r}$ ajustés ; + : $\Delta\omega_r$ expérimentaux ; -o- : $\Delta\omega_r$ ajustés)

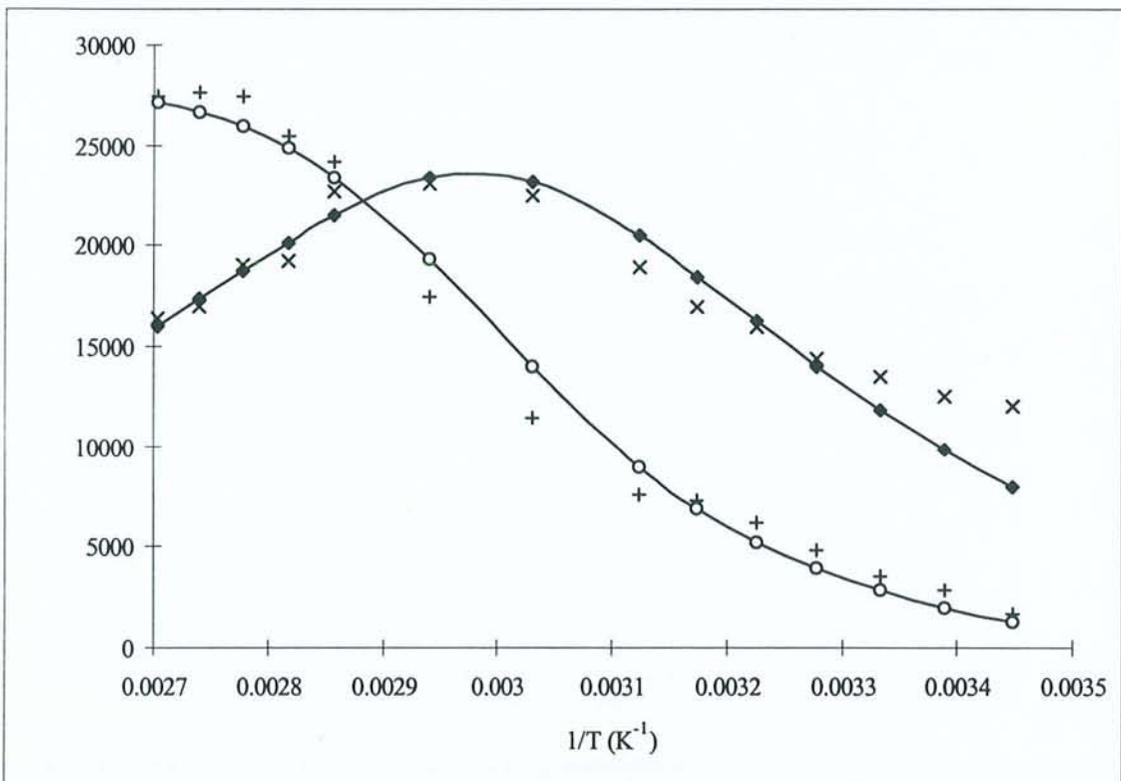


figure II.15 : système cuivre-histidine , pD = 7,5 ; variations de $1/T_{2r}$ et $\Delta\omega_r$ en fonction de $1/T$ pour le $(C_5)H$ (x : $1/T_{2r}$ expérimentaux ; -◆- : $1/T_{2r}$ ajustés ; + : $\Delta\omega_r$ expérimentaux ; -o- : $\Delta\omega_r$ ajustés)

On peut également constater un changement d'allure des courbes $1/T_{2r} = f(1/T)$. Plus pD diminue, la décroissance intervient à des températures plus élevées.

Sur toute la gamme de température, les valeurs de $\Delta\omega_r$, ainsi que celles de $1/T_{2r}$ sont d'autant plus faibles que pD est bas : nous verrons plus loin comment justifier ce fait.

Revenons aux courbes $\Delta\omega_r = f(1/T)$. Dans la zone d'échange rapide (aux températures les plus élevées), l'équation (II-12) de Bloembergen-McConnell s'applique puisque l'on a dans ce cas $\Delta\omega_r = \Delta\omega_M$. On peut alors déterminer une valeur initiale pour la constante de couplage hyperfin A du proton en question : $A_{(C5)H} = 0,71$ MHz à pD = 12,3 et 10,5 et $A_{(C5)H} = 0,56$ MHz à pD = 9,1. Ces valeurs vont être améliorées au cours de la procédure d'ajustement.

Une valeur initiale de τ_M^0 et E_M a pu être calculée à l'aide de la formule (II-25) puisque la courbe $\Delta\omega_r = f(1/T)$ présente deux zones distinctes de vitesse d'échange.

Pour ce qui est des valeurs initiales de τ_R^0 et E_R , elles sont prises proches de celles utilisées pour la détermination structurale lors de l'étude du système à pD = 10,5 par Henry ⁽¹¹²⁾.

En ce qui concerne les solutions à pD = 12,3 et 10,5, la procédure d'ajustement a été conduite en considérant que l'on n'avait affaire qu'à un seul type de complexe : on arrive à des courbes calculées en très bon accord avec les courbes expérimentales, ce qui nous laisse croire que nous n'avons effectivement, à pD basique, qu'une seule structure pour le complexe CuL_2 . Les valeurs rendues par la procédure sont rassemblées dans le tableau II.5.

On peut voir d'après les données de ce tableau, que les différents paramètres ont des valeurs similaires pour les deux systèmes à pD = 12,3 et 10,5.

Le temps de réorientation τ_R est à peu près identique à celui rencontré dans le système cuivre-histamine : dans ces deux systèmes en effet, nous avons en solution un complexe de type CuL_2 dans lequel chacune des deux molécules de ligand est liée au cation métallique selon le même mode. Si l'on compare maintenant la valeur du temps de réorientation dans les systèmes cuivre-histidine et cuivre-glycylhistamine, on en arrive aux mêmes déductions que

lorsque l'on a comparé les systèmes cuivre-histamine et cuivre-glycylhistamine, à savoir que ce dernier système, qui est plus volumineux et dont le mode de coordination est différent, se réoriente moins rapidement.

Si l'on regarde à présent τ_M , on note alors que si on avait une vitesse d'échange assez grande dans le cas de l'histamine, une vitesse plus lente est observée lorsque le ligand est l'histidine. Ceci est probablement dû à la présence du groupe carboxylate, lequel peut lier le cuivre en position axiale, ainsi que l'ont suggéré Henry et al ⁽¹¹²⁾.

La valeur de 0,68 MHz trouvée à pD = 10,5 (et celle de 0,69 MHz pour pD = 12,3), est relativement élevée ; elle caractérise la présence de deux noyaux imidazole et de deux azotes amino dans le plan de coordination du cuivre. En effet, cette valeur de A est proche de celle que l'on a trouvé dans le cas du système cuivre-histamine. Il semblerait donc que la délocalisation se passe de la même manière pour le système cuivre-histidine à pD \geq 10,5.

Dans le cas où les solutions sont à pD = 9,1 et pD = 7,5 , nous nous sommes aperçus que la procédure d'ajustement conduit à un meilleur résultat si on considère que l'on a affaire à **un mélange de deux complexes**.

Ces deux espèces ont une forme générale CuL_2 mais, comme il a été décrit plus haut, on a dans un cas un complexe en mode histamine, et dans l'autre cas un complexe en mode histamine-glycine.

Nous avons volontairement exclu un mélange mettant en jeu des complexes liant en mode glycine (les deux molécules de ligand complexant le cuivre par leur azote amino et l'oxygène du groupe carboxylate), parce que ceux-ci sont moins stables que les complexes précédemment décrits.

	pD = 10,5	pD = 12,3
E_R (kJ.mol ⁻¹)	18,1	19,4
τ_R^0 (s)	$5,64 \cdot 10^{-14}$	$3,55 \cdot 10^{-14}$
E_M (kJ.mol ⁻¹)	41,3	42,2
τ_M^0 (s)	$9,4 \cdot 10^{-14}$	$6,91 \cdot 10^{-14}$
Q	$7,88 \cdot 10^{-3}$	$7,94 \cdot 10^{-3}$
A	$6,80 \cdot 10^5$	$6,87 \cdot 10^5$

tableau II.5 : système cuivre-histidine, pD = 10,5 et 12,3 : résultats de la procédure d'ajustement pour le proton (C₅)H imidazole à 300 K

La procédure d'ajustement fait alors intervenir un paramètre x : il représente la fraction de noyau imidazole lié au cuivre (on se rappellera que l'on s'intéresse au proton (C₅)H). Dans les cas précédemment étudiés de l'histamine et de la glycyllhistamine, ce paramètre x était fixé à 1. Il est possible de l'inclure parmi les grandeurs ajustables de la procédure.

Vont alors être utilisées les équations suivantes⁽¹²⁵⁾ :

$$\frac{1}{T_{2r}} = \frac{1}{\tau_M} \left(x \frac{1/T_{2M1} (1/T_{2M1} + 1/\tau_M) + \Delta\omega_{M1}^2}{(1/T_{2M1} + 1/\tau_M)^2 + \Delta\omega_{M1}^2} + (1-x) \frac{1/T_{2M2} (1/T_{2M2} + 1/\tau_M) + \Delta\omega_{M2}^2}{(1/T_{2M2} + 1/\tau_M)^2 + \Delta\omega_{M2}^2} \right) \quad (\text{II-38})$$

$$\Delta\omega_r = \frac{x\Delta\omega_{M1}}{(\tau_M/T_{2M1} + 1)^2 + \tau_M^2 \Delta\omega_{M1}^2} + \frac{(1-x)\Delta\omega_{M2}}{(\tau_M/T_{2M2} + 1)^2 + \tau_M^2 \Delta\omega_{M2}^2} \quad (\text{II-39})$$

Les paramètres indicés 1 se rapportent au complexe en mode histamine et ceux indicés 2 au complexe en mode histamine-glycine.

Le déplacement de contact global est la moyenne des déplacements de contact de chaque type de complexe : $\overline{\Delta\omega_M} = x\Delta\omega_{M1} + (1-x)\Delta\omega_{M2}$.

Les courbes $\Delta\omega_R$ et $1/T_{2R}$ sont ajustées selon la procédure déjà mise en œuvre, mais dans laquelle figurent à présent deux valeurs de A, ainsi que x.

Pour les deux complexes, le temps τ_M caractérisant l'échange moléculaire est supposé identique.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau II.6.

La valeur de A_2 devrait être très faible, puisque dans le type de complexe auquel cette constante se rapporte, le cycle imidazole ne participe pas à la coordination dans le plan équatorial ; il se trouve de ce fait loin du cation métallique et ne subit que très peu son influence. On peut expliquer la valeur de 0,17 MHz par le fait que l'azote N_3 imidazole peut venir en position axiale, d'où une certaine influence de Cu^{2+} et une constante A qui n'est pas négligeable.

