

Mesure de susceptibilité magnétique par résonance magnétique nucléaire

FICHE TECHNIQUE DE LA MANIPULATION

Technique mise en œuvre. Résonance magnétique nucléaire ^1H

Durée. 1 heure (synthèse) & 1 heure (caractérisations)

Références bibliographiques.

- Sarah MOORE, **Preparation and Characterisation of Metal Acetylacetonate Complexes**, *Magritek*, 2015, consulté le 19/04/2022 sur <https://www.magritek.com/wp-content/uploads/2015/03/Lab-Manual-Metal-acetylacetonate-Complexes-web.pdf>
- Élodie MARTINAND-LURIN & Raymond GRÜBER, **40 expériences illustrées de chimie générale et organique**, *Dunod*, 2015.

Thèmes de montage associés (à titre indicatif).

- MC 5. Caractérisations structurales en chimie (conditionnement des échantillons pour l'analyse, point de fusion, RMN, UV, IR, Spectrométrie de masse, ...)

Données sur les composés chimiques.

Composés	M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	d	T_{fus} ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{\text{éb}}$ ($^{\circ}\text{C}$)	Phrases H
<i>tert</i> -butanol	74,12	0,775	25	82	H225, H319, H332, H335, H336
chloroforme- <i>d</i>	120,38	1,500	-64	60,9	H302, H315, H319, H331, H336, H351, H361d, H372
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	352,26	n.d.	159 – 161	-	H302, H315, H319, H335
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	353,17	1,35	180 – 181	-	H302+H312+H332, H318
$\text{Al}(\text{acac})_3$	324,31	1,42	190 – 193	-	H300, H315, H319, H335
$\text{Co}(\text{acac})_3$	356,26	1,41	213	-	H302, H317, H334

Mode opératoire.

Synthèse des complexes acétylacétonate de métal. Procéder à la synthèse des complexes $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$ et $\text{Fe}(\text{acac})_3$ conformément aux protocoles proposés dans Sarah MOORE, *Preparation and Characterisation of Metal Acetylacetonate Complexes*, *Magritek*, 2015 ou dans Élodie MARTINAND-LURIN & Raymond GRÜBER, *40 expériences illustrées de chimie générale et organique*, *Dunod*, 2015. Il conviendra de s'assurer que les complexes synthétisés ne présentent plus de traces de solvant de synthèse avant toute caractérisation ultérieure. Les complexes acétylacétonate de métal en question sont également disponibles commercialement.

Caractérisation par résonance magnétique nucléaire. Acquérir les spectres ^1H de résonance magnétique nucléaire suivant :

- spectre de l'acétylacétonone dans CDCl_3 en acquisition Quickscan ;
- spectre des complexes $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Mn}(\text{acac})_3$ et $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dans CDCl_3 en acquisition paramagnétique Powerscan (2 minutes, 40 acquisitions) ;
- spectre du mélange *tert*-butanol/ CDCl_3 en volume 10/90 en acquisition Quickscan ;
- spectre de $\text{Mn}(\text{acac})_3$ et $\text{Fe}(\text{acac})_3$ dissous à raison d'environ exactement 5,0 mg dans 500 μL de mélange *tert*-butanol/ CDCl_3 en volume 10/90 en acquisition paramagnétique Powerscan (2 minutes, 40 acquisitions).

Remarque. L'acquisition en mode paramagnétique permet d'élargir la largeur de la fenêtre de déplacements chimique pour pouvoir identifier les signaux qui aurait pu subir l'effet d'un composé paramagnétique.

Fondements de la manipulation.

