

Avancées technologiques en RMN au profit de l'étude d'un précurseur cyanuré paramagnétique

A. Flambard⁽¹⁾, R. Lescouëzec⁽¹⁾, G. Laurent⁽²⁾.

⁽¹⁾*Institut Parisien de Chimie Moléculaire – UMR CNRS 7201*

Université Pierre et Marie Curie, Paris 6

75252 Paris Cedex 05 France

⁽²⁾*Institut des Matériaux de Paris Centre*

Laboratoire de la Chimie de la Matière Condensée de Paris – UMR CNRS 7574

Université Pierre et Marie Curie, Paris 6

75252 Paris Cedex 05 France

Alors que la spectroscopie RMN à l'état solide est devenue une technique de choix dans l'étude de composés diamagnétiques, elle est encore largement sous utilisée dans le cas des matériaux paramagnétiques bien que les premières études de tels matériaux datent des années 80. C'est d'autant plus vrai dans le domaine du magnétisme moléculaire où la RMN paramagnétique reste très marginale alors que les informations qui peuvent en être extraites ne sont pas uniquement structurales mais aussi magnétiques !¹

Pourquoi ? La RMN de composés paramagnétiques est une méthode qui permet la détermination, même en faible quantité, de la densité de spin sur le noyau observé. Ceci résulte de l'extrême sensibilité de la résonance nucléaire à la présence d'électrons célibataires dans l'environnement du noyau sondé (interactions hyperfines). Ainsi, le couplage entre un noyau et un électron non apparié donne lieu à un élargissement (sous l'effet de l'interaction dipolaire) et à un déplacement (sous l'effet de l'interaction de contact de Fermi) considérables des signaux de RMN, qui est lui-même directement relié à la densité de spin.

Si les développements méthodologiques ont été limités pour la caractérisation des systèmes paramagnétiques, les problèmes de détection et de résolution des signaux RMN de ces composés en ont été la cause. En effet, des temps de relaxation extrêmement court du spin nucléaire et des fenêtres spectrales extrêmement importantes (distribution de déplacement chimique étendue dû au shift paramagnétique) engendrent des difficultés dans l'acquisition mais aussi dans le traitement et l'analyse des spectres RMN. Toutefois même si il est désormais plus facile de remédier à ces problèmes grâce à l'arrivée des dernières générations de spectromètres, lesquelles disposent de dispositifs électroniques de plus en plus performants (convertisseur analogique-numérique, récepteur numérique 2nd génération), il est souvent nécessaire d'effectuer une correction des signaux par traitement manuel et/ou mathématique.

Nous présentons ici l'étude RMN à l'état solide sur le complexe magnétique anisotrope, précurseurs de molécule aimant : *fac*-[Fe(Tp)(CN)₃] [3] (Tp = anion tris-pyrazolyl-borate). Nous montrerons qu'il est possible d'établir la nature des mécanismes d'extension de la densité de spin à travers le pont cyanure en sondant directement les atomes de ¹³C et ¹⁵N. Nous montrerons également les différentes mesures réalisées en RMN ¹³C afin d'obtenir des spectres exploitables : traitement du signal, haut champ magnétique et très haute vitesse de rotation.

[1] A. Flambard, F.H. Köhler, R. Lescouëzec, **Revisiting Prussian blue analogues with solid-state MAS NMR spectroscopy : spin density and local structure in Cd₃[Fe(CN)₆]₂.15H₂O**, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48 (2009) 1673-1676