On remarquera que l'ajustement n'est pas aussi bon que pour les systèmes à $pD \geq 10,5$; il est toutefois meilleur que si on le conduit en maintenant x fixé à 1.

x est défini comme la fraction de noyau imidazole lié au cuivre. A $pD = 9,1$ ainsi qu'à $pD = 7,5$, on est en présence de deux types de complexes ; dans l'un, le cycle imidazole de chacun des ligands est engagé dans la coordination, tandis que dans l'autre, seul un des cycles entre en jeu.

295 K, (C ₅)H	pD = 9,1	pD = 7,5
E _R (kJ.mol ⁻¹)	15,4	15,4
τ _R ⁰ (s)	1,68.10 ⁻¹³	2,47.10 ⁻¹³
E _M (kJ.mol ⁻¹)	42,4	42,2
τ _M ⁰ (s)	6,27.10 ⁻¹³	2,54.10 ⁻¹²
Q	7,88.10 ⁻³	7,36.10 ⁻³
A (Hz)	6,84.10 ⁵	6,86.10 ⁵
x	0,76	0,63
A ₂ (Hz)	1,71.10 ⁵	1,50.10 ⁵

tableau II.6 : système cuivre-histidine, pD = 9,1 et 7,5 : résultats de la procédure d'ajustement pour le proton (C₅)H imidazole à 295 K

Sachant cela et connaissant la valeur de x, on peut en déduire le pourcentage de chacune des structures dans le mélange. Soit a, la fraction de complexe en mode histamine.

On a alors : $a + \frac{1}{2}(1 - a) = 0,76$, ce qui donne $a = 0,48$. Le mélange se compose donc de 48 % de complexe en mode histamine et de 52 % en mode glycine-histamine.

Un calcul identique pour le système à pD = 7,5 conduit aux pourcentages suivants : 26 % de complexe en mode histamine et 74 % en mode glycine-histamine.

	pD = 12,3	pD = 10,5	pD = 9,1	pD = 7,5
A (MHz)	0,69	0,68	0,68	0,68
x	1	1	0,76	0,63
A ₂ (MHz)	-	-	0,17	0,15
% mode histamine / % mode glycine-histamine	100/0	100/0	48/52	26/74

tableau II.7 : constantes de couplage hyperfin, fractions de noyau imidazole liée au cuivre et pourcentages de chacun des complexes dans les quatre systèmes envisagés.

Revenons à l'allure des courbes des figures II.12 à II.15. Nous avons constaté que les valeurs des quantités réduites $\Delta\omega_r$ et $1/T_{2r}$ diminuaient avec le pH. En effet dans les équations (II-38) et (II-39), les grandeurs indicées 2 (se référant au cycle imidazole non lié au cuivre) $1/T_{2M2}$ et $\Delta\omega_{M2}$ sont plus faibles que celles indicées 1, car moins affectées par la présence du centre paramagnétique.

Bien que le complexe $\text{Cu}(\text{histidine})_2$ soit le seul présent dans un large domaine de pH ($\text{pH} \geq 7$), nous montrons que le complexe regroupe plusieurs espèces liant différemment le cuivre. A pH basique ($\text{pH} > 10$), le complexe CuL_2 résulte de l'association de deux ligands histidine liant le Cu^{2+} par leurs azotes amino et N_3 imidazole dans un plan équatorial, et dont les groupes carboxylates peuvent compléter la coordination en position axiale. Pour des $\text{pH} < 10$, nous avons une substitution progressive d'un azote N_3 imidazole par un oxygène du groupement carboxylate. Ceci est d'autant plus vrai que le pH diminue.

L'évolution du mode de coordination peut vraisemblablement s'expliquer par la complexation du noyau imidazole au cuivre par son azote N_3 , laquelle serait renforcée par la déprotonation de l'azote N_1H à pH basique. En effet, le pK de cet azote ($\text{pK}_{\text{N}_1\text{H}}$) est supérieur à 14⁽⁸⁸⁾ mais peut être abaissé de plusieurs unités en présence de cuivre (II).

Lorsque le pH diminue, l'azote N_1 se protone. Cela entraîne une plus faible capacité de l'azote N_3 à complexer le cuivre(II), au profit de l'atome d'oxygène du groupe carboxylate.

A $pD = 7,5$, voisin du pH physiologique, nous avons en présence en solution un complexe de formule CuL_2 qui est représenté par 26 % de ligand lié en mode histamine et de 74 % de ligand en mode glycine-histamine.

Ces résultats sont en accord avec ceux de Valensin ⁽¹¹⁰⁾, lesquels ont été déterminés par mesure des temps de relaxation longitudinale moyennant des hypothèses sur la structure des complexes en solution.

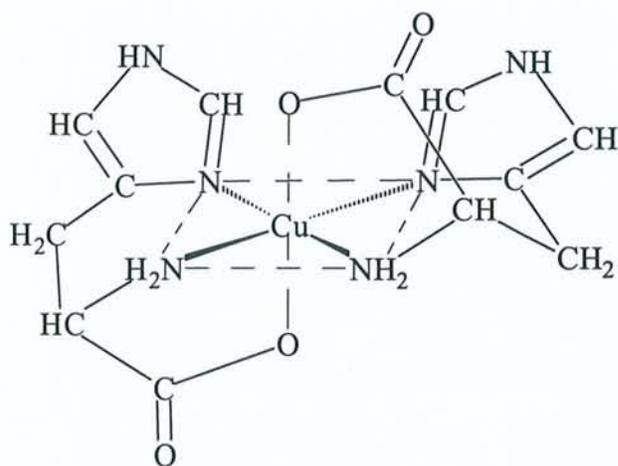
Les structures proposées pour ces systèmes sont présentées à la figure II.16.

La structure présentée à la figure II.16.a.1 est défavorisée du fait de la présence de deux noyaux imidazole voisins.

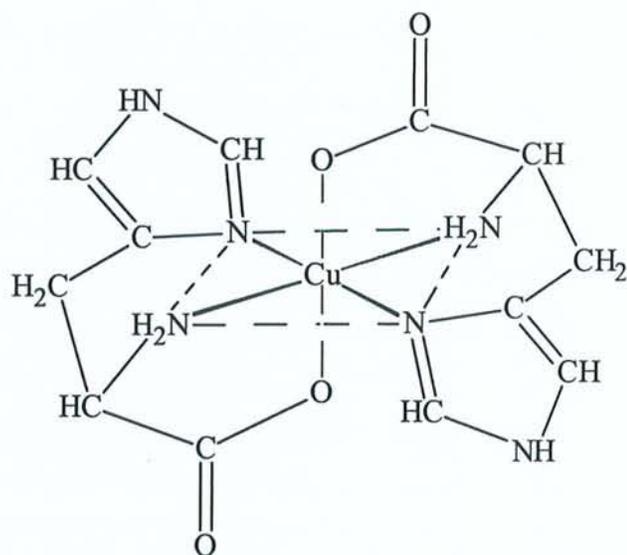
Les deux complexes les plus probables sont ceux présentés aux figures II.16.a.2 pour le mode *histamine*, et II.16.b pour le mode *glycine-histamine*.

Figure II.16 : structures proposées pour le complexe cuivre(histidine)₂.

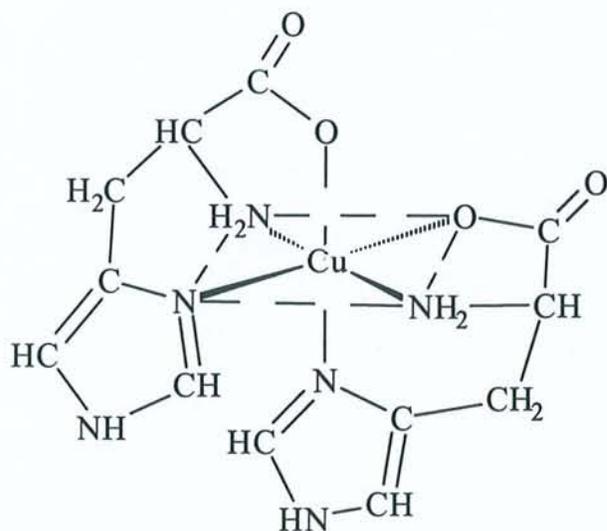
a.1) mode *histamine*, imidazoles en cis



a.2) mode *histamine*, imidazoles en trans



b) mode *glycine-histamine*.



II.4.4. Vérification des hypothèses.

Maintenant que nous disposons des divers paramètres dynamiques, cinétiques et RMN des systèmes étudiés, voyons si les hypothèses simplificatrices qui ont été avancées lors du développement théorique sont valables.

Tout d'abord en ce qui concerne les constantes de temps, à 298 K, pour le proton imidazole porté par le C₅ : si nous nous reportons à l'équation (II-4), on peut voir que dans les trois cas, les vitesses τ_M^{-1} et T_{1e}^{-1} peuvent être négligées devant τ_R^{-1} : on a donc bien ici le temps de corrélation τ_{c1} caractéristique de la relaxation dipolaire qui est assimilable au temps de corrélation de réorientation τ_R du complexe en solution.

Assurons-nous à présent que nous nous trouvons dans les conditions de rétrécissement extrême. Dans les équations (II-27) et (II-28), nous avons déjà négligé les termes où intervenait ω_e car du fait de son importance, les termes en question vont être très faibles comparés à ceux où la fréquence mise en jeu est ω_1 . De plus, dans le cas où le noyau observé est le proton, on a :

$\omega_H^2 \tau_R^2 = (2\pi \times 400,13 \cdot 10^6)^2 \times \tau_R^2$. Il reste à savoir si on peut négliger cette quantité devant 1.

Dans le cas des systèmes cuivre-histamine et cuivre-histidine, la quantité $\omega_H^2 \tau_R^2$ est plus petite que 1 et les conditions de rétrécissement extrême sont vérifiées. En ce qui concerne le système cuivre-glycylhistamine, pour les températures inférieures à la température ambiante on trouve que le terme $\omega_H^2 \tau_R^2$ est un peu grand (de l'ordre de 0,15), mais il redevient négligeable à des températures plus hautes.

Cela s'avérera d'autant plus vrai si le noyau observé est le carbone. Nous vérifions ainsi la validité des équations simplifiées (II-29) et (II-30).

remarque : même si les conditions de rétrécissement extrême ne sont pas vérifiées, le terme $(1 + \omega_I^2 \tau_R^2)$ qui apparaît dans l'expression des vitesses de relaxation longitudinale va se simplifier lors de la détermination structurale parce que ce sont des rapports de T_1 que l'on utilise alors.

