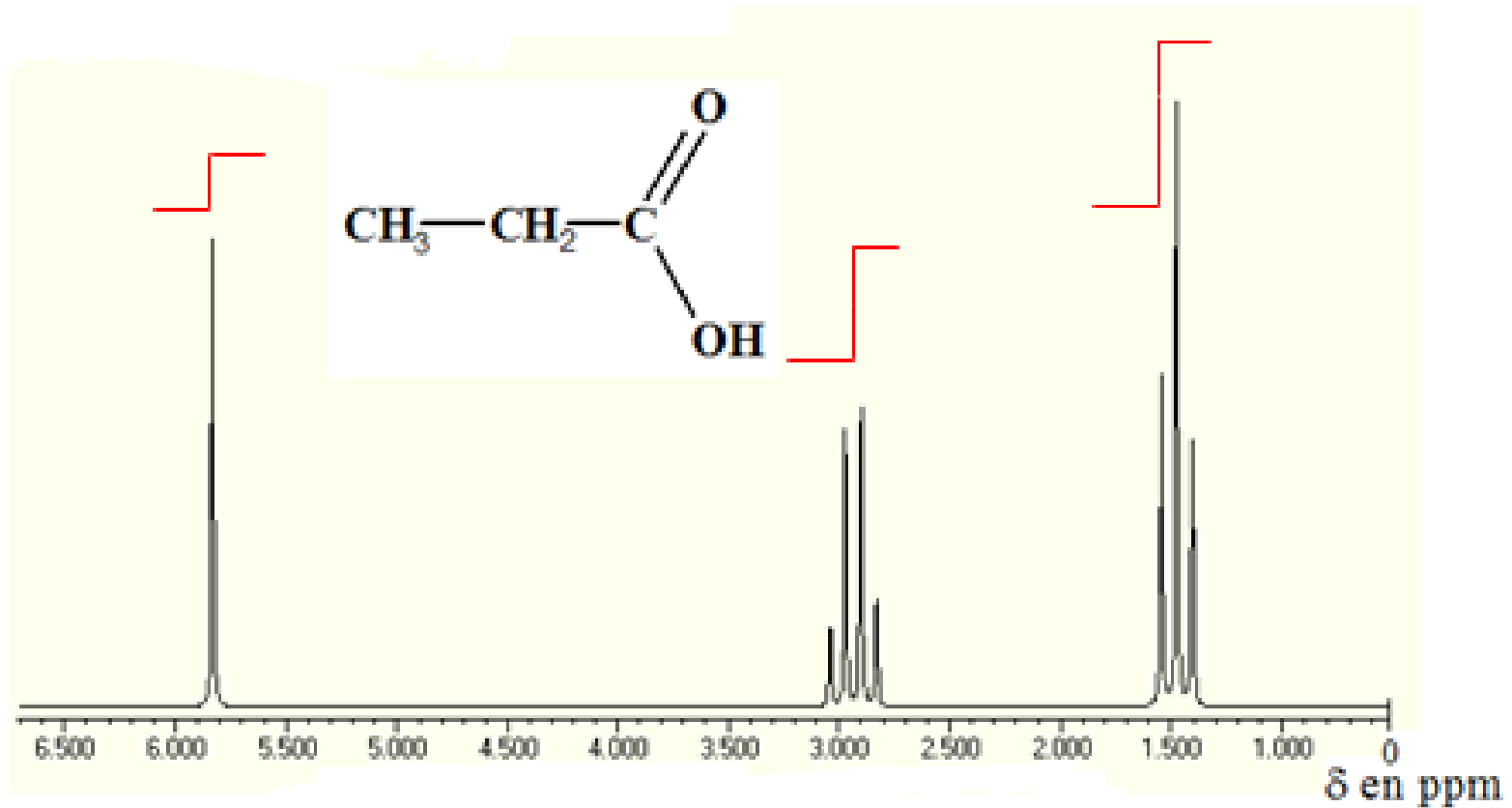
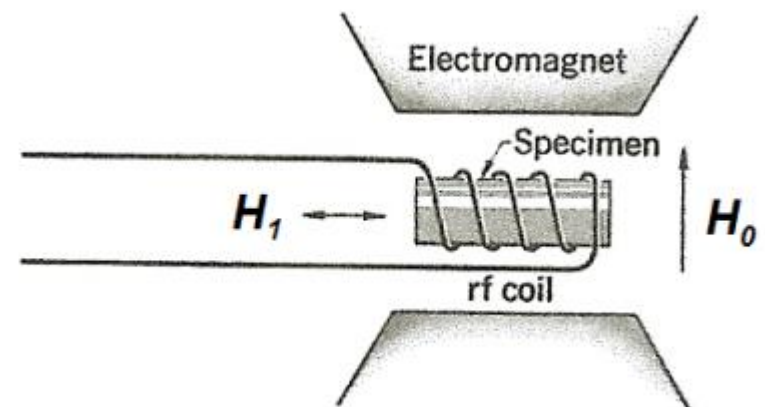


Résonance Magnétique Nucléaire



DÉFINITION DE LA RMN

- La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (*RMN*) est une technique extrêmement puissante qui permet d'obtenir des informations détaillées sur la structure et les propriétés physico-chimiques qui caractérisent un système.
- Pour pouvoir effectuer des expériences de *RMN*, un champ magnétique statique principal, H_0 , et un champ magnétique oscillant dans le domaine des radiofréquences (ou *rf*), H_1 , sont nécessaires.
- Le champ oscillant est généré par une bobine à l'intérieur de laquelle est placé l'échantillon

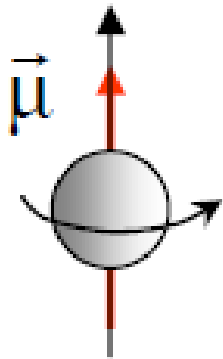


DÉFINITION DE LA RMN

- En fonction du noyau qui le constitue et de la valeur du champ magnétique statique, l'échantillon absorbe et réémet de l'énergie, de manière particulièrement efficace à une fréquence bien particulière, dite de résonance.
- L'analyse d'un tel processus permet de remonter aux propriétés de l'échantillon. Le phénomène de *RMN* a été découvert de façon indépendante par Bloch et Purcell en 1942 et leur a valu le premier prix Nobel en 1952.
- Le phénomène de *RMN* se base sur la propriété de la plupart des noyaux atomiques, à savoir de posséder un moment angulaire intrinsèque, I , appelé spin nucléaire, résultat du couplage entre les moments angulaires des neutrons et des protons constituant le noyau.

PRINCIPE DE LA RMN

- Certains noyaux possèdent un spin.
- C'est une grandeur vectorielle associée à la rotation des noyaux sur eux-mêmes.
- Le spin confère aux noyaux un moment magnétique $\vec{\mu}$.