Retour sur les fondamentaux en résonance magnétique nucléaire. Tout noyau d'atome d'hydrogène soumis à un champ magnétique \vec{B}_0 constant présente une résonance à la fréquence dite de LARMOR, notée ν_0 , vérifiant

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \quad (1)$$

avec γ , la facteur gyromagnétique du noyau d'hydrogène. En pratique, du fait des déplacements voire de la délocalisation électronique au sein de la structure moléculaire, l'environnement du noyau d'atome d'hydrogène est à l'origine d'un champ magnétique induit $\vec{B}_{\text{dia}} = \chi_{\text{dia}} \vec{B}_0$ où $\chi_{\text{dia}} < 0$ désigne la susceptibilité diamagnétique. D'après la loi de modération de LENZ, le champ magnétique induit s'oppose au champ principal, si bien que le champ ressenti B par le noyau d'hydrogène est modulé selon

$$B = B_0 (1 + \chi_{\text{dia}}) < B_0 \quad (2)$$

On parle alors d'écrantage diamagnétique du champ. Il en résulte une fréquence de résonance ν modulée par l'environnement, de même que pour le déplacement chimique δ

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 + \chi_{\text{dia}})}{2\pi} < \nu_0 \quad \text{d'où} \quad \delta = \frac{\nu - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} = \frac{\chi_{\text{dia}} - \chi_{\text{dia, réf}}}{1 + \chi_{\text{dia, réf}}} \quad (3)$$

Ainsi, c'est du fait des propriétés diamagnétiques moléculaires que les déplacements chimiques caractéristiques des noyaux d'hydrogène sont généralement compris entre 0 et 10 ppm.

Conséquences de l'introduction de composés paramagnétiques en résonance magnétique nucléaire.¹

L'introduction de composés paramagnétiques, c'est-à-dire de composés présentant des électrons non appariés, n'est pas sans conséquence en résonance magnétique nucléaire. Les signaux des composés diamagnétiques peuvent être fortement élargis et déplacés en termes de déplacement chimique. Ce comportement est dû à l'influence des électrons non appariés qui contribuent à raccourcir les temps de relaxation des noyaux, responsable de l'élargissement, ainsi que le champ magnétique ressenti du fait du champ magnétique induit d'origine paramagnétique $\vec{B}_{\text{para}} = \chi_{\text{para}} \vec{B}_0$ où $\chi_{\text{para}} > 0$ désigne la susceptibilité magnétique paramagnétique. La composante paramagnétique vient donc s'ajouter à la composante diamagnétique, à la seule différence que $|\chi_{\text{para}}| \sim 100$ à $1000 \chi_{\text{dia}}$, si bien que le champ ressenti peut alors s'écrire

$$B = B_0 (1 + \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}}) > B_0 \quad (4)$$

À nouveau, la fréquence de résonance des noyaux d'hydrogène et donc leur déplacement chimique est donc modifiée, en présence d'un composé paramagnétique, selon

$$\nu = \frac{\gamma B_0 (1 + \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}})}{2\pi} > \nu_0 \quad (5)$$

Résultats.

Certains complexes acétoacétonate de métal peuvent se comporter comme des composés paramagnétiques, selon la présence d'électrons non appariés au sein des orbitales d des complexes considérés. Ce caractère paramagnétique peut d'ailleurs dépendre du caractère champ fort ou champ faible de chaque espèce. Parmi les complexes étudiés, la (ou les) configuration(s) électronique(s) du bloc d sont listées ci-après, de sorte à pouvoir conclure sur la nature de la configuration électronique effective à l'aide des résultats expérimentaux.

Complexe	Nombre d'électrons d	Configuration électronique d
Al(acac) ₃	0	-
Co(acac) ₃	6	$(t_{2g})^6$ [diamagn.]
Mn(acac) ₃	4	$(t_{2g})^4$ [paramagn.]
Fe(acac) ₃	5	$(t_{2g})^5$ [paramagn.]

1. Il convient de préciser que la description proposée ci-après n'est que qualitative et ne prend pas en compte une approche fine avec les interactions de contact et de pseudo-contact.

Comparaison des spectres du ligand et des complexes dans CDCl_3 . La comparaison des spectres du ligand seul et du ligand au sein du complexe métallique permet de conclure sur le caractère paramagnétique ou diamagnétique du centre métallique.