Pour poursuivre, voyons ce qu'il en est des vitesses de relaxation T_{iM}^{-1} :

- la vitesse de relaxation longitudinale est, au vu des précédentes vérifications, purement dipolaire ; son expression simplifiée est donnée par l'équation (II-31), et dans des conditions d'échange rapide, $T_{iM}^{-1} = T_{ir}^{-1}$;

- la vitesse de relaxation transversale est donnée par la procédure d'ajustement, et comme pour la vitesse de relaxation longitudinale, elle est égale à la vitesse réduite lorsque l'échange moléculaire est rapide.

Si on note les valeurs des vitesses de relaxation longitudinale et transversale pour le proton porté par le C_5 du cycle imidazole, on a :

$(C_5)H$, 308 K	T_{iM}^{-1} (s^{-1})	T_{2M}^{-1} (s^{-1})	T_{iM}/T_{2M}
cuivre-histamine	421	34830	82,7
cuivre-glycylhistamine	1777	36004	20,2
cuivre-histidine pD = 10,5	693	36500	52,7

Rappelons que l'on a : $T_{2M}^{-1} = \frac{7}{6} T_{iM}^{-1} + (T_{2M}^{-1})_{sc}$

Afin de vérifier que la contribution scalaire à la vitesse de relaxation transversale est prépondérante, on calcule le rapport $\frac{T_{1M}}{T_{2M}}$ et si celui-ci est trouvé bien plus grand que 7/6, alors cela signifie que la contribution dipolaire à la vitesse de relaxation transversale est négligeable par rapport à la contribution scalaire.

On trouve des rapports $\frac{T_{1M}}{T_{2M}}$ bien plus grand que 7/6 dans le cas des trois systèmes étudiés, cela signifie bien que la contribution scalaire à la vitesse de relaxation transversale est prépondérante et que l'utilisation de l'expression simplifiée (II-33) est tout à fait justifiée.

Des calculs similaires auraient pu être menés dans le cas de l'autre proton imidazole, pour en arriver aux mêmes conclusions.

Conclusion

Dans ce mémoire, nous avons présenté l'étude structurale et dynamique par relaxation RMN en solution d'un certain nombre de molécules possédant une ou plusieurs liaisons C=O, complexées ou non, ainsi que des complexes du cuivre.

Des mesures de temps de relaxation longitudinale à des fréquences différentes ainsi que des mesures de facteurs Overhauser nucléaires ont permis de déterminer le temps de corrélation de réorientation τ_c de la molécule, et le terme d'anisotropie $\Delta\sigma$ du tenseur d'écran des noyaux ^{13}C de la liaison C=O. La constante de couplage quadripolaire χ de l'oxygène-17 est obtenue à partir du temps de corrélation τ_c et des spectres RMN ^{17}O .

On a pu constater lors de l'étude de la pentan-2,4-dione et des complexes formés à partir de l'ion pentan-2,4-dionate que la méthode développée pour obtenir $\Delta\sigma$ en solution conduisait à des valeurs comparables à celles déterminées à l'état solide, nous assurant par là de la validité de cette méthode.

Pour les complexes de Zr(IV) et d'Al(III), les éléments principaux du tenseur d'écran et son terme d'anisotropie sont proches de ceux correspondant aux formes énoliques de la pentan-2,4-dione et du tétraacétyléthane. De plus, pour ces mêmes produits, χ est trouvée semblable, indiquant une grande similitude entre les structures électroniques au niveau des liaisons C=O dans les formes énoliques des β -dicétones et les complexes. La charge du cation ne semble donc pas avoir une grande influence sur les paramètres RMN déterminés, et la pentan-2,4-dione peut être considérée comme un ion pentan-2,4-dionate interagissant avec un ion H^+ .

Ces premiers travaux constituèrent le point de départ d'autres études par relaxation RMN sur des molécules comportant le groupe CO (amides, aminoacides, acides carboxyliques...), molécules pouvant interagir avec des ions métalliques ou des acides. L'évolution des grandeurs $\Delta\sigma$ et χ en fonction de paramètres comme le pH de la solution, la nature du solvant, ou la présence d'un cation, a apporté des renseignements sur les interactions se produisant dans ces systèmes.

Nous avons montré ici que la méthode de détermination de $\Delta\sigma$ et χ par relaxation RMN en solution est intéressante lorsque ces paramètres sont difficiles ou impossible à obtenir à l'état solide. Il faut néanmoins que le mécanisme de relaxation dû à l'anisotropie du tenseur d'écran soit suffisamment efficace et qu'il soit possible de calculer ou d'évaluer le temps de corrélation de réorientation de la molécule étudiée.

L'étude de la glycine à différents pH ainsi que celle de l'acide benzoïque et du benzoate de sodium en solution aqueuse, ont montré que ce paramètre n'était pas très influent sur le terme $\Delta\sigma$ et la constante χ .

Nous avons pu, par détermination de $\Delta\sigma$ et χ par RMN en solution mais aussi par des calculs théoriques, apprécier la différence de structure de l'acide benzoïque en solution aqueuse (dans laquelle il se présente sous forme de monomères) et en solution organique (dans le benzène, où il est associé de façon à former des dimères).

La détermination du terme d'anisotropie $\Delta\sigma$ pour l'EDTA conduit à la même valeur que la méthode utilisée soit la RMN à l'état solide ou la RMN en solution. Par contre, pour ce qui est du système EDTA, Mg (II), lequel possède une constante de stabilité assez faible, les résultats obtenus nous laissent penser que la molécule de ligand conserve une certaine flexibilité. L'étude d'autres systèmes de l'EDTA (ligand associé à Ca (II), à Al (III)) présentant des constantes de stabilité plus élevées est en cours, et devrait apporter des éclaircissements sur nos résultats concernant le système EDTA, Mg (II), étudié lors de ce travail.

Notre méthode de détermination de $\Delta\sigma$ et χ en solution peut s'appliquer à bien d'autres systèmes, pour lesquels les méthodes habituelles (RQN, RMN à l'état solide) sont délicates, voire impossibles à mettre en œuvre. Elle a été appliquée notamment à l'étude de complexants phosphorylés et pourrait l'être par exemple pour des systèmes comportant le groupe C=S.

L'une des préoccupations du laboratoire concerne les problèmes de complexation et d'extraction en milieu colloïdal. Il serait alors intéressant d'étudier des systèmes composés de

molécules tensio-actives et de cations métalliques par relaxation RMN , en vue d'obtenir des informations sur les mécanismes et interactions se produisant au sein de ces systèmes.

En ce qui concerne l'étude des complexes paramagnétiques, la structure de l'espèce $\text{Cu}(\text{histamine})_2$ a été déterminée à $\text{pD} = 10,6$: les deux molécules de ligand ont le même mode de coordination, à savoir qu'elles engagent leur azote N_3 imidazole et leur azote amino dans la complexation.

Malheureusement les paramètres cinétiques sont imprécis car il se produit un échange moléculaire rapide sur tout le domaine de température examiné.

Nous avons fait la même constatation lorsque nous avons entrepris d'étudier le système cuivre-glycylhistamine. Toutefois, des informations sur la structure en solution du complexe $\text{Cu}(\text{glycylhistamine})_2$ ont pu être obtenues, confirmant l'hypothèse émise par Gajda ⁽¹⁷⁾ lors de sa thèse, d'un complexe où l'une des molécules de ligand est associée au cation Cu^{2+} par l'intermédiaire de ses atomes d'azote amino, amido et N_3 imidazole, alors que l'autre molécule de ligand complète la coordination par l'intermédiaire de son azote N_1 imidazole.

Concernant le système cuivre-histidine, de nombreuses publications ont émis des hypothèses sur le mode de chélation rencontré dans le complexe $\text{Cu}(\text{histidine})_2$. Par notre travail, nous pensons avoir apporté une preuve de l'évolution du mode de fixation de l'histidine à l'ion cuivrique en fonction du pH. La constante de couplage hyperfin du proton porté par le C_5 du cycle imidazole nous renseigne sur le nombre de ces cycles engagés dans la coordination équatoriale.

Lorsque les solutions étudiées sont à $\text{pD} \geq 10$, on ne rencontre en solution qu'un seul type de complexe CuL_2 , celui où les deux molécules d'histidine sont liées au cuivre par leurs azotes N_3 et N_8 . Pour des solutions de $\text{pD} \leq 10$, on a affaire à un mélange de deux espèces CuL_2 : pour l'une, les deux molécules de ligand coordinent le cation cuivrique par leurs atomes N_3 et N_8 , alors que pour l'autre, une des molécules de ligand engage ses azotes N_3 et N_8 tandis que la seconde engage son azote N_8 et un oxygène carboxylique. Plus le pD est bas, plus le deuxième type de complexe est prépondérant.

A proximité du pH physiologique, nous avons montré la présence d'un mélange dont les proportions sont 26% et 74%, en faveur du complexe en mode histamine-glycine.

Des mesures du temps de relaxation longitudinale des carbones du système cuivre-histidine ont été entreprises, et demandent à être poursuivies en vue d'une détermination structurale des complexes que l'on rencontre dans ce système.

De même, pour le système cuivre-glycylhistamine, nous envisageons de réaliser des mesures de temps de relaxation pour également tenter de nous assurer de la structure du complexe rencontré.

On peut envisager de greffer sur les molécules de ligand étudiées dans la seconde partie de cette thèse, une chaîne carbonée hydrophobe de façon à leur conférer des propriétés tensio-actives, tout en leur conservant leurs propriétés complexantes, et d'étudier les systèmes qu'elles pourraient ainsi constituer avec des cations paramagnétiques.

