

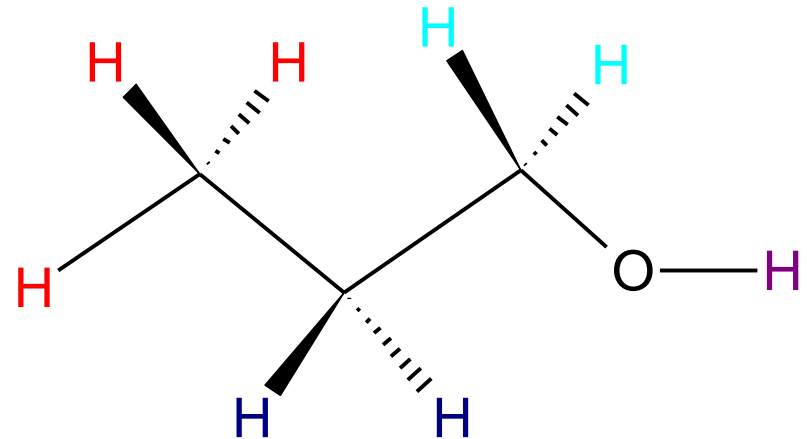
Chapitre 2

Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Introduction

- La spectroscopie RMN sert à **identifier la structure** des molécules.
- La RMN permet de **détecter les noyaux atomiques** et indique dans quel type **d'environnement chimique** ils se trouvent dans la molécule.

La RMN du proton peut différencier les hydrogènes de couleurs différentes



1. Principe

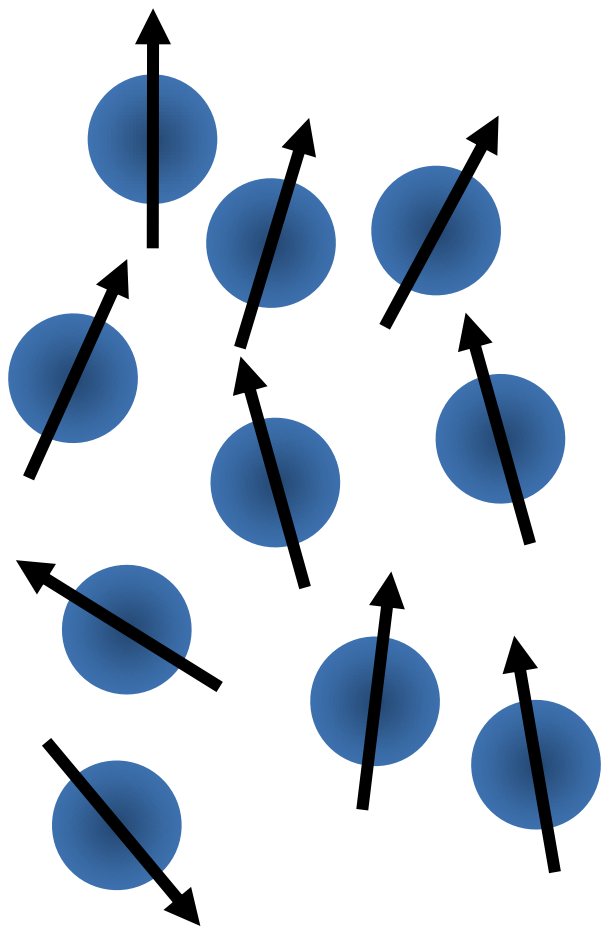
- La RMN repose sur certaines propriétés magnétiques des noyaux des atomes composant les molécules.

- Détection du phénomène RMN, qui se produit lorsque des noyaux atomiques de spin non nuls sont placés dans un champ magnétique extérieur et qu'ils sont excités par un rayonnement radiofréquence accordé sur les différences d'énergie entre les différents états possibles du spin nucléaire.

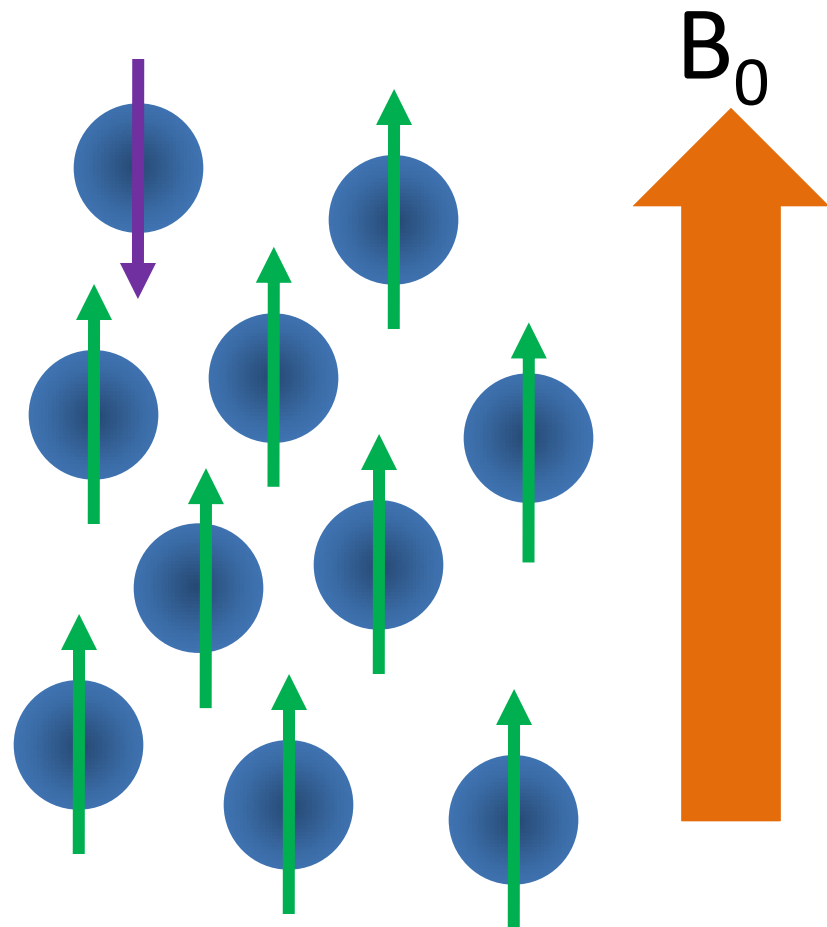
Analogie

- Le noyau de l'atome d'hydrogène ^1H a un comportement magnétique analogue à celui d'une aiguille aimantée.
- En absence de tout champ magnétique, une aiguille aimantée s'oriente de façon quelconque.
- En présence d'un champ magnétique, elle s'oriente soit dans le même sens que ce champ magnétique ou au sens opposé.