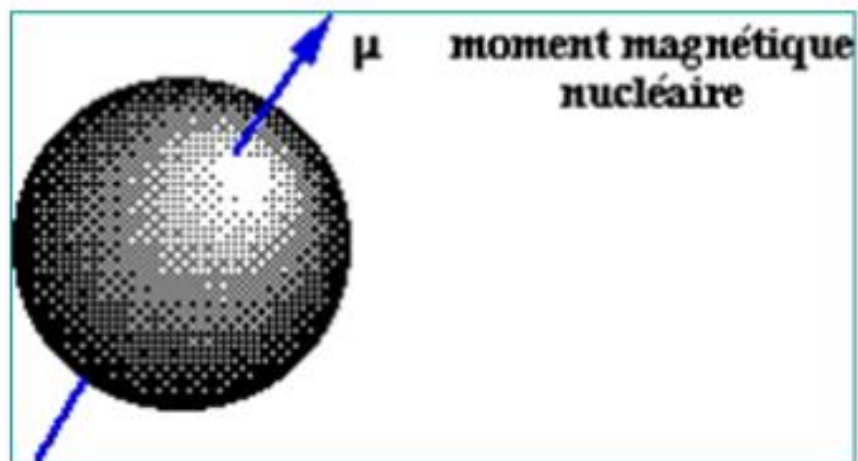
Un noyau possédant un spin non nul se comporte magnétiquement comme un petit aimant.

Exemple : $I = 1/2$ pour ^1H .

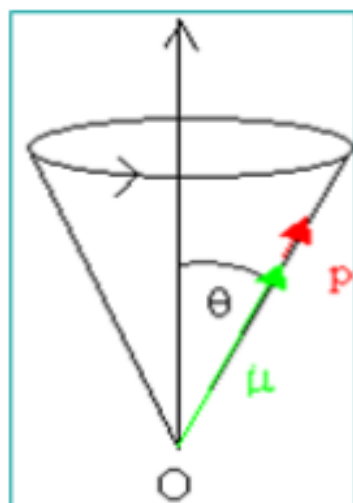
II - THEORIE

II.1 - Propriétés des noyaux

- Noyau \equiv particule sphérique chargée tournant autour d'un axe, de moment cinétique \vec{P}
- A \vec{P} on associe un moment magnétique $\vec{\mu}$



$\vec{\mu}$ colinéaire à \vec{P} et de facteur de proportionnalité γ



γ : rapport gyromagnétique
dépendant du noyau

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P}$$

- Les valeurs de \vec{P} et de $\vec{\mu}$ sont quantifiées :

$$\vec{P} = \hbar \vec{I} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P}$$

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}, \quad \vec{I} : \text{vecteur spin nucléaire}$$

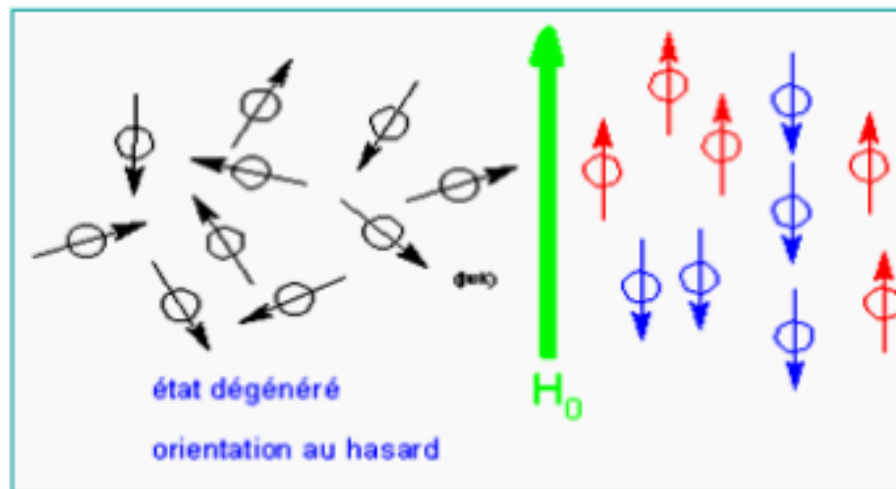
Le nombre quantique de spin nucléaire I peut avoir une valeur égale à $0, 1/2, 1, 3/2, \dots$

➤ Un noyau peut être étudié par RMN si son spin nucléaire I est non nul .

I est un demi entier	$I=1/2$ $^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$ $I=3/2$ $^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}$ $I=5/2$ $^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al}$
I est un entier	$I=1$ $^2\text{H}, ^{14}\text{N}$ $I=3$ ^{10}B
I est nul	$I=0$ $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$

II. 2 - Interaction spin nucléaire - champ magnétique

- En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont **orientés au hasard**.



- Plongés dans un champ magnétique

Moments magnétiques **alignées** selon direction du champ imposé

$(2I+1)$ orientations possibles du moment magnétique



$(2I+1)$ niveaux énergétiques



différentes valeurs du nombre quantique
magnétique m_I :

$$m_I = I, I - 1, I - 2, \dots -I$$

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 - Appareillage

Deux types de spectromètres RMN

Spectromètre à balayage
ou à onde continue

Spectromètre à
transformée de Fourier

III.1.1 - Spectromètre à onde continue

PRINCIPE

Méthode classique :

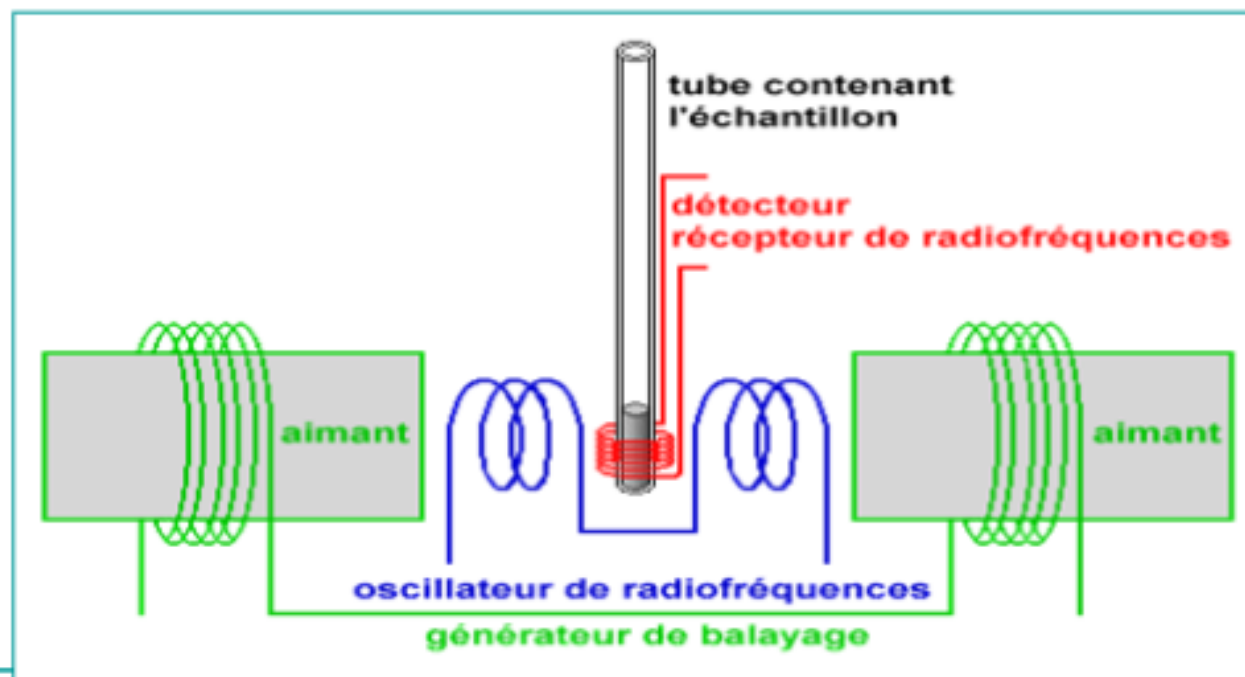
- balayer la plage de fréquence que l'on désire étudier
- champ magnétique H_0 maintenu constant, ce qui garde les niveaux d'énergie des spins nucléaires constants

Inconvénient principal de la technique à onde continue : beaucoup de temps pour enregistrer un spectre

➤ Pour un proton placé dans champ magnétique fixe, pour qu'il y ait passage d'un état de spin à un autre, il faut faire varier la fréquence ν de la radiation électromagnétique de sorte que cette fréquence soit égale à la fréquence de précession de ce proton.