Références bibliographiques

- ¹ M.W.G. De Bolster, W.L. Groenveld ; « Topics in phosphorus Chemistry », vol.8, Ed. D.J. Grayson, J. Wiley and Sons (1976)
- ² J.D. Navratil, W.W. Schultz ; « Actinide Separations », ACS Symposium Series 117, American Chemical Society (1980)
- ³ E.H.P Cordfunke ; « The Chemistry Uranium », Topics in Inorganic and General Chemistry, Vol.13, Elveiser (1969)
- ⁴ P. Pascal ; « Nouveau traité de Chimie Minérale », Tome VII, Masson Ed. (1959)
- ⁵ L.Rodehüser, P. Rubini, J.J. Delpuech ; Inorg. Chem. , **16**, 2837 (1977)
- ⁶ K. Bokolo ; Thèse d'Etat, Nancy I (1984)
- ⁷ P. Rubini, L. Rodehüser, J.J. Delpuech ; Inorg. Chem. , **18**, 2962 (1979)
- ⁸ L. Rodehüser, P. Rubini, K Bokolo, J.J. Delpuech ; Inorg. Chem. , **21**, 1061 (1982)
- ⁹ G.D. Ladeveze, Y.J. Azad, L. Rodehüser; P. Rubini, C. Selve, J.J. Delpuech ; Tetrahedron, **42**, 371 (1986)
- ¹⁰ N. Laakel ; Thèse de l'Université de Nancy 1 (1991)
- ¹¹ H. El Alaoui El Abdallaoui ; Thèse de l'Université de Nancy 1 (1992)
- ¹² R.C. Mehrotra, R. Bohra, D.P. Gaur ; « Metal β -Diketonates and Allied Derivatives », Academic Press, London (1981)
- ¹³ F. Bloch, W.W. Hansen, M. Packard ; Phys. Rev. , **70**, 474 (1946)
- ¹⁴ F.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound ; Phys. Rev. , **69**, 37 (1946)
- ¹⁵ F. Bloch ; Phys. Rev. , **70**, 460 (1946)
- ¹⁶ N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound ; Phys. Rev. , **73**, 679 (1948)
- ¹⁷ P.W. Anderson ; J. Phys. Soc. Japan, **9**, 316 (1954)
- ¹⁸ R. Kubo ; J. Phys. Soc. Japan, **9**, 935 (1954)
- ¹⁹ R. Kubo ; Suppl. Nuovo Cimento, **6**, 1064 (1957)
- ²⁰ A. Abragam ; « Les Principes du Magnétisme Nucléaire », P.U.F. Paris (1961)
- ²¹ P.K. Wangsness, F. Bloch ; Phys. Rev. , **81**, 728 (1958)

- ²² M. LLinas, A. DeMarco ; J. Am. Chem. Soc. , **102**, 2226 (1980)
- ²³ D. Canet ; « La RMN, concepts et méthodes », InterEditions, Paris (1991)
- ²⁴ C.A. Faye ; « Solid State NMR for Chemists » , C.F.C. Press, P.O. BOX 1720, Guelph, Ontario, Canada, N1H6Z9
- ²⁵ D. Canet, J.B. Robert ; « NMR Basic Principles and Progress », Vol.25, Springer-Verlag Ed. (1990)
- ²⁶ M. Bassetti, G. Cerichelli, B. Floris ; J. Chem. Research (S) , 236 (1988)
- ²⁷ M. Gorodetsky, Z. Luz, Y. Mazur ; J. Am. Chem. Soc. , **89**, 1183 (1967)
- ²⁸ S.L. Baugharm, R.W Durst, W.F. Rowe, Z. Smith, E. Bright Wilson ; J. Am. Chem. Soc., **103**, 6296 (1981)
- ²⁹ K. Takegoshi, C.A. McDowell ; Chem. Phys. Lett. , **123**, 159 (1986)
- ³⁰ A. Pines, M.G. Gibby, J.S. Waugh ; Chem. Phys. Lett. , **15**, 373 (1972)
- ³¹ A. Camerman, D. Mastropaolo, N Camerman ; J. Am. Chem. Soc. , **105**, 1584 (1983)
- ³² D.E. Woessner ; J. Chem. Phys. , **36**, 1 (1962) et **37**, 647 (1962)
- ³³ R.E. London, J. Avitabile ; J. Chem. Phys. , **65**, 2443 (1976)
- ³⁴ J.P. Kintzinger, NMR of Newly Accessible Nuclei ; P. Laszlo Ed. ; Academic Press, New York, Vol.2, chap.4 (1983)
- ³⁵ Gaussian 94, Revision B.3, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, P.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Otiz, J.B. Foresman, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA. (1995)
- ³⁶ C. Brevard, P. Granger ; « Handbook of High Resolution Multinuclear NMR », Wiley Intersciences Publication (1981)
- ³⁷ C.A. Wilkie, D.T. Haworth ; J. Inorg. Nucl. Chem. , **40**,195 (1978)
- ³⁸ Z. Luz, B.L.Silver, D. Fiat ; J. Chem. Phys. , **46**, 496 (1967)
- ³⁹ D. Champmartin, P. Rubini ; Inorg. Chem. , **35**, 179 (1996)
- ⁴⁰ K. Takegoshi, C.A. McDowell ; Chem. Phys. Lett. , **123**, 159 (1986)
- ⁴¹ B. Morosin ; Acta Cryst. , **22**, 316 (1967)

- ⁴² J.V. Silverton, J.L. Hoard ; J. Chem. Phys. , **46**, 496 (1967)
- ⁴³ P.K. Hon, C.E. Pflüger ; J. Coord. Chem. , **3**, 67 (1973)
- ⁴⁴ J.Dorie, J.P.Gouesnard, B. Mechin, W. Nault, G.J. Martin ; Org. Magn. Reson. , **13**, 126 (1980)
- ⁴⁵ C.P. Cheng, T.L. Brown ; J. Am. Chem. Soc. , **101**, 2327 (1979)
- ⁴⁶ M.D. Lumdsen, R.E. Wasylshen, K. Eichele, M. Schindler, G.H. Penner, W.P. Power, R.D.Curtis ; J. Am. Chem. Soc. , **16**, 1403 (1994)
- ⁴⁷ K. Eichele, M.D. Lumdsen, R.E. Wasylshen ; J. Phys. Chem. , **97**, 8909 (1993)
- ⁴⁸ C.J. Brown, D.E.C. Corbridge ; Acta Crystallogr. , **7**, 711 (1954)
- ⁴⁹ C.J. Brown ; Acta Crystallogr. , **21**, 442 (1966)
- ⁵⁰ H.J. Wasserman, R.R. Ryan, S.P. Layne ; Acta Crystallogr. , **C41**, 783 (1985)
- ⁵¹ R.A. Newmark, J.R. Hill ; J.Magn. Reson. , **21**, 1 (1976)
- ⁵² M.J. Shapiro, A.D. Kahle ; Org. Magn. Reson. , **12**, 235 (1979)
- ⁵³ R.S. Norton ; Org. Magn. Reson. , **17**, 37 (1981)
- ⁵⁴ J. Almöf, A. Kvik, J.O. Thomas ; J. Chem. Phys. , **59**, 3901 (1973)
- ⁵⁵ H. Néry, D. Canet ; J. Magn. Reson. , **42**, 370 (1981)
- ⁵⁶ H. Néry, D. Canet, F. Toma, S. Fermandjian ; J. Am. Chem. Soc. , **105**, 1482 (1983)
- ⁵⁷ J. Tritt-Goc, D. Fiat ; Magn. Reson. Chem. , **29**, 156 (1991)
- ⁵⁸ H. Pearson, D. Gust, I.M. Armitage, H. Huber, J.D. Roberts, R.E. Stark, R.R. Vold, R.L. Vold ; Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **72**, 1599 (1975)
- ⁵⁹ J. Lauterwein, I.P.Gerothanassis, R.N. Hunston, M. Schumacher ; J. Phys. Chem , **95**, 3804 (1991)
- ⁶⁰ R. Goc, E. Ponnusamy, J. Tritt-Goc, D. Fiat ; Int. J. Pept. Protein Res. , **31**, 130 (1988)
- ⁶¹ R. Goc, J. Tritt-Goc, D. Fiat ; Bull. Magn. Reson. , **11**, 238 (1989)
- ⁶² J. Seliger, V. Zagar, R. Blinc, P.K. Kaduba, D. Fiat ; Z. Naturforsch. , Teil A, **45**, 733 (1990)
- ⁶³ J. Kempf, H.W. Spiess, U. Haerberlen, H. Zimmermann ; Chem. Phys. , **4**, 269 (1974)
- ⁶⁴ J. Kempf, H.W. Spiess, U. Haerberlen, H. Zimmermann ; Chem. Phys. Lett. , **17**, 39 (1972)

- ⁶⁵ G.A. Sim, J.M. Robertson, T.H. Goodwin ; *Acat Crystallogr.* , **8**, 157 (1981)
- ⁶⁶ R. Feld, M.S. Lehmann, K.W. Muir, J.C. Speakman ; *Z. Kristallogr.* , **157**, 215 (1981)
- ⁶⁷ L.G. Butler, T.L. Brown ; *J. Am. Chem. Soc.* , **103**, 6541 (1981)
- ⁶⁸ E. Gready ; *Chem. Phys.* , **55**, 1 (1981)
- ⁶⁹ S.G.P. Brosnan, P.T. Edmons, I.J.F. Poplett ; *J. Magn. reson.* , **45**, 451 (1981)
- ⁷⁰ G. Allen, J.G. Watkinson, K.H. Webb ; *Spectrochim. Acta*, **22**, 807 (1966)
- ⁷¹ R. Ditchfield ; *Mol. Phys.* , **27**, 789 (1974)
- ⁷² D. Rinaldi, M.F. Ruiz-Lopez, J.L. Rivail ; *J. Chem. Phys.* , **78**, 834 (1983)
- ⁷³ R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople ; *J. Chem. Phys.* , **54**, 724 (1971)
- ⁷⁴ A.D. MacLean, G.S. Chandler ; *J. Chem. Phys.* , **72**, 5639 (1980)
- ⁷⁵ S. Aime, R. Gobetto, R. Nano, E. Santucci ; *Inorg. Chim. Acta*, **129**, 223 (1987)
- ⁷⁶ J. Stezowski, R. Countryman, J.L. Hoard ; *Inorg. Chem.* , **12**, 1749 (1973)
- ⁷⁷ L.G. Sillèn, A.E. Martell ; *Stability Constant of Metal Ion Complexes, Supplement* , Chemical Society, London (1971)
- ⁷⁸ N. Bloembergen, E.M. Purcell, R.V. Pound ; *Phys. Rev.* ; , **73**, 679 (1948)
- ⁷⁹ J.A. Jackson, J.E. Lemons, H. Taube ; *J. Chem. Phys.* , **32**, 553 (1960)
- ⁸⁰ T. J. Swift, R.E. Connick ; *J. Chem. Phys.* , **37**, 307 (1962)
- ⁸¹ H.G. Hertz ; "Progress in N.M.R. Spectroscopy" ; W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, Eds ; Vol.3, Chap.5, Pergamon Press, New York (1967)
- ⁸² T.R. Stengle, C.H. Langford ; *Coord. Chem. Rev.*, **2**, 349 (1967)
- ⁸³ "N.M.R. in Paramagnetic Molecules, Principles and Applications" ; G.N. Lamar, W.D.W. Horrocks, R.H. Holm, Eds ; Acad. Press, New York (1973)
- ⁸⁴ B. Sarkar, Y. Wingfield ; *Can. J. Chem.* , **46**, 601 (1968)
- ⁸⁵ T.P.A. Kruk, S. Lau, B. Sarkar ; *Can. J. Chem.* , **54**, 1300 (1976)
- ⁸⁶ K.S. Iyer, S. Lau, S.H. Laurie, B. Sarkar ; *Biochem. J.* , **169**, 61 (1978)
- ⁸⁷ E. Friedel ; "Metal Ions in Biological Systems" ; H. Sigel, Ed ; Vol.13, Chap.1, Marcel Dekkert, New York (1981)