En absence de B_0

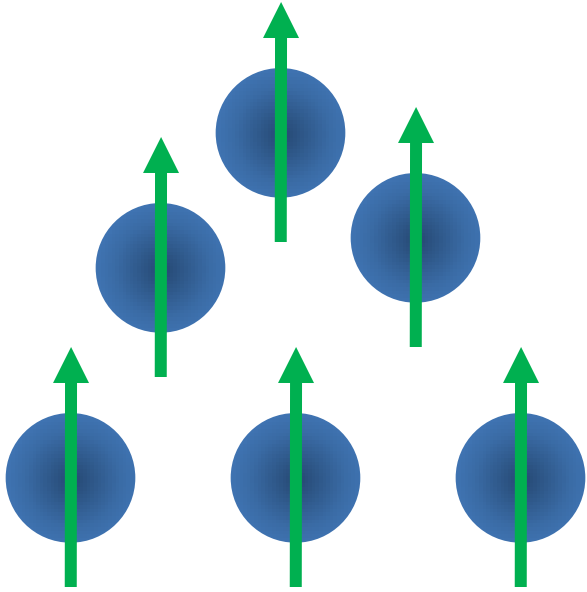


En présence de B_0

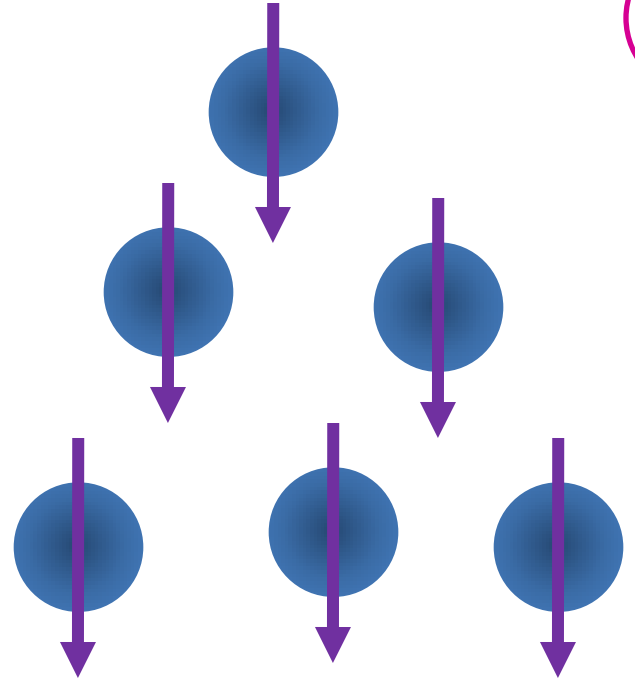




B_0



E_{Alfa}



E_{Beta}



2. Notion de spin nucléaire

- Le noyau possède une charge positive et tourne sur lui même (spin).
- Le noyau possède un **nombre quantique de spin**, noté I (comme le s des électrons).
- I entier ou demi entier
- Selon la mécanique quantique, un noyau de spin I placé dans un champ magnétique uniforme ne peut prendre que $2I+1$ orientations/axe arbitraire
- Ses orientations sont caractérisées par un **nombre quantique magnétique** m_I
- $m_I = I, I-1, \dots, -I$

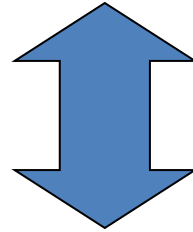
Noyau

- Neutrons + protons
- **Z**: Nombre de protons
- **A**: nombre de masse
- $A = Z + N$

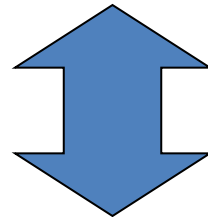
Nombre quantique de spin nucléaire (I)

Z	N	I
Paire	Paire	0
Paire	Impaire	$\frac{1}{2}$ entier
Impaire	Paire	$\frac{1}{2}$ entier
Impaire	Impaire	Entier

**(2l+1) orientations possibles
du moment magnétique**



(2l+1) niveaux énergétiques



**différentes valeurs du nombre quantique
magnétique m_l :**

$$m_l = l, l-1, l-2, \dots -l$$

Exemple

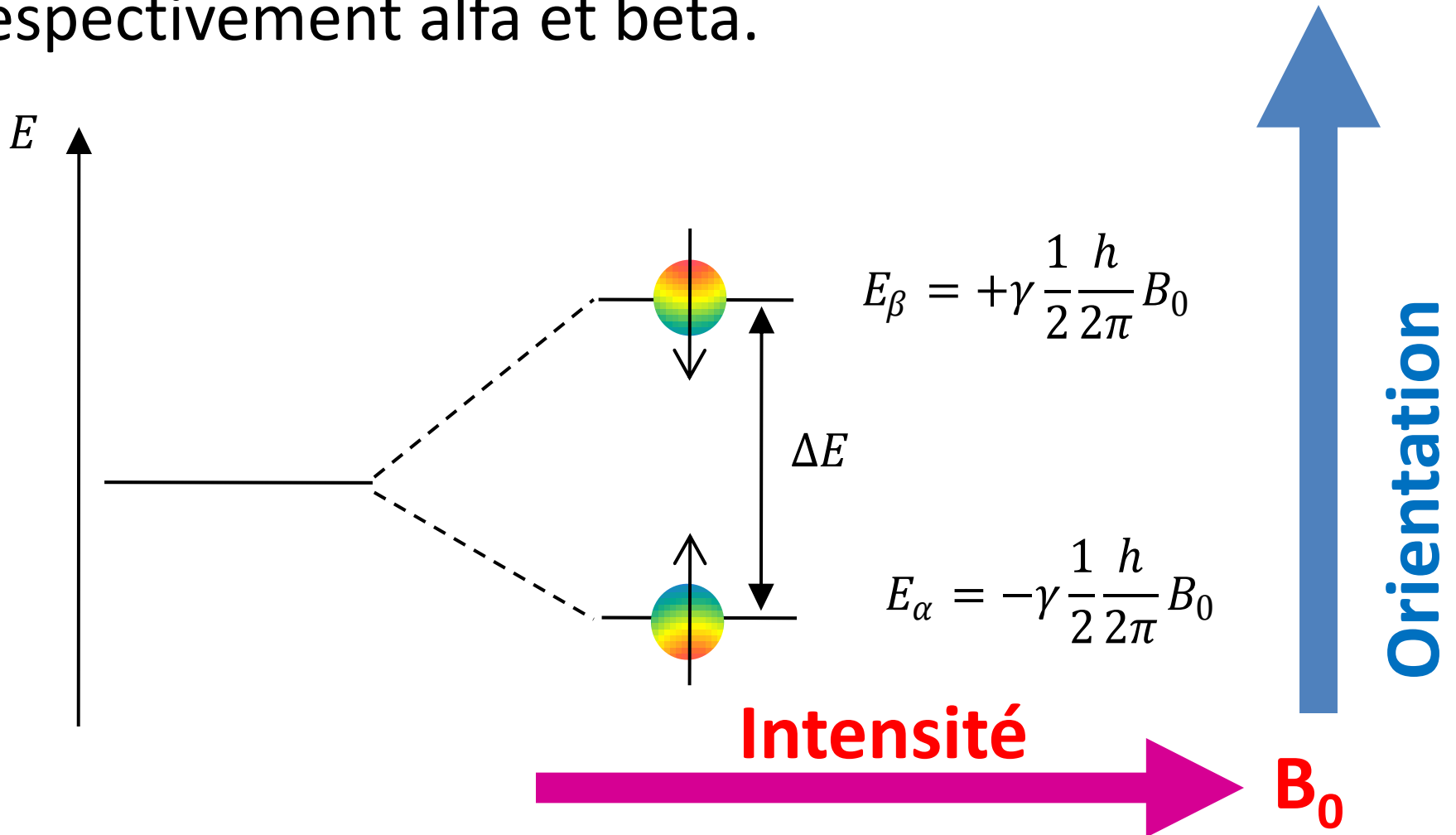
	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$	${}^{12}_6\text{C}$	${}^{13}_6\text{C}$	${}^{14}_7\text{N}$	${}^{16}_8\text{O}$
I	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	1	0
$2I + 1$	2	3	1	2	3	1
m_s	$+\frac{1}{2}$	+1	0	$+\frac{1}{2}$	+1	0
	$-\frac{1}{2}$	0		$-\frac{1}{2}$	0	
		-1			-1	

