

RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

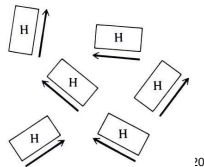
•Propriétés magnétiques du noyau

Certains noyaux atomiques se comportent comme des toupies en rotation: on dit qu'ils présentent un état de **spin nucléaire**.

Parmi ces noyaux il y a celui de l'hydrogène ¹H.

Comme le proton est chargé positivement, sa rotation continue crée (comme le fait toute particule chargée en mouvement) un champ magnétique.

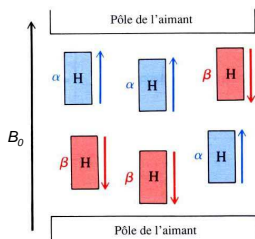
Les protons peuvent donc être assimilés à de minuscules barreaux aimantés planant dans l'espace et orientant le champ magnétique créée par leur spin nucléaire dans toutes les directions de l'espace.



20

Lorsque le proton est soumis à un champ magnétique extérieur B_0 :

- > soit il aligne son propre champ **parallèlement** au champ extérieur B_0 , ce qui constitue un choix énergétiquement favorable : **état de spin α**
- > soit il l'aligne **anti-parallèlement** au champ extérieur B_0 , mouvement qui nécessite de l'énergie : **état de spin β**

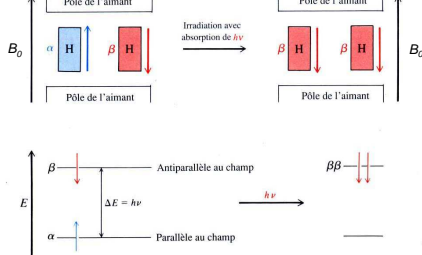


21

Les 2 états α et β appartiennent à deux niveaux énergétiques différents.

L'irradiation d'un échantillon avec une source présentant exactement la fréquence adéquate pour combler la différence d'énergie entre les 2 états α et β produit la **résonance**.

La **résonance** est donc l'absorption d'énergie lorsqu'un proton α bascule vers l'état de spin β .



Après excitations, les noyaux se relaxent et retournent à leurs états de spins originaux.

22

ΔE existant entre les états de spins α et β dépend directement de la force du champ extérieur B_0 .

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{\gamma h B_0}{2\pi} \quad \text{soit} \quad \nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

avec γ : constante gyromagnétique du proton

Combien d'énergie faut-il fournir pour que le spin du noyau bascule de l'état α à β ?

Les premiers aimants existant sur le marché et qui ont été les plus employés ont une force de champ variant de 14.100 à 176.250 Gauss. Les valeurs correspondantes de ν , nécessaires pour observer la résonance appartiennent à la zone des radiofréquences entre 60 et 750 MHz (ondes radios).

Pour le proton, $\gamma_p = 2,6752 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}\text{T}^{-1}$, donc pour un champ magnétique $B_0 = 2,3487 \text{ T}$, les noyaux d'hydrogène nécessitent une irradiation par des ondes radios de 90 MHz pour entrer en résonance.

23

• Noyaux actifs en RMN

Un noyau est observable par R.M.N. s'il présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un spin $I \neq 0$

En pratique on mesure le spin nucléaire. L'expérience montre que le nombre de spin varie de 0 à 7.

Règles: soit ${}^A_Z X$ avec $A=Z+N$

- si A et Z sont pairs : le noyau est dépourvu de spin nucléaire et $I = 0$
- si A est impair (protons pairs et neutrons impairs ou l'inverse) le nombre de spin est demi entier
- Si A est pair et Z est impair : le nombre de spin est entier.

Exemples de noyaux de spin $\neq 0$ pouvant être étudiés en RMN (spin=1/2)

${}^1_1\text{H}$ (99,985 %), ${}^{13}_6\text{C}$ (1,108 %), ${}^{19}_9\text{F}$ (100 %), ${}^{31}_{15}\text{P}$ (100 %) (abondance isotopique)

Noyaux de spin = 0 inactifs en RMN

${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{32}_{16}\text{S}$...