Description simple

- Un aimant fournissant le champ H_0 sépare les états d'énergie du spin nucléaire.
- L'échantillon à analyser est placé au centre de l'aimant, dans une sonde qui contient une bobine émettrice et une bobine réceptrice.



➤ La bobine émettrice fournit le champ oscillant H_1 à la fréquence de Larmor pour le noyau considéré.

1

➤ On fait varier la fréquence jusqu'à la résonance : basculement du spin nucléaire de l'état α à l'état β .

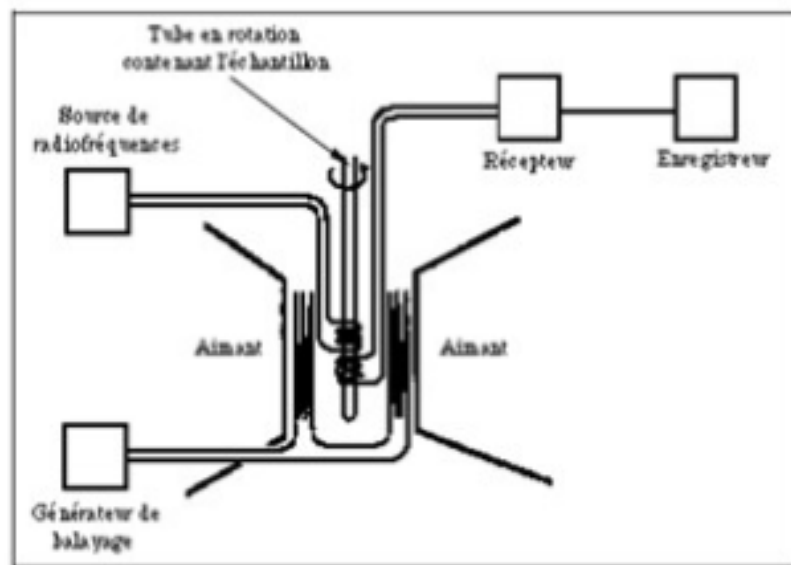


Schéma d'un spectromètre de RMN

➤ On mesure au moment de la résonance une augmentation de courant qui traduit l'énergie absorbée ΔE par l'intermédiaire de la bobine réceptrice.

➤ Ce signal, très amplifié, se traduit par un "pic" sur l'enregistreur.

III.1.2 - Appareil RMN à transformée de Fourier

- Une **pulsation de radiation** (radiofréquence RF) provoque le retournement des spins des noyaux atomiques dans le niveau d'énergie supérieur.
- Les noyaux atomiques sont stimulés simultanément.
- Un signal de RF est émis lorsque les noyaux atomiques retournent à leur état d'origine.
- Signal détecté avec une bobine de récepteur radio perpendiculaire au champ magnétique statique
- Signal numérisé et enregistré sur un ordinateur
- Résultat ensuite converti en un signal de fréquence par une transformée de Fourier

Spectre résultant similaire au spectre produit par balayage

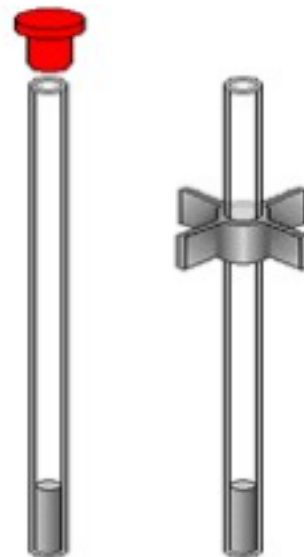
III.2 - Echantillonnage

III.2.1 - Echantillons

RMN en solution

- RMN¹H: quantité de produit nécessaire de **10 à 50 mg**
- Placé dans une tube en verre (probe) mis en rotation au centre d'une bobine magnétique afin d'homogénéiser le champ dans l'échantillon

longueur du tube : 18 cm
diamètre externe: 5 mm
diamètre interne : 4 mm



III.2.2 - Solvants

- Solvant choisi pour l'étude des spectres **dépourvu d'atomes d'hydrogène**
- Solvant le plus courant :
chloroforme deutérié (CDCl_3)

AUTRES SOLVANTS :

tétrachlorure de carbone CCl_4
acétone-d₆
méthanol-d₄
pyridine-d₅
eau lourde (D_2O)...

IV - DEPLACEMENT CHIMIQUE

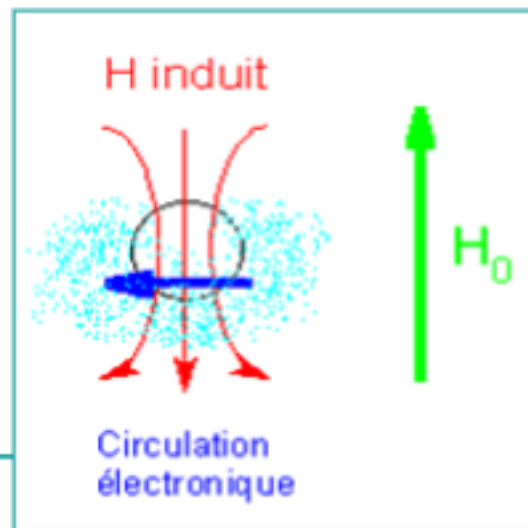
IV.1 - Champ induit et constante d'écran

➤ Si molécule soumise à un champ magnétique externe H_0

⇒ Action du champ sur les spins nucléaires

+

induction d'une circulation des électrons autour du proton dans un plan \perp à H_0



⇒ champ magnétique induit h_i

- La **fréquence** de résonance d'un noyau est affectée par la présence des **électrons environnants**.

$$h\nu_0 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot H_0$$

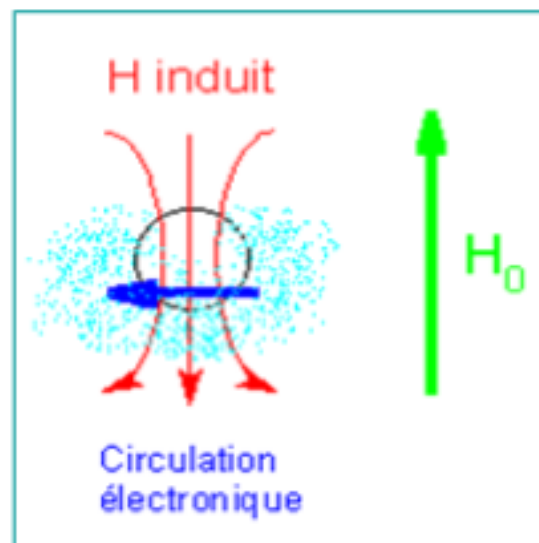
- Un noyau soumis au champ magnétique \vec{H}_0 résonne à ν_0 .