N.B

« Seuls les noyaux de spin non nul sont actifs en RMN »

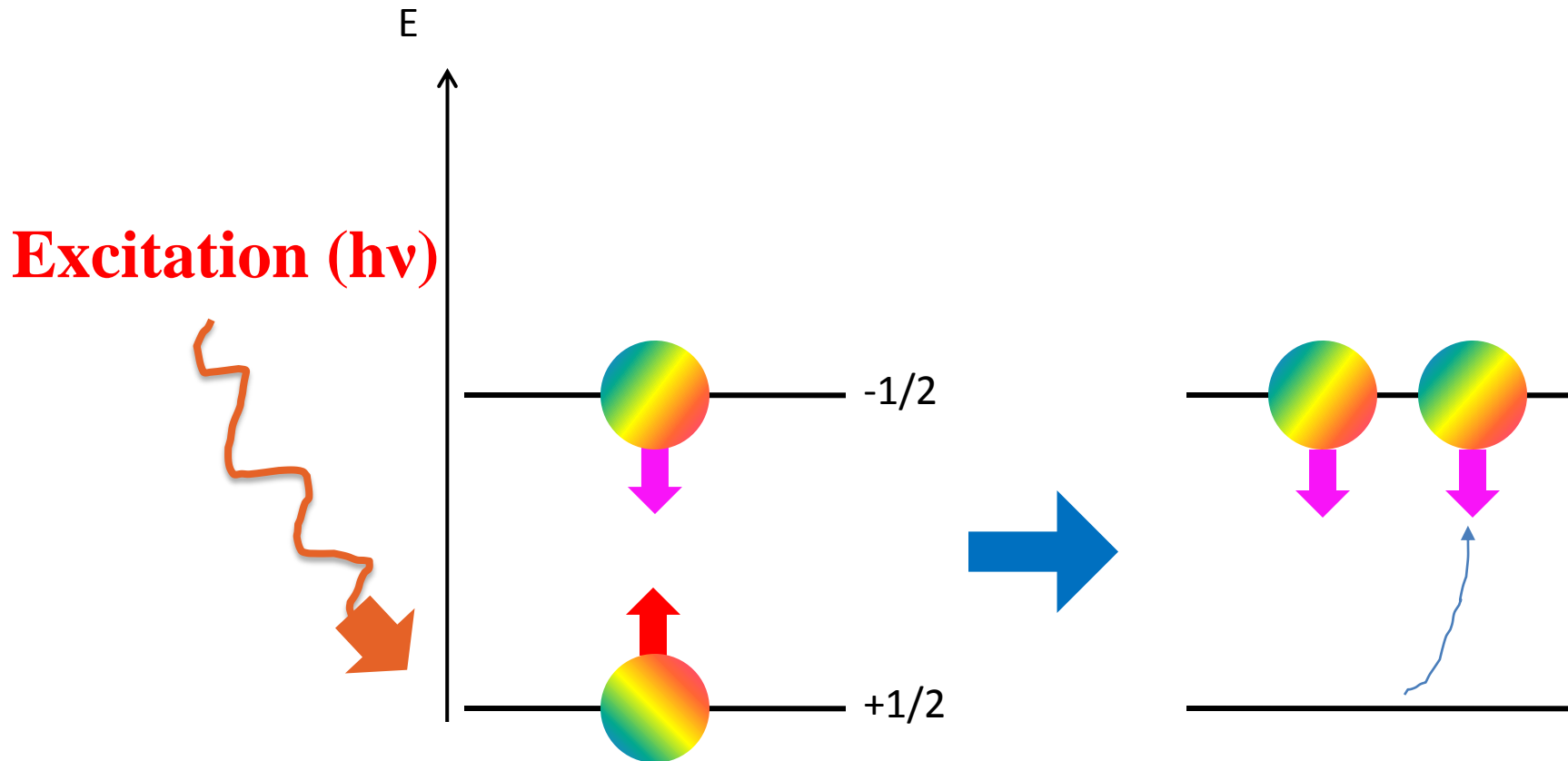
3. Energie du noyau ^1H en présence d'un champ magnétique extérieur

Pour H : $l=1/2$ et donc $m=+1/2, -1/2$ noté respectivement alfa et beta.



Résonance

La RMN consiste à réaliser une transition entre les deux niveaux d'énergie grâce à une onde électromagnétique de fréquence ν (domaine radio).