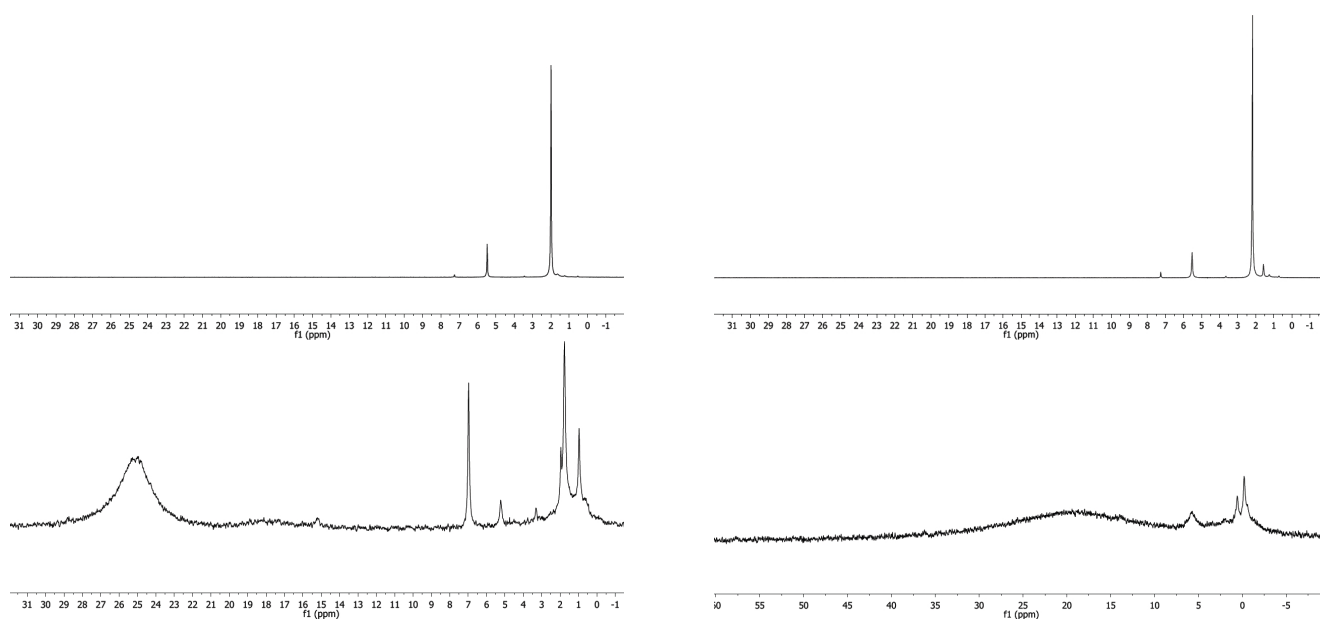


FIGURE 1 – Spectre de résonance magnétique nucléaire ^1H des complexes acétoacétonate de métal dans CDCl_3 acquis avec le mode paramagnétique. (En haut à gauche) $\text{Al}(\text{acac})_3$ (En haut à droite) $\text{Co}(\text{acac})_3$ (En bas à gauche) $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (En bas à droite) $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Les signaux du ligand dans le cas du complexe $\text{Al}(\text{acac})_3$ et $\text{Co}(\text{acac})_3$ restent fins et ne sont que peu modifiés en termes de déplacement chimique. Ce constat permet d'affirmer que le centre métallique présente une contribution diamagnétique. Si ce résultat n'est en rien surprenant dans le cas de $\text{Co}(\text{acac})_3$ en absence de métal d , dans le cas de $\text{Co}(\text{acac})_3$ en revanche, la nature diamagnétique du complexe permet d'établir le fait qu'il s'agit d'un complexe à bas spin à champ fort, de configuration électronique (t_{2g})⁶. Par ailleurs, l'élargissement des signaux et l'importance de leur décalage en déplacement chimique dans le cas de $\text{Mn}(\text{acac})_3$ et de $\text{Fe}(\text{acac})_3$ est tout à fait cohérent avec leur caractère paramagnétique, quelle que soit la configuration électronique considérée. Pour autant, à ce stade, il n'est pas envisageable d'identifier laquelle d'entre elles est effective, justifiant le recours à la méthode d'EVANS pour mesurer la susceptibilité paramagnétique de ces complexes.