MAIS

Noyau protégé par son nuage électronique

- Nuage électronique crée un champ

$$\vec{h}_i = -\sigma_i \vec{H}_o$$



σ_i : constante d'écran

- σ_i dépend de la densité électronique autour du noyau i .

⇒ Noyau i soumis au champ local $H_i = H_0(1 - \sigma_i)$

⇒ Fréquence de résonance : $\nu_i = \gamma \frac{H_i}{2\pi}$

Relation de Larmor ⇒ $\nu_i = \gamma \frac{H_0}{2\pi} (1 - \sigma_i)$

+ σ grande

+ le champ H_1 nécessaire à la résonance sera élevé

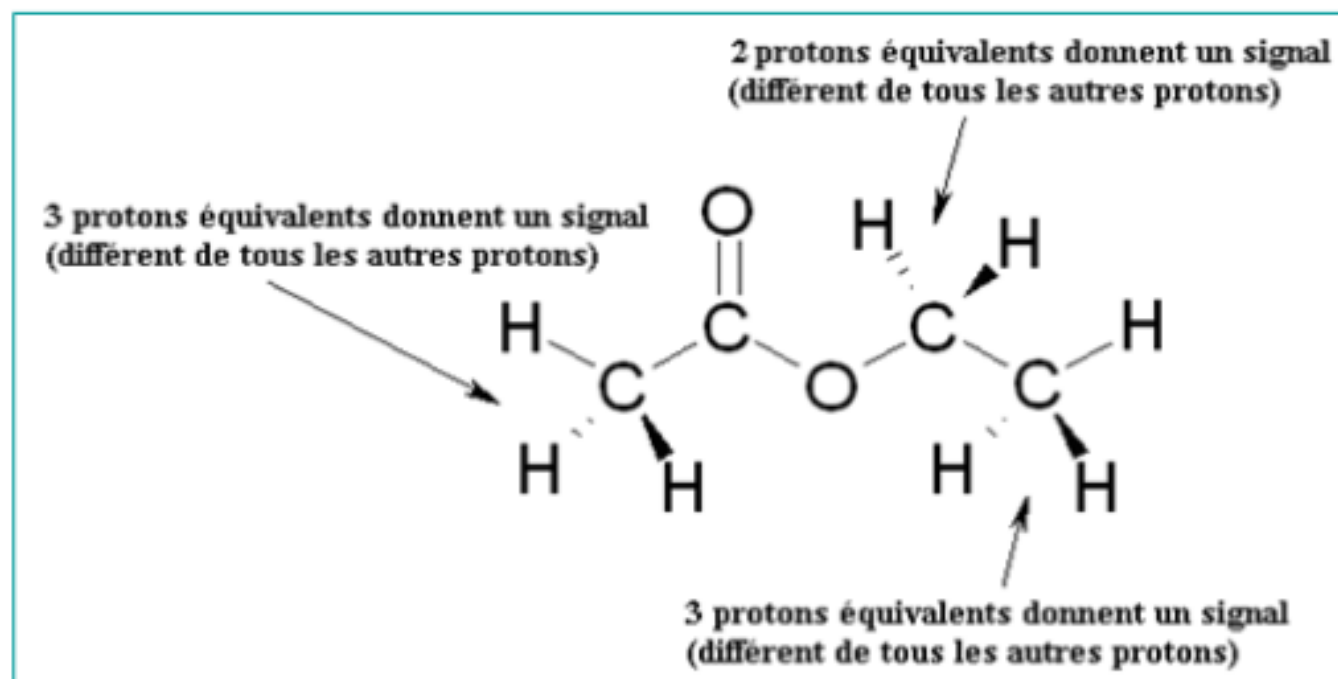
$$\nu_i = \gamma \frac{H_0}{2\pi} (1 - \sigma_i)$$

Protons de même environnement chimique :
résonance pour le même champ :
noyaux magnétiquement équivalents

Protons avec des environnements \neq :
résonance à des fréquences différentes :
noyaux magnétiquement différents

Intérêt fondamental pour le chimiste

⇒ voir toutes les espèces de noyaux magnétiquement différents

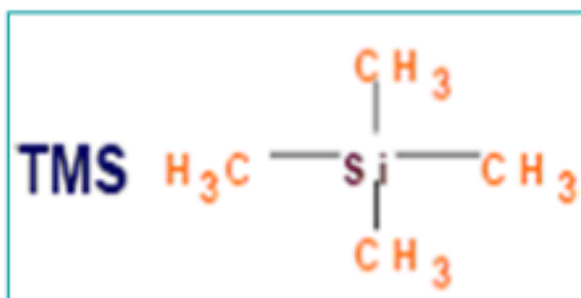


IV.2 - Mesure du déplacement chimique

➤ Position des différentes raies :

- * fonction de σ_i
- * par rapport à une référence

➤ Cas du proton : La référence est le tétraméthylsilane noté TMS



- il est soluble dans les solvants organiques
- inerte chimiquement
- 12 protons équivalents

➤ On introduit une échelle de notation : le déplacement chimique noté δ_i

$$\delta_i = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_i$$

➤ Comme $H_{\text{ref}} = H_0 - \sigma_{\text{ref}} H_0 \Rightarrow$

$$\sigma_{\text{ref}} = \frac{H_0 - H_{\text{ref}}}{H_0}$$

$$H_i = H_0 - \sigma_i H_0 \Rightarrow$$

$$\sigma_i = \frac{H_0 - H_i}{H_0}$$

\Rightarrow

$$\delta_i = \frac{H_i - H_{\text{ref}}}{H_0}$$

$$v_i = \gamma \frac{H_i}{2\pi}$$

\Rightarrow

$$\delta_i = \frac{v_i - v_{\text{ref}}}{v_0}$$

δ_i de l'ordre du millionième

- Par commodité, exprimé en **partie par million (ppm)**

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad \text{sans dimension}$$

- Comme δ est caractéristique de l'environnement du proton
⇒ **identification des groupes de protons à partir de la valeur de δ**