Energie à fournir:

$$\Delta E_{\alpha-\beta} = +\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0 - \left(-\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0 \right) = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

Or $\Delta E = h\nu_0$ ν_0 : fréquence de l'onde EM

$$\nu_{\alpha \rightarrow \beta} = \nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

ν_0 est la fréquence que doit avoir l'onde EM pour qu'il y ait transition: fréquence de résonance

- La **fréquence de résonance** dépend de B_0 et du noyau étudié.
- Elle est de l'ordre de la **centaine de MHz**
- *Exemple : pour H, et $B_0=9,4T$; $\nu_0 = 400 \text{ MHz}$*

4. Blindage/Déblindage

- La circulation des électrons (assurant les liaisons) crée un champ magnétique très faible.
- Ce champ induit s'oppose au champ magnétique extérieur appliqué.
- Cet effet d'écran magnétique, appelé « blindage » conduit à un décalage de la fréquence de résonance par rapport à celle qu'on aurait observé pour le même noyau s'il était dans le vide (isolé).

- L'effet d'écran est quantifié au moyen de la constante d'écran sigma (directement proportionnelle à la densité du nuage électronique qui entoure le noyau)

$$B_{\text{eff}} = B_0 (1 - \delta)$$

B_{eff} : champ effectif atteignant le noyau

δ : constante d'écran (supérieur à zéro)

✓ Le champ magnétique ressenti par le noyau est donc plus faible que B_0 .

- Chaque proton dans une molécule est blindé à des degrés divers dépendant de son environnement électronique.
- Plus l'atome d'hydrogène est à proximité d'un substituant très électronégatif (oxygène, halogènes, ...), plus il sera déblindé.

5. Groupes de proton et protons équivalents

- On considère des protons comme équivalents s'ils sont portés par le même atome de carbone, ou s'ils sont portés par des atomes de carbone impliqués dans une relation de symétrie dans la molécule.
- Le nombre de signaux est égal au nombre de groupes d'atomes équivalents.

6. Déplacement chimique

- Le déplacement chimique est défini comme suit :

$$\delta = \frac{\nu_{subs} - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6 \text{ (ppm)}$$

- ν_{subs} : Fréquence de résonance du proton dans la molécule en Hz;
- ν_{Ref} : Fréquence de résonance du proton dans la molécule de référence (TMS) en Hz;
- ν_0 : Fréquence de résonance du proton isolé en Hz;
- 10^6 : Facteur multiplicatif pour obtenir des valeurs sans puissance.

TMS

- Le standard utilisé est le tétraméthylsilane (TMS), $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$
- 12 atomes d'hydrogène équivalents
- Représentés par un seul signal bien défini,
- le signal de ses ^1H apparaît à des champs plus forts que la plupart des signaux de ^1H des autres composés organiques, ce qui rend son pic facile à reconnaître,

- inerte, de sorte qu'il ne réagit pas avec la plupart des composés organiques
- son point d'ébullition est bas, on peut aisément l'extraire de l'échantillon à la fin de l'analyse.

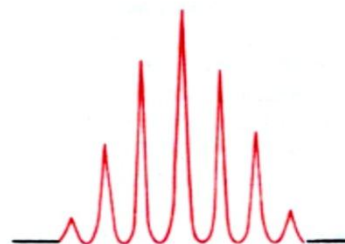
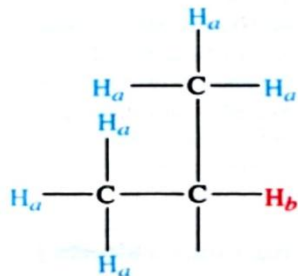
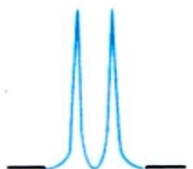
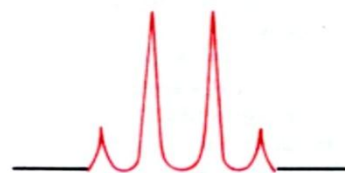
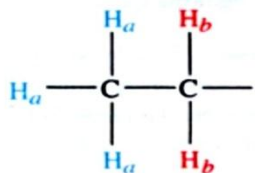
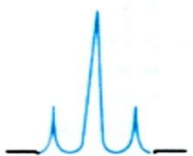
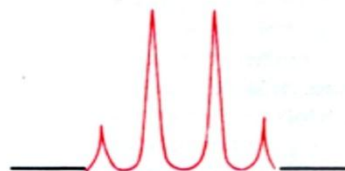
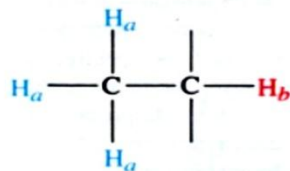
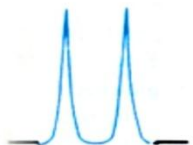
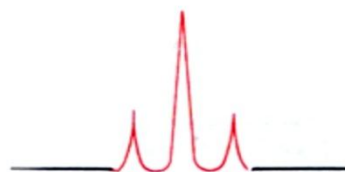
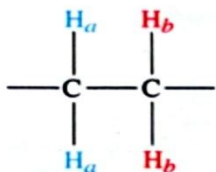
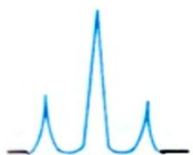
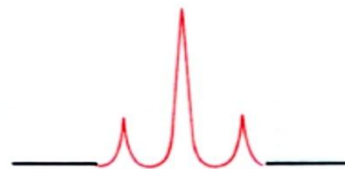
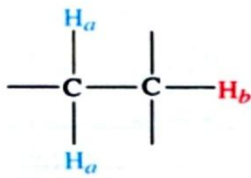
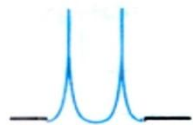
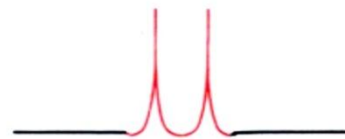
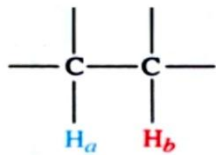
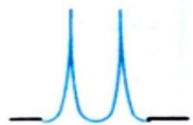
7. Multiplicité des signaux (règle des (n+1)-uplets)

- Le signal de résonance d'un proton peut-être constitué d'un pic unique et très fin, ou de multiplets. Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents (couplage).
- Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples.