- ⁸⁸ R.J. Sundberg, R.B. Martin ; Chem. Rev. , **74**, 471 (1974)
- ⁸⁹ A. Bernheim, T.H. Brown, H.S. Gutowsky, D.E. Woessner ; J. Chem. Phys. , **30**, 950 (1959)
- ⁹⁰ N. Bloembergen, L.O. Morgan ; J. Chem. Phys. , **34**, 842 (1961)
- ⁹¹ R.E. Connick, D.Fiat ; J.Chem. Phys. , **44**, 4103 (1966)
- ⁹² J.Reuben, G.H. Reed, M.Cohn ; J. Chem. Phys. , **52**, 1617 (1970)
- ⁹³ M. Rubinstein, A. Baram, Z. Luz ; Mol. Phys., **20**, 67 (1971)
- ⁹⁴ I. Solomon, N. Bloembergen ; J. Chem. Phys. , **25**, 261 (1956)
- ⁹⁵ J.P.Jesson ; "n.m.r. of Paramagnetic Molecules, Principles and Applications" , Chap. I ; G.N. Lamar, W.D.W. Horrocks, R.H. Holm Eds, Acad. Press, New York (1973)
- ⁹⁶ N Bloembergen ; J.Chem. Phys. **27**, 572, 1957 et **27**, 595 (1957)
- ⁹⁷ H.M. McConnell, D.B. Chesnut ; J. Chem. Phys. , **28**, 107 (1958)
- ⁹⁸ R.S. Drago, J.I Zink, R.M. Richman, W.D. Perry ; J. Chem. Educ. , **51**, 371 (1974) et **51**, 464 (1974)
- ⁹⁹ Z. Luz, S. Meiboom ; J. Chem. Phys. , **40**, 2686 (1964)
- ¹⁰⁰ D.F. Evans ; J. Chem. Soc. , 2003 (1959)
- ¹⁰¹ T.H. Crawford et J. Swanson ; J. Chem. Educ. , **48**, 383 (1971)
- ¹⁰² B. Henry, M. Rappeneau, J.C. Boubel, J.J. Delpuech ; Adv. Mol. Relax. Interact. Processes, **16**, 29 (1980)
- ¹⁰³ H.M. McConnell ; J. Chem. Phys., **25**, 709 (1956)
- ¹⁰⁴ P.W. Atkins, D. Kivelson ; J. Chem. Phys. , **44**, 169 (1966)
- ¹⁰⁵ P.S. Hubbard ; Phys. Rev. , **131**, 1155 (1962)
- ¹⁰⁶ D. Canet, G.C. Levy, I.R. Peat ; J. Magn. Reson. , **18**, 199 (1975)
- ¹⁰⁷ A.E. Martell, R.M. Smith ; « Critical Stability Constants », vol.1 : Amino Acids, Plenum Press, New York (1974)
- ¹⁰⁸ L. Zekany, I. Nagypal ; « Computational Methods for the Determination of Stability Constants », D. Legget Eds, Plenum Press, New-York, chap.8 (1985)
- ¹⁰⁹ T. Szabo-Planka, A. Rockenbauer, M. gyor, F. Gaizer, J. Coord. Chem. ; **17**, 69 (1988)
- ¹¹⁰ G. Valensin, R. Basosi, W.E. Antholine, E. Gaggelli ; J. Inorg. Biochem. , **23**, 125 (1985)

- ¹¹¹ B. Henry, J.C. Boubel, J.J. Delpuech ; *Polyhedron*, **4**, 1069 (1985)
- ¹¹² B. Henry, J.C. Boubel, J.J. Delpuech ; *Inorg. Chem.* , **25**, 623 (1986)
- ¹¹³ D.M. Doddrell, D.T. Pegg, M.R. Bendall, H.P.W. Gottlieb, A.K. Gregson, M.Anker ; *Chem. Phys. Lett.* , **39**, 65 (1976)
- ¹¹⁴ B. Henry, M. Rappeneau, J.C. Boubel, J.J. Delpuech ; *Adv. Mol. Relax. Interact. Processes*, **16**, 29 (1980)
- ¹¹⁵ J.J. Bonnet, thèse Toulouse (1972)
- ¹¹⁶ N. Camerman, J.K. Fawcett, T.P.A. Kruck, B. Sarkar ; *J. Am. Chem. Soc.* , **100**, 2690 (1978)
- ¹¹⁷ K.A. Fraser, M.J. Harding ; *J. Chem. Soc. (A)*, 415 (1967)
- ¹¹⁸ B. Henry, T. Gajda, C. Selve, J.J. Delpuech , J.M. Arnould ; *Amino Acids*, **5**, 113 (1993)
- ¹¹⁹ T Gajda, thèse Nancy (1993)
- ¹²⁰ M. Itabashi, K. Itoh ; *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **53**, 3131 (1980)
- ¹²¹ P. Cocetta, S. Deiana, L. Erre, G. Micera, P. Piu ; *J. Coord. Chem.* , **12**, 213(1983)
- ¹²² L. Casella M. Gulotti ; *Inorg. Chem.* , **18**, 19 (1983)
- ¹²³ R. Basosi, G. Valensin, E. Gaggelli, W. Froncisz ; *Inorg. Chem.* , **25**, 3006 (1986)
- ¹²⁴ H. Sigel, D.B. McCormick ; *JACS*, **93**, 2041 (1971)
- ¹²⁵ J.J. Delpuech ; « Dynamics of Solutions and fluid Mixtures by NMR », Wiley Ed., Chichester, chap.3 (1995)
- ¹²⁶ D. Canet, J. Brondeau, K. Elbayed ; *J. Magn. Reson.* , **77**, 483 (1989)

ANNEXES

Partie expérimentale.

Provenance des produits utilisés :

pentan-2,4-dione	Aldrich	99 %
Al(acac) ₃	Aldrich	99 %
Zr(acac) ₄	Aldrich	98 %
Mg(acac) ₂	Lancaster	98 %
Mg(acac) ₂ (H ₂ O)	Strem Chemicals	98 %
Formanilide	Aldrich	99 %
Acétanilide	Aldrich	99,9 %
Benzamide	Aldrich	99,5 %
Glycine	Fluka	> 99 %
Acide Benzoïque enrichi en ¹³ C(O)	Aldrich	99 % ¹³ C(O)
EDTA, sel disodique	Fluka	> 99 %
EDTA, Mg (II)	Fluka	puriss
Histamine dihydrochlorique	Aldrich	98 %
Histidine	Aldrich	98 %

Solvants :

CDCl ₃	Fluka	puriss
D ₂ O	Aldrich	peu d'impuretés paramagnétiques
CD ₃ OD	Aldrich	99,8 % D
CD ₃ OH	Aldrich	99 % D
C ₆ D ₆	Eurisotope	99,8 % D

Appareils utilisés :

Bruker DRX 400

Bruker MSL 300

Bruker AC 250

Bruker 200

Bruker WP 80

Les spectres RMN ^{17}O sont enregistrés à la fréquence de 54,2 MHz, sur un spectromètre Bruker DRX 400, avec une sonde de 10 mm.

Les spectres RMN ^{13}C à l'état solide sont réalisés sur un spectromètre Bruker MSL 300, à la fréquence de 75,5 MHz.

Mesure des temps de relaxation longitudinale.

Les séquences qui ont été employées pour mesurer les temps de relaxation longitudinale sont des séquences d'inversion-récupération. Au cours de celles-ci, le domaine de variation de l'aimantation longitudinale $M_z(t)$ est supérieur à M_0 , valeur de l'aimantation longitudinale d'équilibre ; ce domaine de variation s'étend à peu près sur $2 M_0$, ce qui implique une inversion initiale de M_0 dans le repère tournant.

Dans un premier temps, une phase de préparation des spins permet à l'aimantation longitudinale M_z de s'établir à l'instant $t = 0$. Il est utile de connaître cette valeur de $M_z(t = 0)$ pour résoudre l'équation (I-14) décrivant le retour de l'aimantation longitudinale vers sa valeur d'équilibre :

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

Ensuite, au terme d'une période d'évolution de l'aimantation (durant un délai τ), une phase de détection conduit à la mesure de $M_z(t)$, pour $t = \tau$ donc. L'impulsion de lecture est une impulsion à 90° pour un maximum de sensibilité.

Nous disposons de trois méthodes de mesure de T_1 par inversion-récupération. La séquence de base est la suivante $[180^\circ - \tau - 90^\circ (\text{FID}) - T]_N$.

Soit M_0 l'aimantation macroscopique à l'équilibre du système. La première impulsion à 180° (de phase x) va inverser l'aimantation selon l'axe z . Suit un délai τ , au cours duquel l'aimantation évolue sous l'effet de la relaxation. Au terme de ce temps d'évolution, l'impulsion de lecture (90° , de phase x) amène l'aimantation longitudinale partiellement relaxée selon l'axe y . Le signal d'induction libre est détecté pendant un temps très court d'acquisition. Les spectres sont enregistrés sous découplage protonique. La séquence est reprise N fois avec entre chacune d'elles un temps d'attente T . Ce cycle de mesure est répété pour un certain nombre de valeurs de τ , suffisant

pour décrire correctement le phénomène de relaxation. La somme des N interférogrammes est traitée pour chacun des τ_i envisagés.

Dans les conditions ainsi décrites, la relaxation suit une loi monoexponentielle simple :

$$M_z(\tau) = M_0(1 - K \exp(-\tau/T_1))$$

Deux cas se présentent :

a) soit $T > 5T_1$, au quel cas l'aimantation longitudinale reprend sa valeur d'équilibre au terme du temps T. Alors la solution de l'équation de Bloch est :

$$M_z(\tau) = M_0(1 - 2 \exp(-\tau/T_1))$$

Il s'agit de la méthode classique IRFT (Inversion Recovery Fourier Transform) ⁽²³⁾.

b) soit il est possible d'utiliser une valeur de T qui soit inférieure à $5 T_1$, à condition qu'elle reste suffisante pour qu'au cours de la séquence, la composante transversale de l'aimantation soit nulle avant application d'une nouvelle impulsion d'inversion ($T_2^* < T < 5 T_1$). Cette méthode est dite rapide (FIRFT pour Fast Inversion Recovery Fourier Transform) ⁽¹⁰⁵⁾. A la fin de la première accumulation, l'aimantation suit une expression identique à celle rencontrée dans la séquence classique IRFT. De nouvelles conditions initiales vont devoir être prises en compte pour la suite. Lors de la deuxième accumulation, on a :

$$M_z(t = 0) = -M_z(T) = -M_0(1 - \exp(-T/T_1)),$$

à savoir qu'avant la deuxième impulsion à 180° , l'aimantation longitudinale n'est que partiellement relaxée. Aussi, lors de l'acquisition suivante, l'aimantation longitudinale est-elle donnée par la relation :

$$M_z(t) = M_0[1 - (2 - \exp(-T/T_1))\exp(-t/T_1)]$$

Le système est alors en régime stationnaire (on négligera la première acquisition) et, au bout de N accumulations, l'expression de l'aimantation longitudinale est :

$$M_z(t) = M_0(1 - \alpha \exp(-t/T_1)) \text{ où } \alpha = 2 - \left(\frac{N-1}{N}\right) \exp(-T/T_1)$$

Dans les deux cas, méthode classique ou rapide, les intensités des signaux obtenus sont utilisées pour la détermination des temps de relaxation longitudinale : une régression exponentielle de $M_z(\tau) = f(\tau)$ permet d'atteindre T_1 .