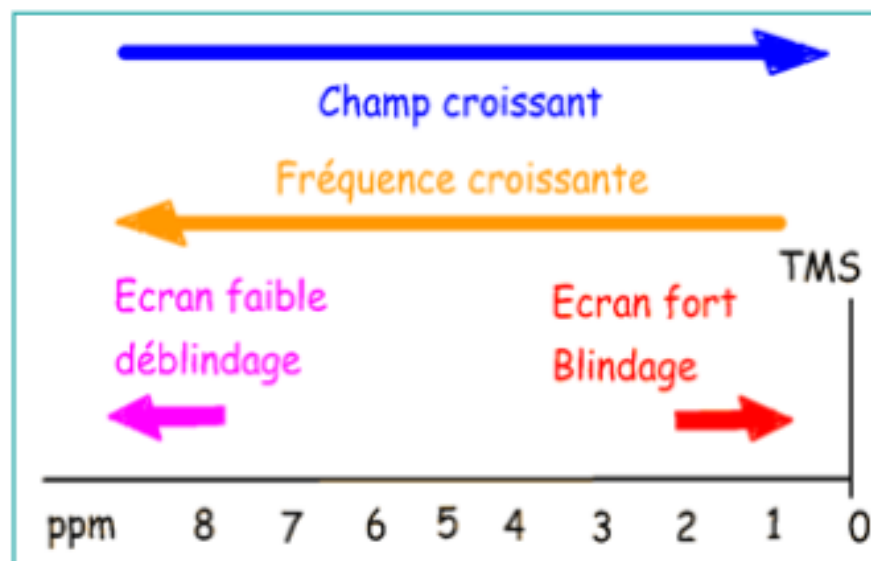
- δ propriété moléculaire, indépendante du champ magnétique

Exemple: CH₃Br

Force du champ	$H_0 = 1,41$ Tesla	$H_0 = 2,35$ Tesla
Radio-fréquence	60 MHz	100 MHz
Position par rapport à la référence	162 Hz	270 Hz
valeur de δ	2,70 ppm	2,70 ppm

V - FACTEURS INFLUENCANT LE DEPLACEMENT CHIMIQUE

V.1 - Terminologie



- Si le signal sort à un champ voisin de celui du TMS : à champ fort \Leftrightarrow Fort effet d'écran, **on dit il y a blindage ... signal blindé**
- Inversement, si le signal a un δ élevé : à champ faible \Leftrightarrow faible effet d'écran, **déblindage ou signal déblindé**

➤ **noyaux magnétiquement équivalents
ou isochrones**

même environnement électronique

⇒ même constante d'écran σ

⇒ même fréquence de résonance

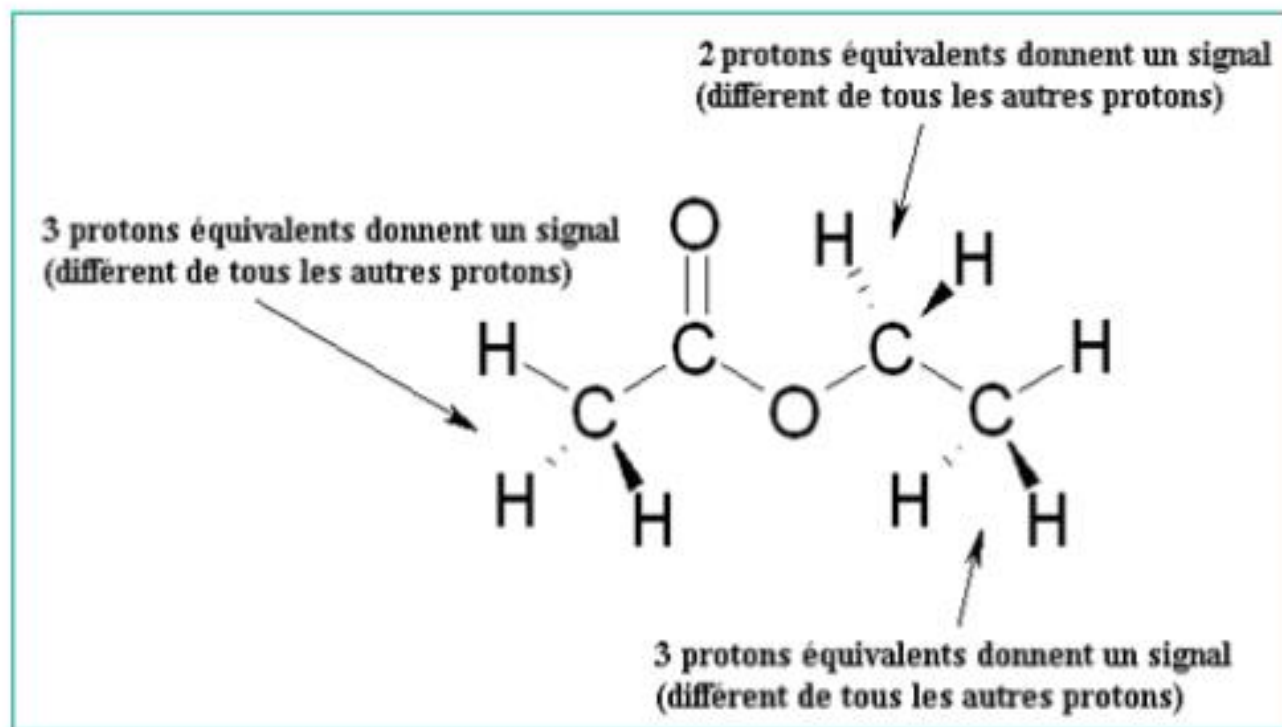
➤ **noyaux magnétiquement différents
ou anisochrones**

environnements différents

⇒ constantes d'écran σ différentes

⇒ fréquences de résonance différentes

Il y a autant de fréquences de résonance que de types de noyaux isochrones.



V.2 - Facteurs affectant le déplacement chimique

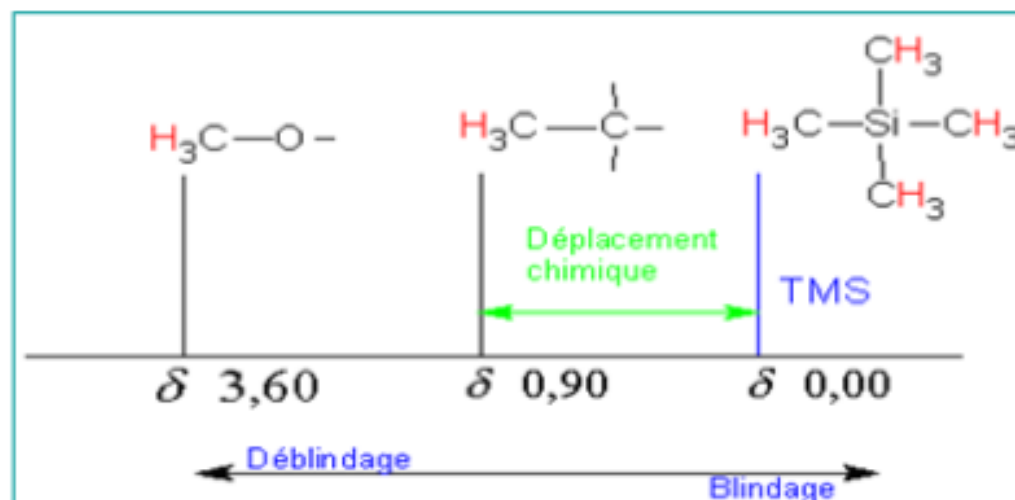
δ dépend de l'environnement électronique du noyau H

V.2.1 - Effets inductifs

Eléments électronégatifs liés à C porteur de H
⇒ déplacement de la densité électronique loin des H