24

• Principe de la RMN du proton

Comme toute spectroscopie, la RMN repose sur des transitions entre des niveaux d'énergie différents.

Pour provoquer cette transition, on utilise un champ oscillatoire B perpendiculaire à B_0 , associé à une onde électromagnétique de fréquence ν .

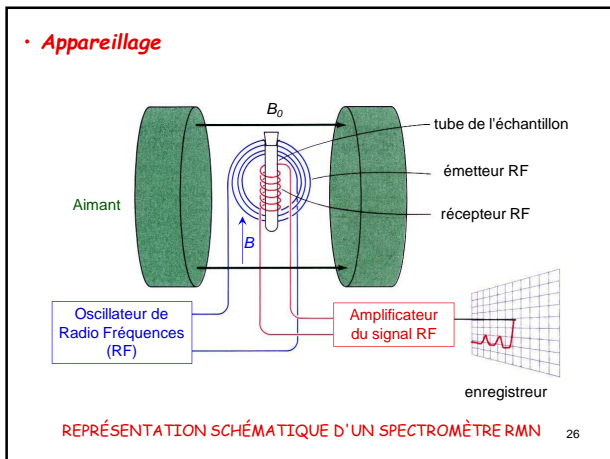
Rappelons d'autre part que la fréquence ν_0 de l'onde qui permet aux protons d'entrer en résonance est : $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ cette fréquence dépend de la nature du noyau considéré, mais aussi du champ magnétique B_0 .

C'est pour cette raison qu'on utilise un champ B perpendiculaire à B_0 pour induire la transition.

Pourquoi perpendiculaire ?

Pour qu'il n'y ait pas de composante du champ B qui vienne s'ajouter au champ B_0 et perturber l'éclatement des niveaux d'énergie.

25



• **Application de la RMN à l'étude des structures chimiques**

– **Le blindage dû aux électrons**

Considérons un noyau d'hydrogène dans une structure moléculaire. Même dans la molécule la plus simple, le proton n'est jamais seul : il est entouré d'électrons qui ont sur lui un **effet d'écran**.

Les électrons en mouvement créent un champ magnétique secondaire h_d qui tend à s'opposer à B_0 ; cet effet tend à **blinder** le noyau vis-à-vis du champ B_0 .

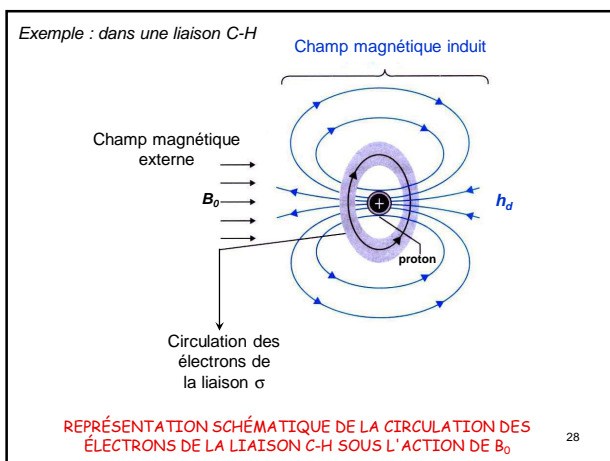
Tout se passe comme si les électrons protégeaient le noyau de l'effet B_0 . Ce champ secondaire h_d est proportionnel à B_0 :

$$h_d = \sigma \cdot B_0 \quad \text{avec } \sigma : \text{constante d'écran}$$

Donc le champ auquel est soumis le noyau sera :

$$B_{eff} = B_0 - h_d = B_0(1 - \sigma)$$

27



Comment alors peut on obtenir la résonance de tous les types de protons d'une molécule ?

Deux méthodes possibles:

- > à B_0 constant, on fait varier la fréquence radio de l'onde électromagnétique appliquée
- > maintenir constante la fréquence de l'onde radiofréquence (RF), et varier l'intensité de B_0

Pour des raisons techniques, on choisit en général la seconde méthode.