Si on compare les deux méthodes IRFT et FIRFT :

- la seconde conduit à une dynamique de variation d'amplitude de l'aimantation longitudinale plus faible, $(2 - \exp(-T/T_1))M_0 = 1,68 M_0$ si $T = 2 T_1$, contre $2 M_0$ pour IRFT ;

les délais pour lesquels M_z s'annule sont :

$$\text{IRFT: } \tau_0 = T_1 \ln 2 = 0,69 T_1$$

$$\text{FIRFT: } \tau_0 = T_1 \ln(2 - \exp(-T/T_1)) = 0,62 T_1 \text{ (si } T = 2 T_1 \text{)}$$

- la plus faible dynamique de variation de l'aimantation (FIRFT) est compensée par un gain de temps non négligeable quand on sait qu'en RMN du carbone-13 les temps de relaxation longitudinale peuvent être relativement longs et qu'il peut être nécessaire d'accumuler beaucoup. Le temps d'une expérience de mesure de T_1 est en effet donné par :

$$t_{\text{exp}} = N \left[\sum_{i=1}^L \tau_i + L(t_{\text{acq}} + T) \right]$$

où N est le nombre total d'accumulations, τ_i et T sont les délais intervenant dans la séquence, et enfin t_{acq} est le temps d'acquisition d'un interférogramme.

Une troisième méthode permet un gain de temps encore plus considérable : il s'agit de la méthode dite SUFIR (pour Super Fast Inversion Recovery) ⁽¹²⁵⁾. La séquence correspondante est la suivante : $[90^\circ (\text{FID}_1) - \tau - 180^\circ - \tau - 90^\circ (\text{FID}_2) - \tau]_N$. La méthode consiste à comparer un spectre obtenu après une simple impulsion à 90° à un spectre qui est obtenu après la sous-séquence d'inversion-récupération $[180^\circ - \tau - 90^\circ (\text{FID}) - \tau]$; la valeur de τ doit être comprise entre $0,5$ et $3 T_1$ (optimum pour $\tau = 1,3 T_1$), ce qui fait que les signaux du deuxième spectre sont partiellement relaxés. Le traitement des FID 1 et 2 conduit aux spectres 1 et 2. Soient I_1 et I_2 les intensités du pic considéré sur les spectres 1 et 2. La valeur du temps de relaxation longitudinal T_1 est alors donné par la relation :

$$T_1 = \frac{-\tau}{\ln\left(1 - \frac{I_2}{I_1}\right)}$$

SUFIR permet de réaliser une mesure de T_1 dans un temps comparable à celui d'obtention d'un spectre conventionnel. Cette méthode est donc idéale pour les systèmes dont la sensibilité requiert de nombreuses accumulations.

Mesure du facteur Overhauser nucléaire (NOE).

La séquence utilisée est la suivante : $[\tau - 90^\circ (\text{FID1}) - \tau - 90^\circ (\text{FID2})]_N$.

Tout au long de celle-ci a lieu un découplage protonique continu, à une puissance suffisante pour obtenir un effet NOE maximal. Mais durant le second délai τ , la fréquence du découpleur est déplacée d'une quantité importante, ce déplacement s'accompagnant d'un passage en mode monochromatique à la place de large bande. On évite de ce fait des variations de température qui auraient lieu si on utilisait une séquence mettant en oeuvre un découplage protonique à deux niveaux. Le traitement des FID 1 et 2 conduit aux spectres 1 et 2. Le premier présente un effet NOE maximal alors que le second n'en présente pas. Soient I_1 et I_2 les intensités des spectres avec et sans NOE. Le facteur Overhauser nucléaire est donné par :

$$\eta = \frac{I_1 - I_2}{I_2}$$

Préparation des échantillons.

La présence d'oxygène paramagnétique dans les échantillons peut évidemment fausser les déterminations des temps de relaxation. Pour y remédier, les solutions sont dégazées par barbotage d'un flux de gaz inerte (diazote ou argon) lorsque celles-ci sont des solutions aqueuses. Quand le solvant le permet (non aqueux), les échantillons sont dégazés puis scellés sous vide (plusieurs cycles de refroidissement étant réalisés jusqu'à une pression résiduelle de quelques dizaines de Torr)

Nous avons rencontré lors de l'étude de l'acide benzoïque un certain nombre de problèmes qui nous ont fait penser que nous avions en solution d'autres espèces paramagnétiques. Il a donc fallu procéder à une purification de ce produit ; une recristallisation à chaud dans du méthanol a permis, après filtration, de récupérer des cristaux d'acide benzoïque débarrassés des impuretés. Une preuve en est qu'après cette étape de purification, le temps de relaxation longitudinal mesuré dans des conditions identiques conduit à une valeur deux fois plus longue (de 10 à 20 s environ).

Synthèse de l'acide benzoïque enrichi en ^{17}O .

Le fait que le produit que nous avons utilisé soit enrichi en carbone-13 au niveau du carbonyle, nous a permis de travailler sur ce noyau avec des solutions de concentration assez faible (0,1 M). Par contre cela pose problème lorsque l'on veut observer l'oxygène-17. C'est un noyau qui possède déjà une faible abondance naturelle (0,037 %), qui de plus est quadripolaire ($I = 5/2$) ; ces inconvénients font qu'il est difficile à observer dans ces conditions.

Nous avons donc entrepris de synthétiser de l'acide benzoïque enrichi en oxygène-17, à partir duquel seront réalisés les échantillons destinés à être étudiés par RMN de l'oxygène.

Cette synthèse consiste à hydrolyser le chlorure de l'acide benzoïque par de l'eau enrichie en oxygène-17.

2,2217 g de $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ (0,015 mol) et 0,2927 g d' H_2^{17}O (25,7 % ^{17}O atom., Isotec Inc.) sont introduits dans un ballon avec 50 cm^3 d'acétonitrile. Le tout est chauffé à reflux pendant 4 h ($t^\circ \sim 80^\circ\text{C}$). On ajoute ensuite un peu de sulfate de sodium dans le récipient. Après agitation et filtration on récupère la solution puis on évapore le solvant. Le produit obtenu est alors recristallisé dans l'éthanol absolu. Après quelques heures, il commence à apparaître des cristaux. Au bout d'une nuit, il seront filtrés et lavés.

Détermination expérimentale du moment magnétique μ_M de cations métalliques paramagnétiques.

Les cations métalliques possédant un ou plusieurs électrons célibataires ont un moment magnétique. Une expression simple en est donnée par la mécanique quantique :

$$\mu_M = g_e \beta_e \sqrt{S(S+1)} \quad (\text{A-1})$$

où g_e est le facteur de Landé de l'électron libre valant 2,00232 ;

β_e est le magnéton de Bohr et vaut $9,2732 \cdot 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$;

S est le nombre de spin électronique du cation métallique.

Il a été supposé pour établir cette relation qu'il n'y avait aucune interaction mutuelle entre les différents électrons célibataires et qu'aucun couplage spin-orbite ne se produisait. Toutefois, s'il fallait tenir compte de ces phénomènes, il faudrait remplacer le facteur de Landé par un terme g appelé facteur de décomposition spectroscopique. On aura dans ce cas : $g = \sqrt{\frac{g_{||}^2 + 2g_{\perp}^2}{3}}$ où les g_i sont les termes principaux du tenseur g . Alors :

$$\mu_M = \sqrt{\frac{g_{||}^2 + 2g_{\perp}^2}{3}} \beta_e \sqrt{S(S+1)} \quad (\text{A-2})$$

La méthode de détermination de μ_M que nous avons utilisée a été mise au point par Evans, puis reprise par Crawford et Swanson^(99, 100). Elle consiste à déterminer par RMN la susceptibilité magnétique χ d'une solution paramagnétique, laquelle est reliée au moment magnétique du cation métallique.

La position du signal RMN d'un noyau donné d'une molécule est variable en fonction de la susceptibilité magnétique du milieu. C'est cette propriété qui est mise à profit dans la méthode d'Evans. Plus précisément, on va déterminer la variation de déplacement chimique du signal RMN d'une référence. On utilise pour cela deux tubes concentriques, l'un contient la référence choisie dans une solution de ligand à une certaine concentration; l'autre tube contient la même référence dans une solution de ligand de même concentration que celle du premier tube mais avec le cation paramagnétique à une concentration donnée. Pour la référence, le spectre RMN présente deux signaux distincts, séparés de $\Delta\nu$ (Hz). Cette quantité est reliée à la différence de susceptibilité volumique $\Delta\chi$ des deux solutions selon la relation :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu_0} = \alpha\Delta\chi \quad (\text{A-3})$$

ν_0 est la fréquence d'observation. α est un coefficient géométrique : il vaut $4\pi/3$ pour des tubes cylindriques suffisamment longs et pour un spectromètre dont la direction du champ statique B_0 est colinéaire à l'axe du tube.

Remarque : $\Delta\chi$ est une grandeur sans dimension.

$\Delta\chi$ est fonction de la susceptibilité massique χ_g de la substance dissoute ; ces deux grandeurs sont reliées par l'expression suivante :

$$\chi_g = \frac{\Delta\chi}{m} + \chi_0 + \chi_0 \frac{d_0 - d_s}{m} \quad (\text{A-4})$$

m est la masse de sel du cation paramagnétique dissoute dans 1 ml de solution ;

χ_0 et d_0 sont respectivement la susceptibilité massique et la densité de la solution sans cation paramagnétique ;

d_s est la densité de la solution avec cation paramagnétique.

A remarquer que pour de faibles concentrations en cation paramagnétique, le troisième terme de l'équation (A-4) est négligeable. On obtient la valeur de la susceptibilité molaire χ_M du complexe

étudié en multipliant χ_g par sa masse moléculaire. Enfin, χ_M est reliée au moment magnétique μ_M selon une équation de Curie :

$$\chi_M = \frac{N_A \beta_e^2 \mu_M^2}{3kT} \quad (A-5)$$

Dans cette équation, N_A est le nombre d'Avogadro. En remplaçant les différentes constantes qui interviennent dans (A-5) par leur valeur, on aboutit à :

$$\mu_M = 2,84 \sqrt{\chi_M T} \quad (A-6)$$

μ_M est exprimé ici en magnétons de Bohr.