Motif de fragmentation pour H_a

Structure

Motif de fragmentation pour H_b

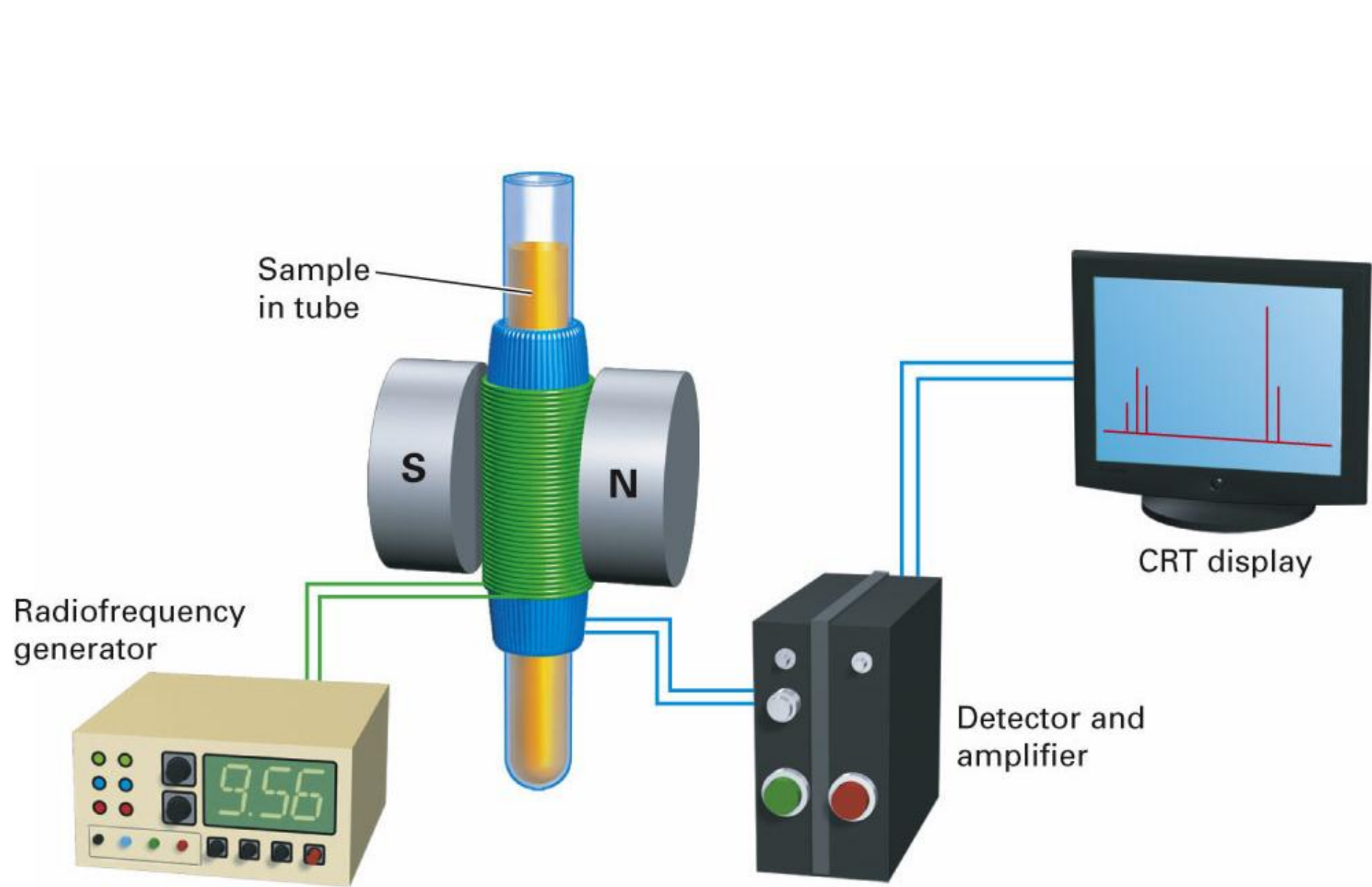


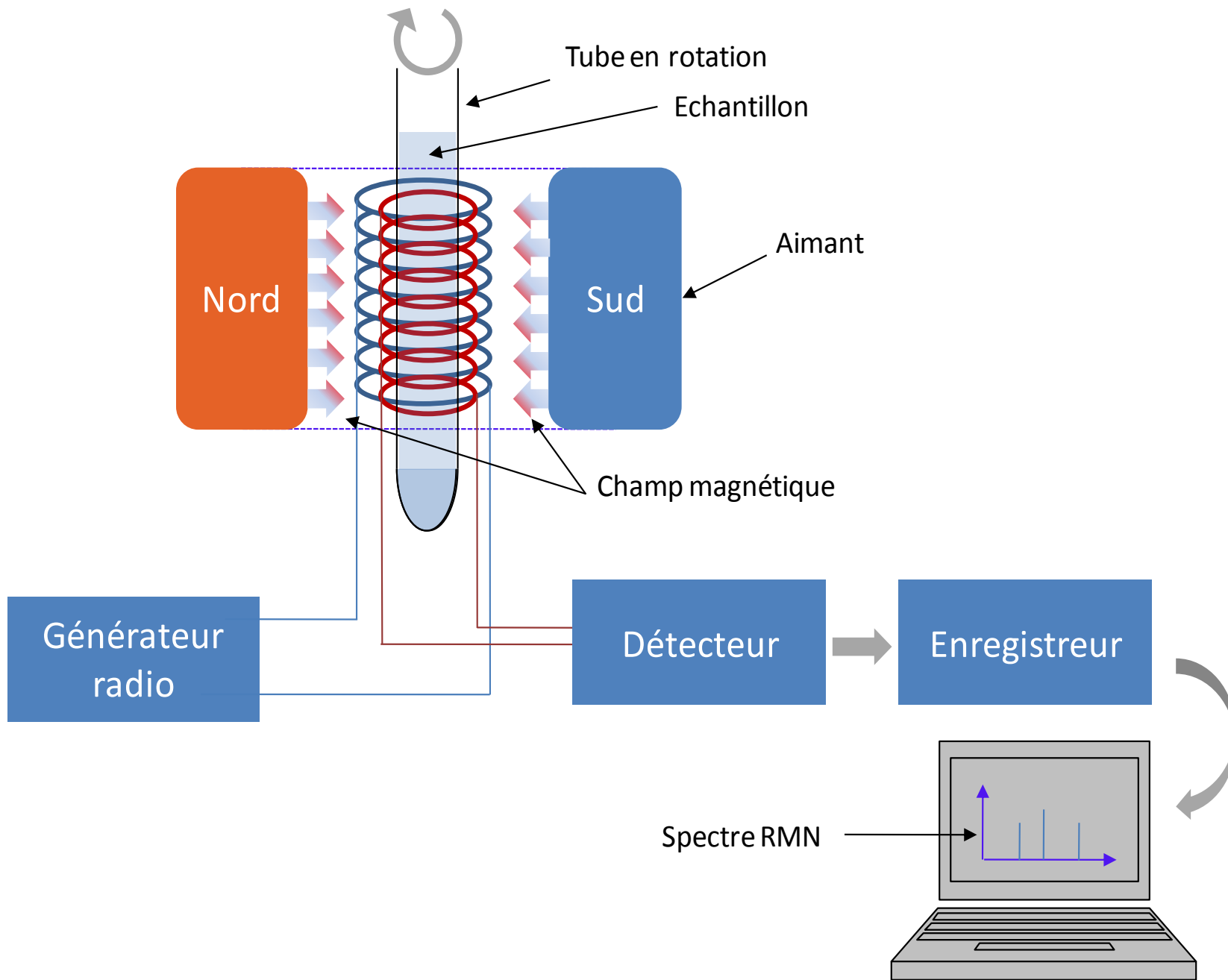
Couplage spin-spin : motifs usuels