Mesure de la susceptibilité magnétique de complexe via la méthode d'EVANS. La détermination de la susceptibilité paramagnétique par la méthode d'EVANS repose sur la quantification de l'effet d'un composé paramagnétique sur les signaux d'une espèce, ici le *tert*-butanol, qui n'interagit pas chimiquement avec le composé en question. Aussi, en comparant la fréquence du signal des noyaux d'hydrogène du groupement tertibutyle en absence (ν_{sans}) et en présence (ν_{avec}) du composé paramagnétique, il vient

$$\Delta\nu = \nu_{\text{avec}} - \nu_{\text{sans}} \sim \frac{\gamma B_0 (1 + \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{dia}})}{2\pi} - \frac{\gamma B_0 (1 + \chi_{\text{dia}})}{2\pi} = \frac{\gamma B_0 \chi_{\text{para}}}{2\pi} \sim \nu_0 \chi_{\text{para}} \quad (6)$$

Ainsi, le décalage en fréquence dû à l'introduction d'un composé paramagnétique est une mesure directe de la susceptibilité paramagnétique du composé en question. En prenant en compte une description plus fine du système avec notamment des critères géométriques, EVANS a montré que

$$\chi_{\text{para}} = \frac{3 \Delta\nu}{2\pi \nu_0} \quad (7)$$

Remarque. Ce résultat n'est valable que pour un champ magnétique orthogonal à l'orientation de l'échantillon, ce qui est le cas du spectromètre de résonance magnétique SPINSOLVE de MAGRITEK.

Pour rendre compte de la dépendance en concentration en composé paramagnétique, on définit la susceptibilité paramagnétique molaire définie par

$$\chi_{\text{para, m}} = \frac{\chi_{\text{para}}}{c} \quad \text{si bien que} \quad \chi_{\text{para, m}} = \frac{3 \Delta \nu}{2 \pi \nu_0 c} \quad (8)$$

avec c la concentration molaire en composé paramagnétique, généralement exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