Les mesures de variation de déplacement chimique $\Delta\nu$ sont réalisées en proton à la fréquence de 400,13 MHz et pour une température de 298 K. La référence utilisée est le dioxane. $\Delta\nu$ est mesuré pour différentes solutions de concentration en cation paramagnétique variable. La pente de la droite représentant $\Delta\nu$ en fonction de la concentration en cation donne la quantité :

$$\frac{4\pi}{3} \nu_0 M 10^{-3} (\chi_g - \chi_0)$$

laquelle permet de déterminer successivement χ_g puis χ_M , et enfin μ_M .

$\Delta\nu$ (Hz)	$[Cu^{2+}] = 2,2 \cdot 10^{-3}$	$[Cu^{2+}] = 5,5 \cdot 10^{-3}$	μ_M (M.B.)
histamine	6,62	16,56	1,97
glycylhistamine	5,52	16,14	2
histidine	7,13	17,90	2,02

Remarque : nous connaissons les données RPE du système cuivre-histamine: on a $g_{\parallel} = 2,243$ et $g_{\perp} = 2,048$ ⁽¹⁰⁸⁾, ce qui conduit, si on applique la relation (A-2), à une valeur de μ_M de 1,83 M.B.

Les valeurs de μ_M que nous déterminons pour les trois systèmes par RMN sont aux alentours de 2 ; elles sont donc plus élevées que celle calculée ci-dessus. On explique cette différence par le fait que les valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} sont un peu modifiées lors du passage de l'état solide (RPE) à celui de solution aqueuse et qu'il y existe une contribution Zeeman de second ordre au moment magnétique électronique que la RPE ne permet pas de mesurer.

Résultats expérimentaux pour les systèmes paramagnétiques.

Système Cuivre-Histamine: $1/T_2$ et $1/T_{2r}$ (en italique) des protons imidazole de la molécule à 400,13 MHz (en s^{-1})

Température	[Cu ²⁺] (mol.l ⁻¹)	(C ₂)H	(C ₅)H
280,5 K	0	9,7	11,2
	2,7.10 ⁻⁴	98,0	114,8
	5,5.10 ⁻⁴	179,4	210,9
	8,25.10 ⁻⁴	307,7	355,4
	1,1.10 ⁻³	441,4	541,3
		<i>64280</i>	<i>77900</i>
285,5 K	0	10,4	11,2
	2,7.10 ⁻⁴	84,9	101,8
	5,5.10 ⁻⁴	150,3	181,7
	8,25.10 ⁻⁴	275,5	310,8
	1,1.10 ⁻³	346,9	405,3
		<i>51720</i>	<i>59720</i>
298 K	0	8,8	9,8
	2,7.10 ⁻⁴	64,2	77,3
	5,5.10 ⁻⁴	110,3	137,2
	8,25.10 ⁻⁴	185,6	233,2
	1,1.10 ⁻³	264,7	336,1
		<i>37920</i>	<i>48420</i>
308 K	0	9,7	9,7
	2,7.10 ⁻⁴	48,1	58,8
	5,5.10 ⁻⁴	84,5	103,4
	8,25.10 ⁻⁴	140,2	170,2
	1,1.10 ⁻³	195,6	244,8
		<i>27790</i>	<i>34830</i>
329 K	0	10,4	10,4
	2,7.10 ⁻⁴	37,3	43,9
	5,5.10 ⁻⁴	60,1	74,6
	8,25.10 ⁻⁴	95,4	119,2
	1,1.10 ⁻³	120,2	151,3
		<i>16630</i>	<i>21390</i>
350,5 K	0	12,7	11,9
	2,7.10 ⁻⁴	33,5	33,5
	5,5.10 ⁻⁴	50,4	59,6
	8,25.10 ⁻⁴	74,9	91,8
	1,1.10 ⁻³	94,2	115,7
		<i>12240</i>	<i>15920</i>
356,7 K	0	14,3	12,7
	2,7.10 ⁻⁴	31,2	33,5
	5,5.10 ⁻⁴	51,1	53,5
	8,25.10 ⁻⁴	62,7	74,2
	1,1.10 ⁻³	81,1	94,5
		<i>9890</i>	<i>12240</i>
363,2 K	0	15,8	13,5
	2,7.10 ⁻⁴	32,7	31,9
	5,5.10 ⁻⁴	46,5	48,7
	8,25.10 ⁻⁴	64,9	69,6
	1,1.10 ⁻³	90,3	94,2
		<i>10850</i>	<i>11920</i>

Système Cuivre-Histamine: $\Delta\omega$ et $\Delta\omega_r$ (en italique) des protons imidazole de la molécule à 400,13 MHz (en $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) (déplacements repérés par rapport au dioxane)

Température	[Cu ²⁺] (mol.l ⁻¹)	(C ₂)H	(C ₅)H
280,5 K	0	1578,7	1294,1
	2,7.10 ⁻⁴	1593,8	1311,8
	5,5.10 ⁻⁴	1604,5	1323,5
	8,25.10 ⁻⁴	1622,2	1346,2
	1,1.10 ⁻³	1639,0	1366,5
		<i>56100</i>	<i>67410</i>
285,5 K	0	1580,7	1295,7
	2,7.10 ⁻⁴	1594,9	1313,0
	5,5.10 ⁻⁴	1607,8	1327,4
	8,25.10 ⁻⁴	1626,6	1350,7
	1,1.10 ⁻³	1645,2	1370,5
		<i>65210</i>	<i>75830</i>
298 K	0	1583,7	1298,0
	2,7.10 ⁻⁴	1590,6	1317,6
	5,5.10 ⁻⁴	1613,7	1334,1
	8,25.10 ⁻⁴	1628,5	1355,6
	1,1.10 ⁻³	1652,7	1379,9
		<i>71480</i>	<i>81830</i>
308 K	0	1585,8	1299,2
	2,7.10 ⁻⁴	1599,6	1317,0
	5,5.10 ⁻⁴	1611,7	1332,2
	8,25.10 ⁻⁴	1626,8	1349,3
	1,1.10 ⁻³	1646,2	1367,0
		<i>60100</i>	<i>70520</i>
329 K	0	1588,0	1301,6
	2,7.10 ⁻⁴	1600,8	1318,1
	5,5.10 ⁻⁴	1611,7	1331,3
	8,25.10 ⁻⁴	1626,3	1349,9
	1,1.10 ⁻³	1640,4	1369,7
		<i>52690</i>	<i>68110</i>
350,5 K	0	1590,0	1303,3
	2,7.10 ⁻⁴	1602,5	1319,2
	5,5.10 ⁻⁴	1612,4	1331,4
	8,25.10 ⁻⁴	1624,3	1346,4
	1,1.10 ⁻³	1633,5	1358,0
		<i>43920</i>	<i>55170</i>
356,7 K	0	1589,8	1303,2
	2,7.10 ⁻⁴	1600,6	1317,1
	5,5.10 ⁻⁴	1612,2	1329,9
	8,25.10 ⁻⁴	1619,1	1340,2
	1,1.10 ⁻³	1631,5	1355,0
		<i>41320</i>	<i>51340</i>
363,2 K	0	1591,0	1304,2
	2,7.10 ⁻⁴	1600,6	1316,6
	5,5.10 ⁻⁴	1608,4	1327,4
	8,25.10 ⁻⁴	1618,6	1339,9
	1,1.10 ⁻³	1629,2	1353,6
		<i>38230</i>	<i>49430</i>

Système cuivre-histamine : $1/T_1$ et $1/T_{1r}$ (en italique) des protons à 400,13 MHz (en s^{-1}).

Température	[Cu ²⁺] (mol.l ⁻¹)	(C ₂)H	(C ₅)H	(C ₆)H ₂
308 K	0	0,1123	0,0769	0,4166
	2,7.10 ⁻⁴	4,0273	0,9090	2,0955
	5,5.10 ⁻⁴	5,3361	1,5439	3,4188
	8,25.10 ⁻⁴	12,1654	2,5510	5,2493
	1,1.10 ⁻³	15,9744	2,7762	4,9950
		<i>2387</i>	<i>421</i>	<i>737</i>
333 K	0	0,1254	0,1053	0,2967
	2,7.10 ⁻⁴	2,1417	0,3649	1,1124
	5,5.10 ⁻⁴	4,0032	0,7299	1,8119
	8,25.10 ⁻⁴	6,9492	1,2478	2,7878
	1,1.10 ⁻³	10,0000	1,6955	3,7299
		<i>1470</i>	<i>243</i>	<i>511</i>

Système cuivre-histamine : $1/T_1$ et $1/T_{1r}$ (en italique) des carbones à 100,6 MHz (en s^{-1}).

Température	[Cu ²⁺] (mol.l ⁻¹)	C ₄	C ₂ (H)	C ₅ (H)
308 K	0	0,0523	0,2732	0,2004
	2,7.10 ⁻⁴	0,1237	0,3875	0,2398
	5,5.10 ⁻⁴	0,2141	0,5181	0,2584
		<i>485</i>	<i>735</i>	<i>173</i>
Température	[Cu ²⁺] (mol.l ⁻¹)	C ₇ (H ₂)	C ₆ (H ₂)	
308 K	0	0,3174	0,3184	
	2,2.10 ⁻⁴	1,0000	0,4329	
	4,4.10 ⁻⁴	1,5151	0,5865	
	6,6.10 ⁻⁴	2,1418	0,7818	
		<i>449</i>	<i>116</i>	

Synthèse de la glycyllhistamine.

20 mmol (3,78 g) de BOC-glycine ;
20 mmol (3,68 g) de chlorhydrate d'histamine ;
30 ml de chloroforme ;
70 mmol (9,03 g) de N-éthyl-diisopropyl-amine ;
20 mmol (8,84 g) de BOP (benzotriazol-1-yloxy-tris-(diméthylamino)-phosphonium hexafluoro phosphate) ;
acide chlorhydrique dissous dans l'éther ;
acétate d'éthyle.