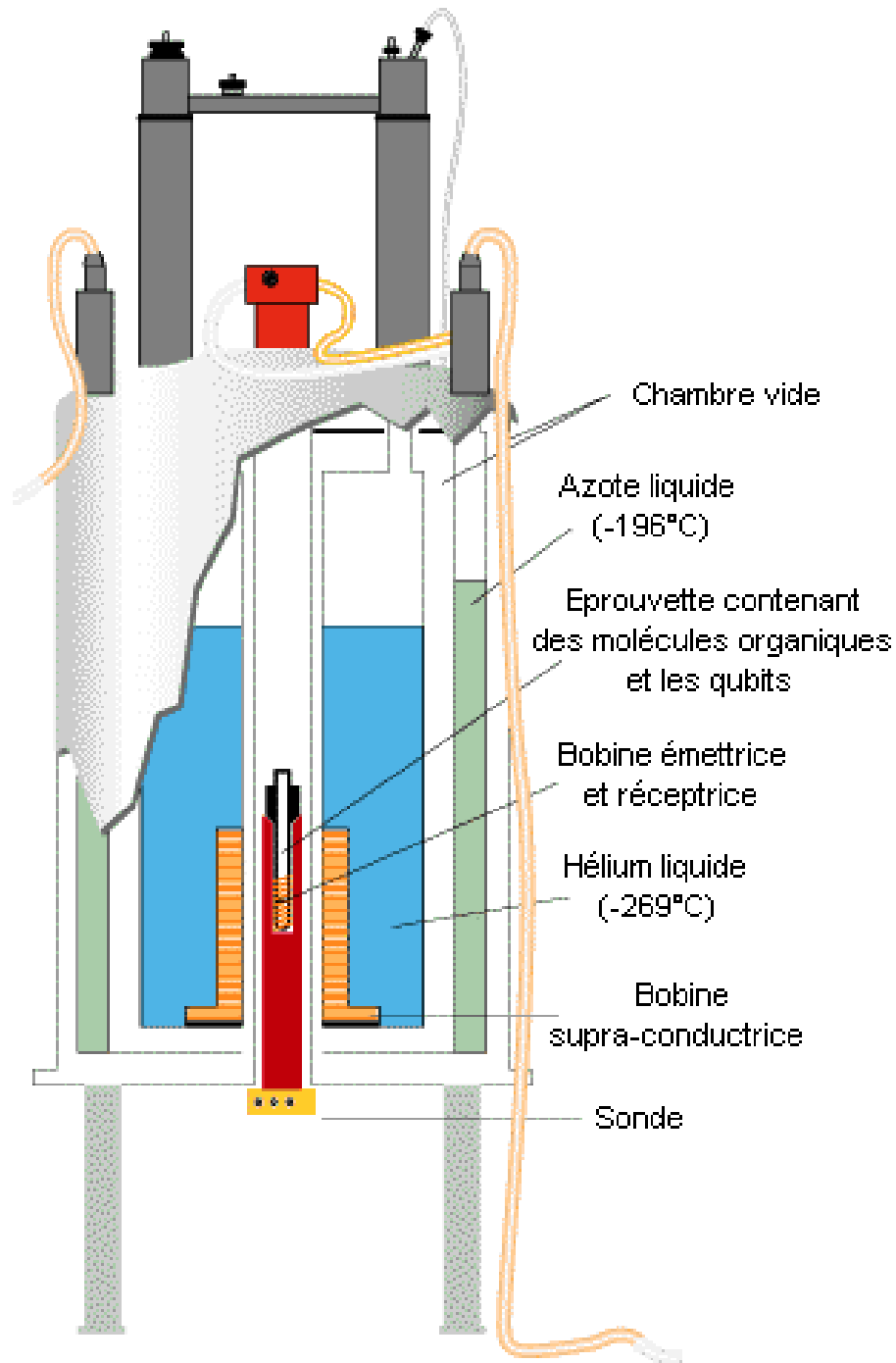
Protons équivalents	Nombre de raies	Nom du multiplet	Intensités relatives
0	1	Singulet (s)	1
1	2	Doublet (d)	1 1
2	3	Triplet (t)	1 2 1
3	4	Quadruplet (q)	1 3 3 1
4	5	Quintuplet (qn)	1 4 6 4 1