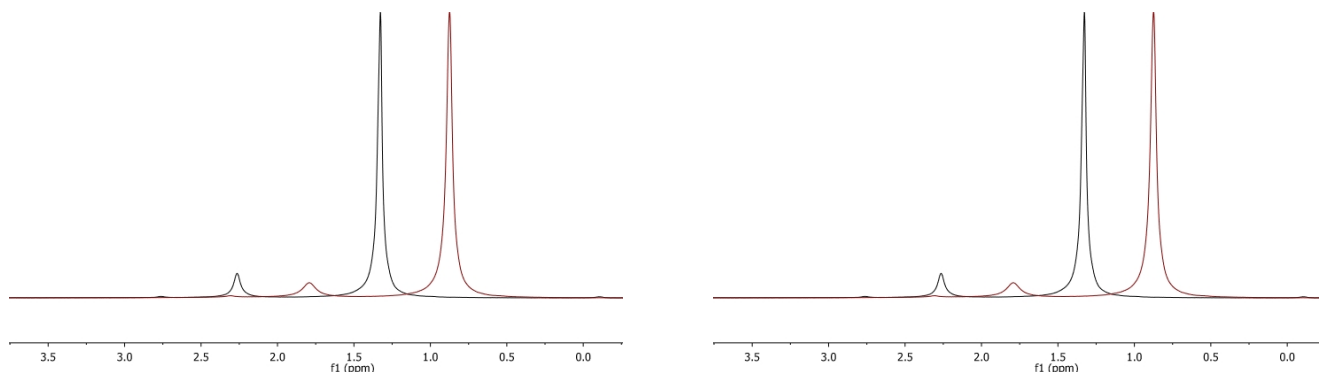


FIGURE 2 – Spectre de résonance magnétique nucléaire ^1H du mélange *tert*-butanol/ CDCl_3 en volume 10/90 en absence (noir) et en présence (rouge) d'environ exactement 5,0 mg de complexe $\text{Mn}(\text{acac})_3$ (à gauche) et $\text{Fe}(\text{acac})_3$ (à droite).

Dans la mesure où $\nu = \Delta\delta \nu_0$ avec $\Delta\delta$, la différence de déplacement chimique en présence et en absence de composé paramagnétique, et ν_0 la fréquence du spectromètre de résonance magnétique nucléaire ^1H , il vient²

$$\chi_{\text{para, m}} = \frac{3 \Delta\delta}{2 \pi c} \approx 0,477 \times \frac{\Delta\delta}{c} \quad (\chi_{\text{para, m}} \text{ en } \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } c \text{ en } \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) \quad (9)$$

De sorte à pouvoir conclure sur la configuration électronique des complexes, il convient de déterminer le moment magnétique effectif μ_{eff} , exprimé en magnéton de BOHR μ_{B} , à partir de la susceptibilité magnétique molaire $\chi_{\text{para, m}}$, via

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3 k_{\text{B}} \pi^2 \chi_{\text{para, m}} T}{\mathcal{N}_{\text{A}} \mu_{\text{B}}^2}} \approx 2828 \sqrt{\chi_{\text{para, m}} T} \quad (\mu_{\text{eff}} \text{ en } \mu_{\text{B}}, \chi_{\text{para, m}} \text{ en } \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } T \text{ en K}) \quad (10)$$

où k_{B} , \mathcal{N}_{A} et μ_{B} correspondent respectivement à la constante de BOLTZMANN, à la constante d'AVOGADRO et au magnéton de BOHR.

Numériquement, pour les complexes $\text{Mn}(\text{acac})_3$ et $\text{Fe}(\text{acac})_3$, il vient

Complexe	$\Delta\delta$ (ppm)	c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\chi_{\text{para, m}}$ ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	μ_{exp} (μ_{B})
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	0,473	28,4	$7,94 \cdot 10^{-9}$	4,35
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	0,965	40,0	$1,15 \cdot 10^{-8}$	5,23

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec la formule du spin seul de VAN VLECK qui permet d'estimer, en première approximation, la valeur du moment magnétique effectif – exprimée en magnéton de BOHR μ_{B} – pour un complexe paramagnétique présentant n spins célibataires

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} \quad (11)$$

On peut ainsi identifier les configurations électroniques effectives pour les complexes $\text{Mn}(\text{acac})_3$ et $\text{Fe}(\text{acac})_3$.

Complexe	μ_{exp} (μ_{B})	n	$\mu_{\text{spin seul}}$ (μ_{B})	Configuration électronique effective	Champ Δ_o
$\text{Mn}(\text{acac})_3$	4,35	4	4,90	$(t_{2g})^3 (e_g)^1$	faible
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	5,23	5	5,91	$(t_{2g})^3 (e_g)^2$	faible

On pourra noter que, à ligand constant, les complexes $\text{Mn}(\text{acac})_3$ et $\text{Fe}(\text{acac})_3$ sont à champ faible tandis que le complexe $\text{Co}(\text{acac})_3$ est à champ fort. Ce résultat se justifie par l'attraction électrostatique due à l'ion Co^{3+} plus marquée que pour Mn^{3+} et Fe^{3+} du fait d'une charge nucléaire plus importante.

2. Les expressions proposées dans le document de MAGRITEK sont exprimées en unités du système CGS contrairement au développement proposé en unités du système international.