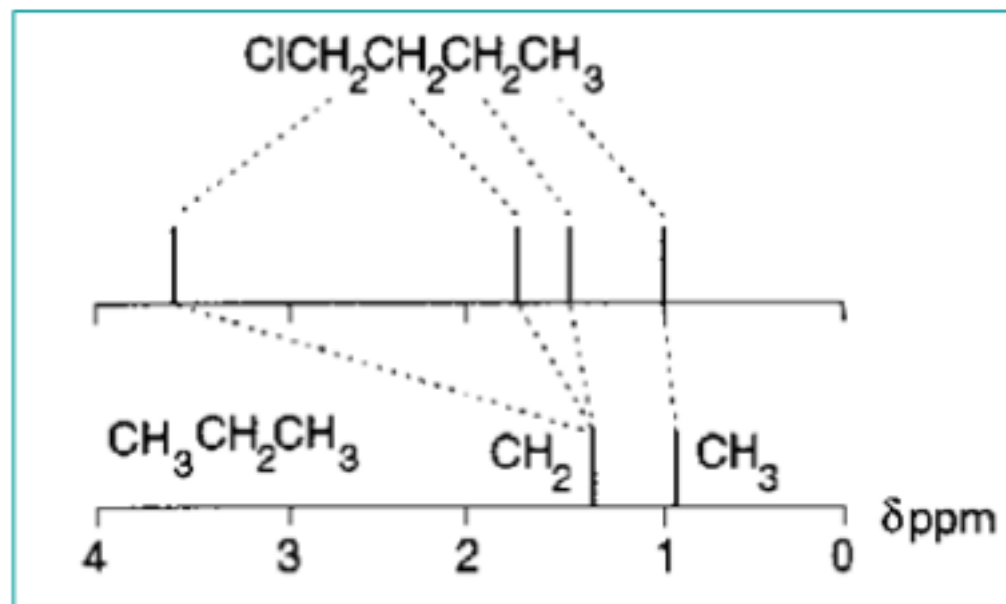
$$\delta_i = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_i \quad \sigma_i \searrow \quad \delta_i \nearrow$$

Plus l'électronégativité augmente, plus les protons sont déblindés



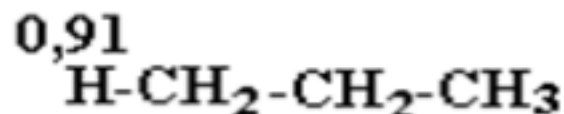
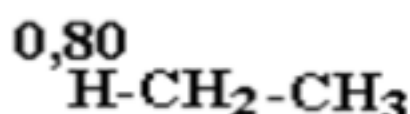
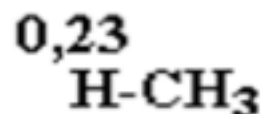
Composé CH_3X	CH_3H	CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl	CH_3F
Electronégativité de X	2,1	2,5	2,8	3,1	4,0
Déplacement chimique	0,23	2,16	2,68	3,05	4,26

➤ Effet inductif propagé par les liaisons



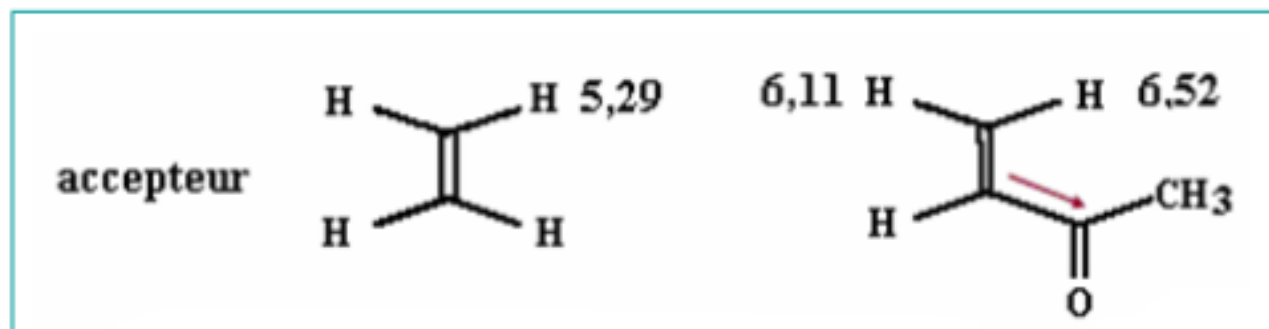
Effet plus faible à mesure que le nombre de liaisons interposées augmente

➤ Effets similaires par allongement de la chaîne carbonée

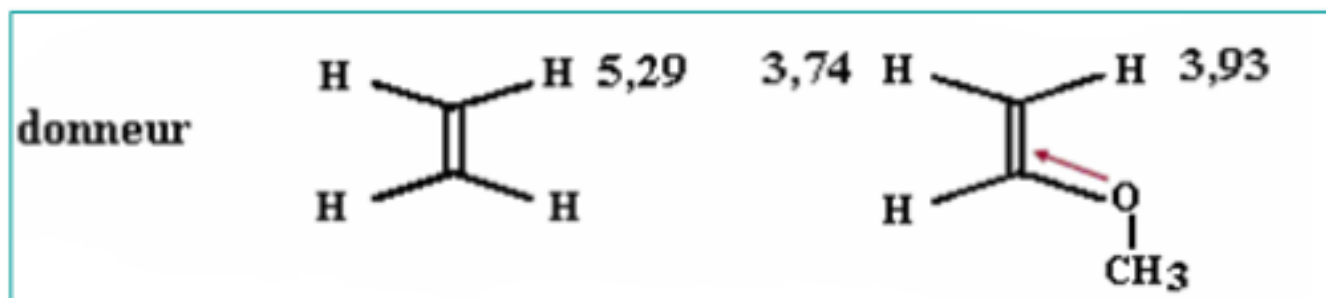


V.2.2 - Effets mésomères

- **Groupe mésomère accepteur** ⇒ réduire densité électronique du proton résonant ⇒ δ augmente