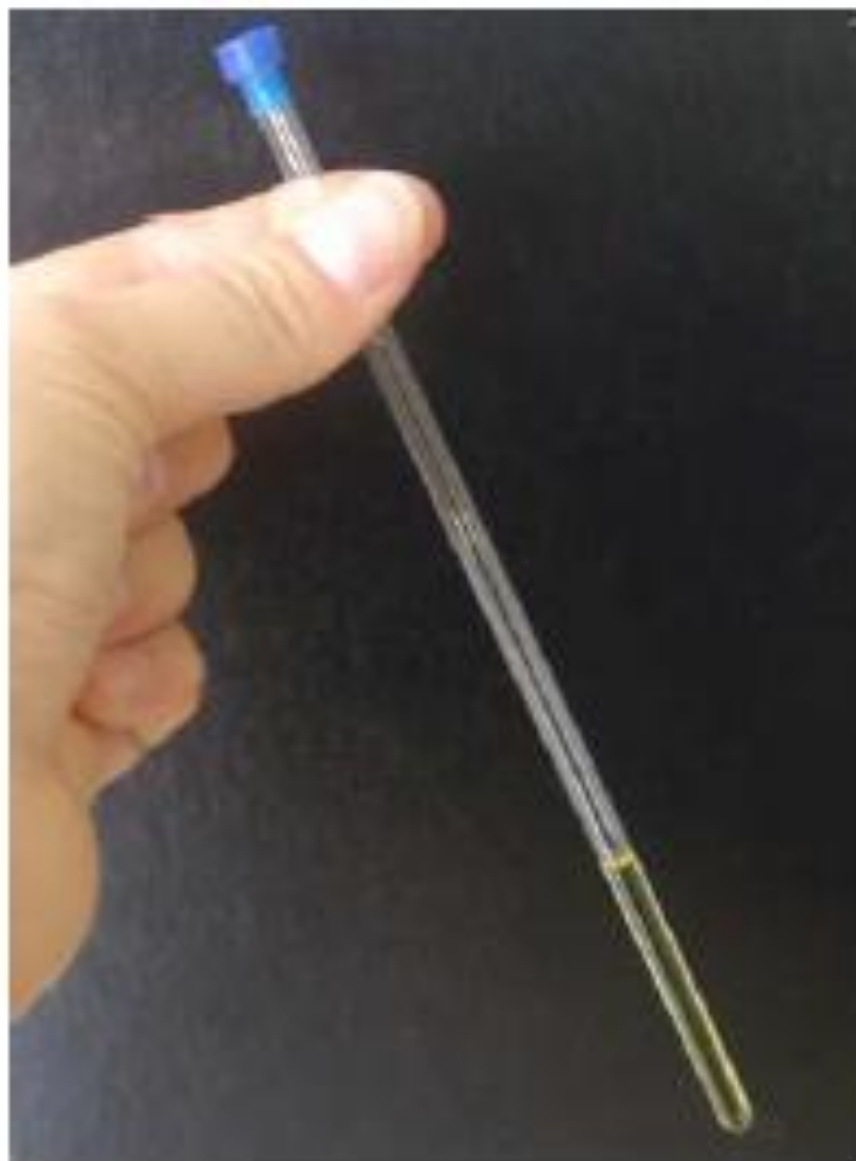
8. Expérimental

- Echantillon placé dans un **champ magnétique uniforme et constant B_0**
- Champ magnétique de **fréquence variable ν** appliqué.
- **Lorsque $\nu = \nu_0$ (fréquence propre), il y a transition (résonance).**
- Lors du **retour à l'équilibre**, le basculement des moments magnétiques de spin **induit un courant électrique**, enregistré, puis amplifié.









8.1. Allure d'un spectre RMN

- Un spectre de RMN représente un certain nombre de signaux très fins, simples ou multiples.
- En ordonnée : intensité du signal RMN (en unités arbitraires).
- En abscisse : une grandeur liée à la fréquence de résonance du proton, appelée déplacement chimique δ (en parties par million : ppm), l'axe étant orienté de droite à gauche.

8.2. Courbe d'intégration

- La courbe d'intégration sert à la détermination du nombre d'atomes d'hydrogène équivalents responsables du signal.
- La hauteur de chaque palier est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène équivalents responsable du signal.

Démarche:

- Pour connaître le nombre d'atomes d'hydrogène responsables d'un pic ou d'un ensemble de pic, on mesure à la règle :
- La hauteur globale de la courbe.
- La hauteur de chaque palier.
- Nombre total d'atomes d'hydrogène de la molécule grâce à la formule brute.
- On applique l'équation:

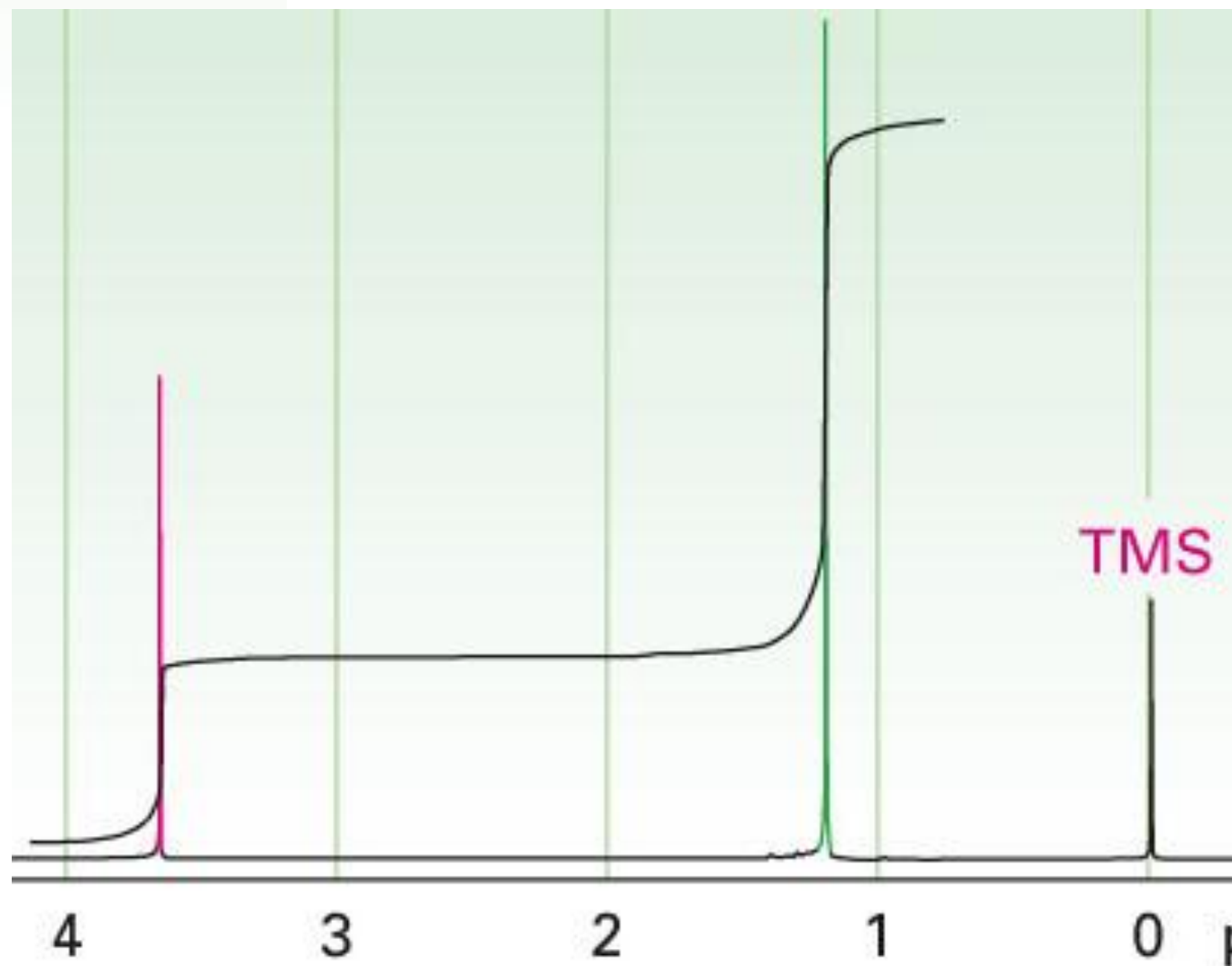
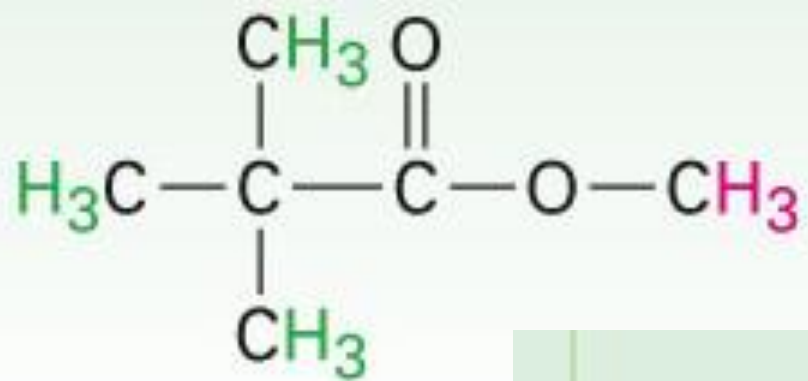
$$n = \frac{h}{H} \times N$$