On place dans un ballon la BOC-glycine avec 1/3 du chloroforme et on agite. On y verse ensuite 1/3 de la N-éthyl-diisopropyl-amine afin de neutraliser le milieu et de permettre la dissolution de la BOC-glycine. On ajoute progressivement sous agitation le chlorhydrate d'histamine et 1/3 de l'amine jusqu'à totale dissolution. Petit à petit, on verse l'agent de couplage, le BOP. On ajoute ensuite de l'acide chlorhydrique dissous dans de l'éther de façon à neutraliser le mélange, et on laisse agiter quelques heures. Il se dépose sur les parois du ballon une pâte, que l'on rince plusieurs fois avec de l'éther anhydre. Puis on retire l'éther, on le remplace par de l'acétate d'éthyle, et on chauffe ce mélange à 55 °C environ, durant une demi-heure. Le précipité pâteux (il s'agit de glycyllhistamine) se décolle et prend l'apparence de petits grains durant ce laps de temps, alors que les diverses impuretés se dissolvent dans l'acétate d'éthyle. On récupère le précipité que l'on dissout par la suite dans du méthanol à chaud, puis on ajoute de l'acétate d'éthyle jusqu'à troubler la solution. On la laisse reposer toute une nuit. Des cristaux de glycyllhistamine apparaissent au fond du ballon et on les récupère après filtration.

Système Cuivre-Glycylistamine: $1/T_2$ et $1/T_{2r}$ (en italique) des protons imidazole de la molécule à 400,13 MHz (en s^{-1}).

Température	[Cu ²⁺] (mol.l ⁻¹)	(C ₂)H	(C ₅)H
280,5 K	0	9,4	10,4
	2,7.10 ⁻⁴	134,1	149,9
	5,5.10 ⁻⁴	210,2	244,6
	8,25.10 ⁻⁴	284,5	254,2
	1,1.10 ⁻³	-	-
		<i>29490</i>	<i>30700</i>
285,5 K	0	8,9	9,8
	2,7.10 ⁻⁴	120,1	138,7
	5,5.10 ⁻⁴	197,4	219,5
	8,25.10 ⁻⁴	232,2	289,2
	1,1.10 ⁻³	-	-
		<i>27770</i>	<i>34160</i>
298 K	0	8,4	9,2
	2,7.10 ⁻⁴	89,0	105,8
	5,5.10 ⁻⁴	148,6	184,4
	8,25.10 ⁻⁴	225,6	256,4
	1,1.10 ⁻³	260,9	316,3
		<i>23860</i>	<i>28450</i>
308 K	0	8,3	8,8
	2,7.10 ⁻⁴	72,0	87,5
	5,5.10 ⁻⁴	119,6	153,6
	8,25.10 ⁻⁴	181,2	225,1
	1,1.10 ⁻³	233,5	293,6
		<i>20820</i>	<i>26300</i>
329 K	0	8,3	8,6
	2,7.10 ⁻⁴	51,8	63,4
	5,5.10 ⁻⁴	84,4	108,1
	8,25.10 ⁻⁴	129,3	170,4
	1,1.10 ⁻³	167,3	220,0
		<i>14700</i>	<i>19720</i>
350,5 K	0	10,3	10,2
	2,7.10 ⁻⁴	41,8	51,6
	5,5.10 ⁻⁴	63,0	83,5
	8,25.10 ⁻⁴	92,5	131,7
	1,1.10 ⁻³	117,9	175,1
		<i>12240</i>	<i>15920</i>
356,7 K	0	12,7	11,9
	2,7.10 ⁻⁴	33,5	33,5
	5,5.10 ⁻⁴	50,4	59,6
	8,25.10 ⁻⁴	74,9	91,8
	1,1.10 ⁻³	94,2	115,7
		<i>9890</i>	<i>15240</i>

Système Cuivre-Glycylhistamine: $\Delta\omega$ et $\Delta\omega_r$ (en italique) des protons imidazole de la molécule à 400,13 MHz (en rad.s⁻¹) (déplacements repérés par rapport au dioxane).

Température	[Cu ²⁺] (mol.l ⁻¹)	(C ₂)H	(C ₅)H
280,5 K	0	1064,9	764,9
	2,7.10 ⁻⁴	1078,2	778,8
	5,5.10 ⁻⁴	1087,4	790,2
	8,25.10 ⁻⁴	1100,8	808,7
	1,1.10 ⁻³	1111,9	821,3
		<i>27230</i>	<i>33340</i>
285,5 K	0	1094,6	794,0
	2,7.10 ⁻⁴	1107,1	807,4
	5,5.10 ⁻⁴	1118,6	820,1
	8,25.10 ⁻⁴	1132,1	836,4
	1,1.10 ⁻³	1155,3	840,8
		<i>34240</i>	<i>28630</i>
298 K	0	1570,9	1265,8
	2,7.10 ⁻⁴	1585,4	1284,9
	5,5.10 ⁻⁴	1595,8	1297,3
	8,25.10 ⁻⁴	1611,9	1313,3
	1,1.10 ⁻³	1625,2	1336,3
		<i>31560</i>	<i>39600</i>
308 K	0	1575,7	1273,7
	2,7.10 ⁻⁴	1587,6	1286,5
	5,5.10 ⁻⁴	1597,4	1297,3
	8,25.10 ⁻⁴	1613,5	1314,2
	1,1.10 ⁻³	1625,7	1332,0
		<i>29460</i>	<i>33770</i>
329 K	0	1580,2	1277,1
	2,7.10 ⁻⁴	1590,9	1289,2
	5,5.10 ⁻⁴	1599,3	1299,2
	8,25.10 ⁻⁴	1612,2	1313,6
	1,1.10 ⁻³	1621,8	1324,7
		<i>24420</i>	<i>27960</i>
350,5 K	0	1582,9	1279,3
	2,7.10 ⁻⁴	1592,5	1290,1
	5,5.10 ⁻⁴	1600,2	1298,4
	8,25.10 ⁻⁴	1610,8	1311,5
	1,1.10 ⁻³	1622,2	1322,8
		<i>22630</i>	<i>25360</i>
356,7 K	0	1583,4	1279,2
	2,7.10 ⁻⁴	1592,6	1289,8
	5,5.10 ⁻⁴	1601,2	1303,2
	8,25.10 ⁻⁴	1611,1	1311,7
	1,1.10 ⁻³	1625,1	1324,2
		<i>24050</i>	<i>28174</i>

Système Cuivre-Glycylhistamine : $1/T_1$ et $1/T_{1r}$ (en italique) des protons à 400,13 MHz (en s^{-1}).

Température	[Cu ²⁺] (mol.l ⁻¹)	(C ₂)H	(C ₅)H	(C ₇)H ₂	(C ₆)H ₂
308 K	0	0,1599	0,1841	0,6825	0,7215
	$2,7 \cdot 10^{-4}$	5,0472	4,6696	1,4374	1,9500
	$5,5 \cdot 10^{-4}$	8,0032	8,1692	2,0852	2,9583
	$8,25 \cdot 10^{-4}$	12,1521	13,1164	3,0446	4,4245
	$1,1 \cdot 10^{-3}$	-	-	4,1416	6,1394
		<i>1638</i>	<i>1777</i>	<i>342</i>	<i>533</i>
333 K	0	0,0912	0,1101	0,4382	0,4679
	$2,7 \cdot 10^{-4}$	2,5454	2,3248	0,7326	1,0244
	$5,5 \cdot 10^{-4}$	4,5483	4,0851	1,0880	1,52335
	$8,25 \cdot 10^{-4}$	7,6946	6,7024	1,5666	2,3508
	$1,1 \cdot 10^{-3}$	-	9,2566	2,1027	3,1484
		<i>1042</i>	<i>877</i>	<i>167</i>	<i>268</i>

Système Cuivre-Histidine : $1/T_{1r}$ à 300 K, pD = 7,5.

	C ₂	C ₅	C ₄	C ₆	C ₇	C(O)
$1/T_{1r}$ (s ⁻¹)	778	127	629	178	606	410

Système Cuivre-Histidine : $1/T_{2r}$ pour le proton (C₅)H imidazole à 400,13 MHz (en s⁻¹).

température (K)	pD = 12,3	pD = 10,5	pD = 9,1	pD = 7,5
275	65800	60800	-	-
280	63800	60400	16100	-
285	64000	60000	17000	-
290	60000	56000	18900	12000
295	58200	52400	20400	12500
300	51600	48000	-	13500
305	46000	42000	26500	14400
310	41600	37600	-	16000
315	36680	32700	27800	17000
320	32400	30400	27400	18900
325	28000	28200	27000	-
330	26300	25800	24900	22500
335	22000	22000	24000	-
340	20300	19400	22300	23100
345	18000	17800	20400	-
350	16500	15300	19500	22700
355	14800	13800	16700	19200
360	11200	12700	14200	19000
365	8600	10800	12400	17000
370	-	-	-	16400



Système Cuivre-Histidine : $\Delta\omega_r$ pour le proton (C₅)H imidazole à 400,13 MHz (en rad.s⁻¹).

température (K)	pD = 12,3	pD = 10,5	pD = 9,1	pD = 7,5
275	19000	21300	-	-
280	26700	29000	3135	-
285	33700	35800	6455	-
290	39300	38000	10235	1700
295	43200	42400	12000	2900
300	45700	46500	-	3550
305	47200	46700	25100	4870
310	47900	48200	-	6220
315	48100	48300	27990	7320
320	48000	48200	29100	7550
325	47700	47200	31560	-
330	47300	46500	32350	11420
335	46700	45800	34991	-
340	46200	46000	35390	17510
345	45600	45100	36030	-
350	45000	44400	35510	24180
355	44400	43800	33615	25445
360	43900	43100	33050	27450
365	43300	42900	32900	27650
370	-	-	-	27395



Nom : CHAMPMARTIN

Prénom : Delphine

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY-I

en CHIMIE & PHYSICO-CHIMIE MOLECULAIRES

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 14 OCT 1997 ~ '90

Le Président de l'Université



Résumé

Le travail présenté dans ce mémoire concerne l'étude par relaxation RMN de molécules contenant un ou plusieurs groupes CO, complexés ou non, et de complexes métalliques.

Par des mesures de temps de relaxation longitudinale à fréquence variable et de facteurs Overhauser nucléaires, il est possible de déterminer en solution le terme d'anisotropie du tenseur d'écran $\Delta\sigma$ des noyaux de carbone-13 des groupes CO, ainsi que la constante de couplage quadripolaire χ de l'oxygène-17.

Mesurés dans diverses conditions, ces paramètres renseignent sur la structure électronique au niveau de la liaison CO et sur les interactions se produisant dans les systèmes envisagés.

Les termes d'anisotropie et constante de couplage quadripolaire obtenus en solution ont pu être comparés à ceux issus d'études à l'état solide.

Des calculs théoriques de ces paramètres ont été réalisés sur certains de nos systèmes, en vue d'une meilleure analyse de nos résultats expérimentaux.

L'étude des complexes paramagnétiques du cuivre (II) a conduit, par des mesures des temps de relaxation et de déplacements chimiques, à proposer des structures pour les espèces en solution, et à évaluer les paramètres dynamiques et cinétiques se rapportant à ces espèces.

Mots-clés : RMN, Relaxation, Groupe CO, Complexation, Paramagnétique, Dynamique, Structure.