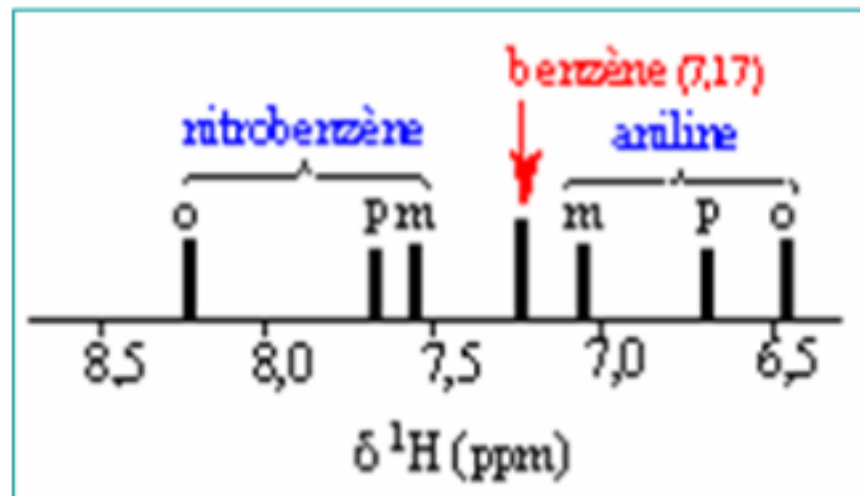


- **Groupe mésomère donneur** : C'est l'inverse



Dérivés monosubstitués du benzène

Groupement électroattracteur \Rightarrow
déblindage des H du cycle aromatique

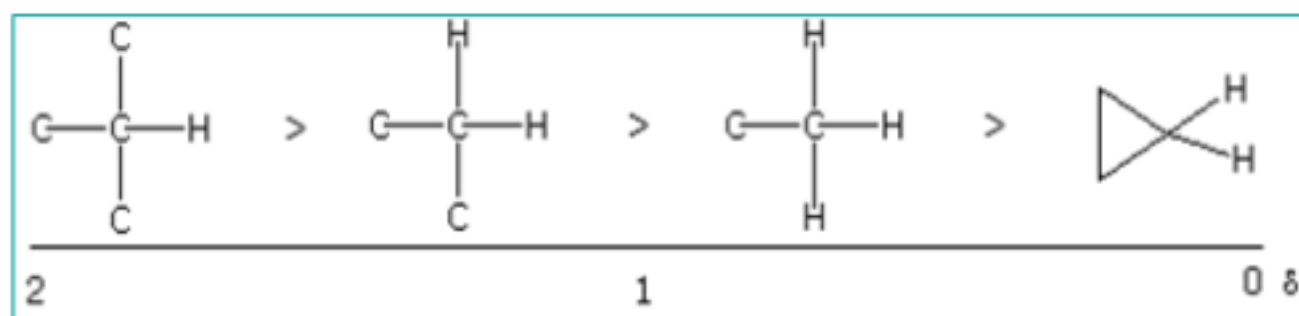


Groupement électrodonneur \Rightarrow
blindage

Protons en ortho les plus affectés
Protons en méta les moins affectés

V.2.3 - Effet d'hybridation - Anisotropie magnétique des liaisons

- Sans effets inductifs et mésomères : H attachés à des C sp^3 résonnent à **0-2 ppm**



- H liés à des carbones sp^2 résonnent à des champs plus faibles

δ dépend du type de C sp^2

- H acétyléniques (sp) résonnent à **2-3 ppm**.

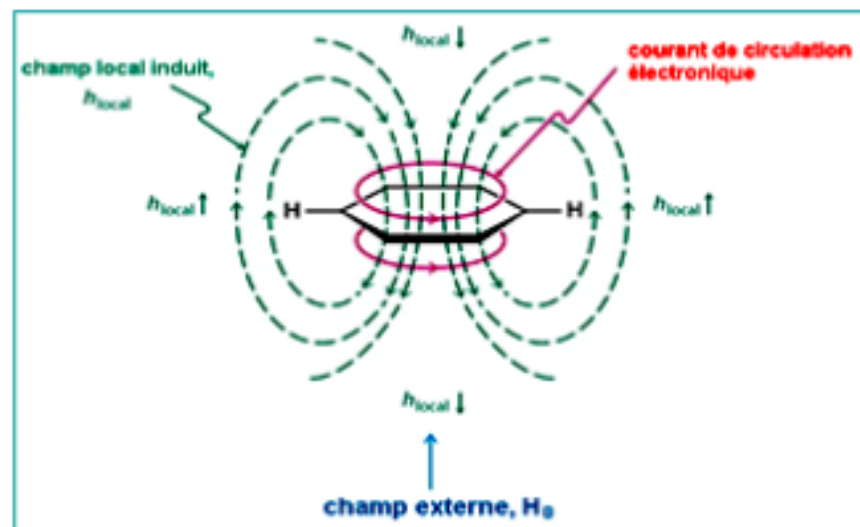
Explication de ces différences

par l'anisotropie des liaisons chimiques

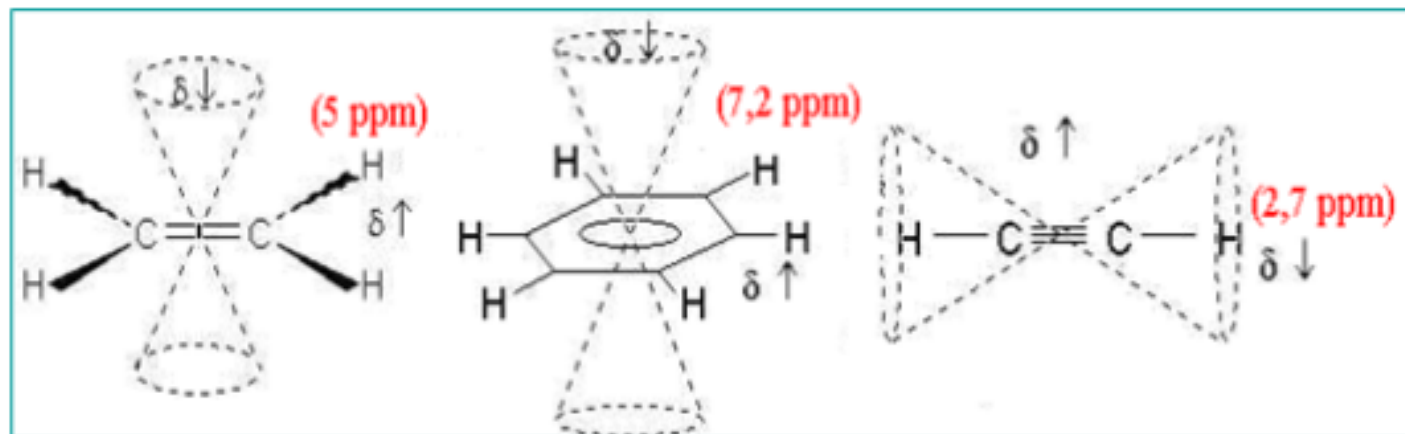
➤ Effet de la non-homogénéité de la densité électronique

+

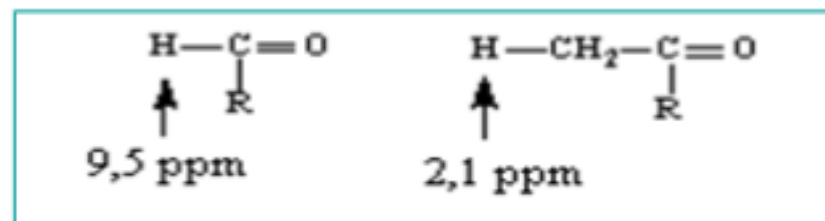
➤ Effet de petits champs magnétiques induits par circulation des électrons



Circulation électronique \Rightarrow création autour du noyau de cônes d'anisotropie magnétique



- δ varie selon position du noyau étudié : orientation et distance par rapport aux cônes
- Plus le noyau est éloigné du cône d'anisotropie, plus l'effet diminue.