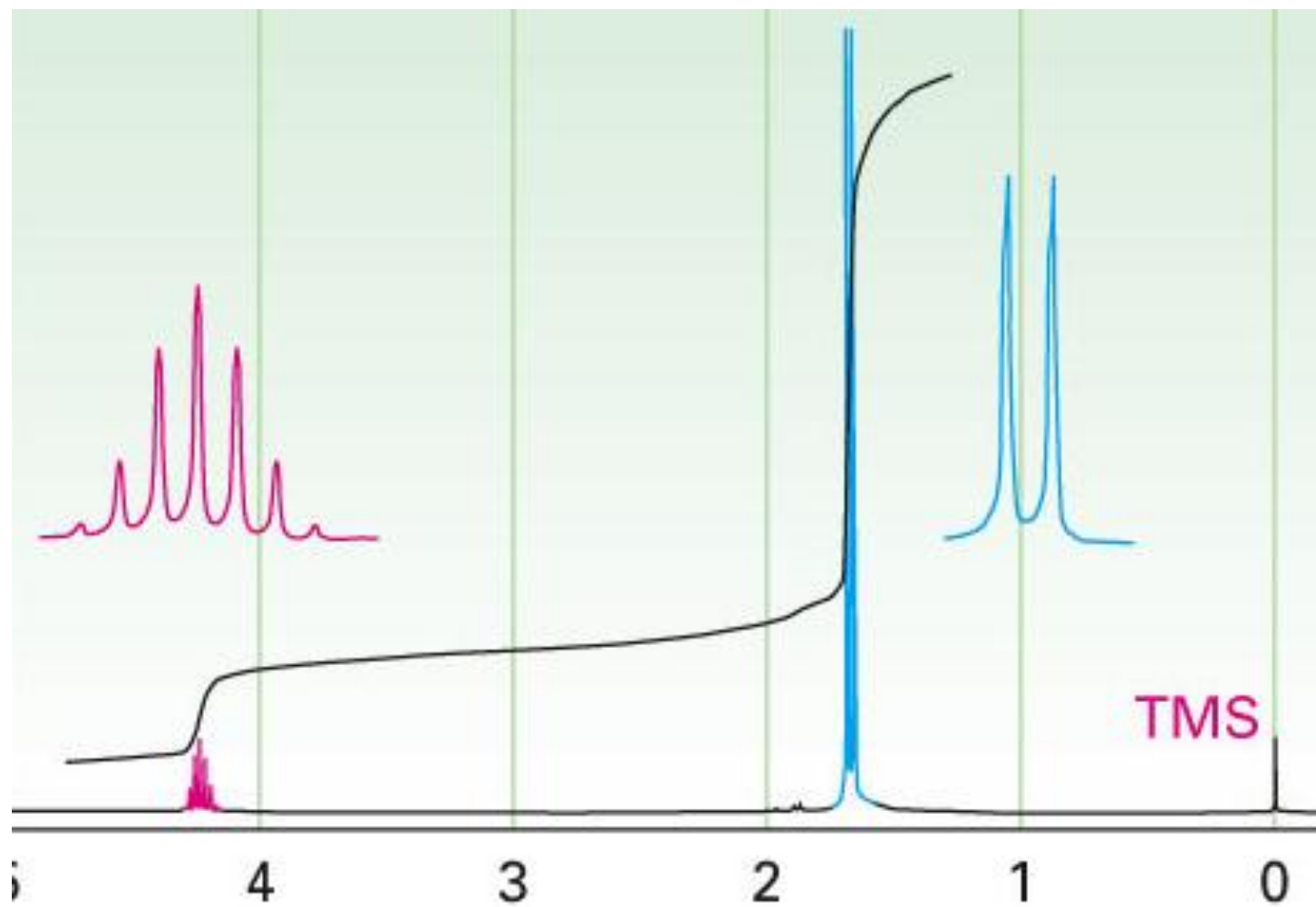
n: nombre d'atomes d'hydrogène responsables d'un pic

h : hauteur du palier étudié

H : hauteur totale de la courbe d'intégration

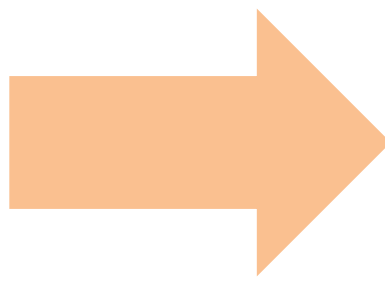
N : le nombre de protons total de la molécule





8.3. Méthode d'analyse d'un spectre RMN (Lecture d'un spectre RMN)

A Retenir



تذكر

1

Regarder la formule brute de la molécule et noter le nombre d'atome d'hydrogène



Etudier la courbe d'intégration pour obtenir les nombres d'atomes d'hydrogène équivalents pour chaque pic ou groupement de pics



Etudier la multiplicité des signaux pour déterminer le nombre d'atomes d'hydrogène voisins pour chaque pic ou groupement de pics.



Croiser les informations obtenues de la courbe d'intégration et de la multiplicité des signaux afin de déterminer la structure de la molécule.



5

Utiliser une table de déplacement chimique si problème, garder à l'esprit les cas particuliers.