V.2.4 - Autres effets (solvant, liaison hydrogène)

a - Solvants

- **Changement de solvant \Rightarrow glissements de δ**
 - **Variations très utiles pour les interprétations spectrales**
-

b - Liaison hydrogène

➤ Protons des groupes NH, OH et SH

Important effet de **concentration** et de **température** sur δ

➤ Par changement de la concentration :

* δ diminue avec la dilution pour des LH intermoléculaires

* δ pratiquement non affecté pour des LH intramoléculaires

Les deux sont affectés par les variations de T.

c - Echange isotopique

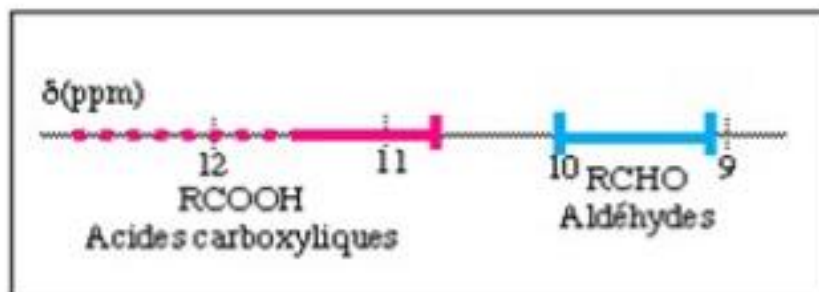
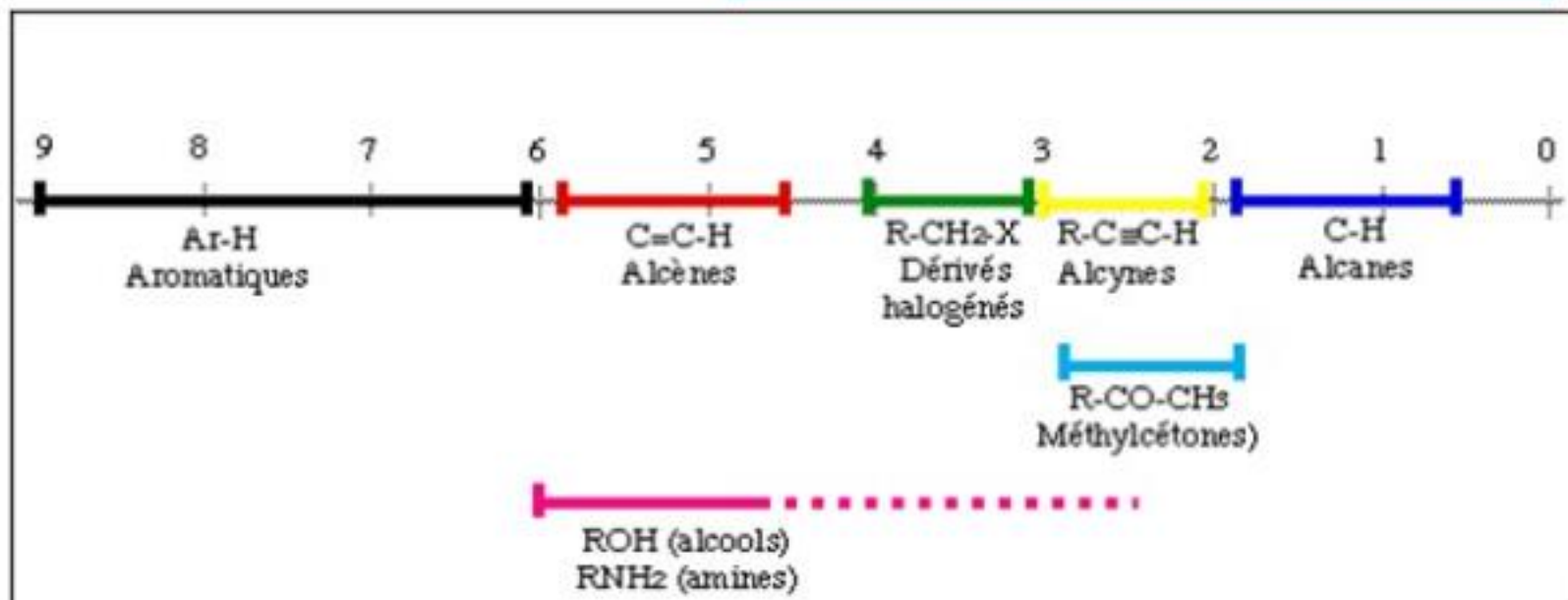
- Signaux dus à des protons attachés à des atomes électronégatifs (OH, NH..) plus facilement détectables par échanges au deutérium.
- La solution du composé est agitée quelques minutes avec D_2O et le spectre réenregistré.
- Les signaux dus à ces protons vont disparaître.

VI - TABLES DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES

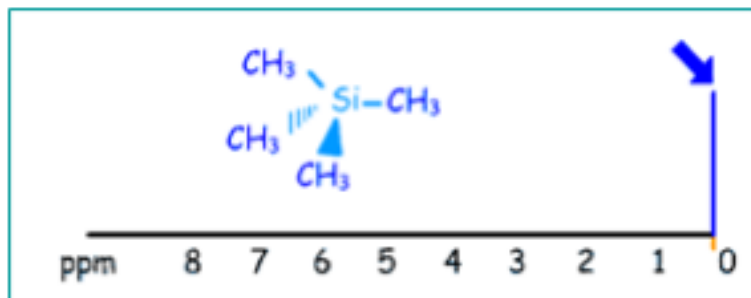
Tables empiriques en fonction des structures

Référence: TMS ; $\delta = 0$

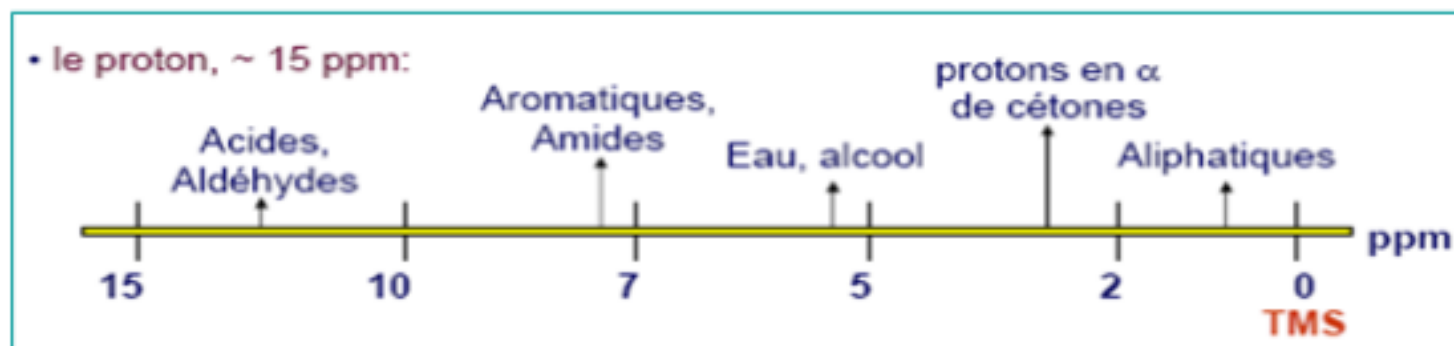
Echelle pour H : 0 à 15 ppm



- Par convention, le signal du TMS est positionné à droite du spectre avec δ croissant de droite vers la gauche.



- Echelle pour ^1H : 0 à 15 ppm



- En RMN ^1H , autre grandeur mesurant le déplacement chimique τ :

$$\delta = |10 - \tau|$$

Fin du chapitre IV