Donc le champ effectif subi par le noyau est $B_{eff} = B_0 (1 - \sigma)$

Plus la constante d'écran est élevée, et plus la densité électronique autour du noyau est grande : **BLINDAGE**

σ est faible lorsque le proton est lié à des substituants attracteurs d'électrons par effet -I : **DEBLINDAGE**

29

- Le déplacement chimique

Si l'on considère 2 hydrogènes d'environnements électroniques différents, donc de σ différents, les champs vus par les 2 noyaux seront différents comme le seront leur fréquence de résonance. Ce déplacement de fréquence est appelé **DÉPLACEMENT CHIMIQUE**.

Le déplacement chimique est exprimé par rapport à une référence choisie pour chaque noyau étudiée.

Par exemple : pour la RMN du ^1H et le ^{13}C on choisit le **tétraméthylsilane** ($\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ou le **TMS** qui présente les avantages suivants:

- > un seul signal par isotope (le TMS contient 12 H, tous équivalents ainsi que 4 C équivalents)
- > une forte densité électronique qui le fait résonner à l'extrémité des spectres
- > inerte chimiquement, il peut être additionné aux solutions sans les altérer

30

Soit ν_R la fréquence de résonance du TMS (référence) pour un isotope donné, et ν_X celle du proton à étudier:

$$\Delta\nu = \nu_X - \nu_R = \frac{B_0\gamma}{2\pi} (\sigma_R - \sigma_X)$$

Avec

σ_X : constante d'écran du proton

σ_R : constante d'écran des protons du TMS

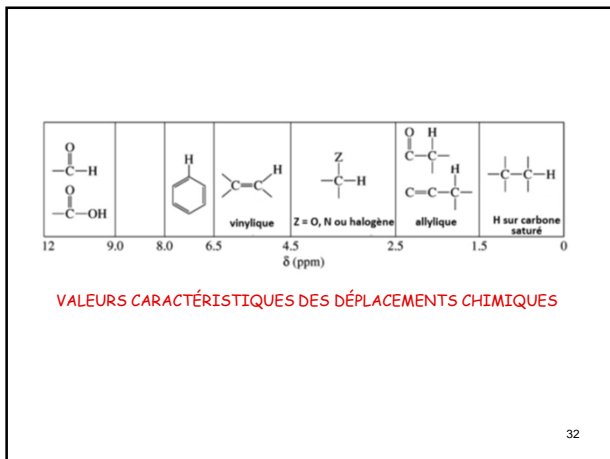
La valeur de $\Delta\nu$ dépend de B_0 donc de l'appareil utilisé. Il est préférable d'introduire une grandeur qui soit indépendante de la valeur du champ B_0 ainsi que de l'appareil c'est le **DÉPLACEMENT CHIMIQUE** (δ)

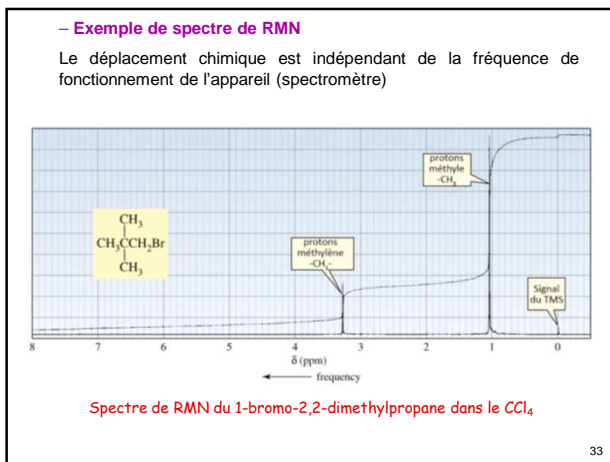
$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad \text{exprimé en parties par million (ppm)}$$

avec $\nu_0 = \frac{B_0\gamma}{2\pi}$ fréquence de fonctionnement du spectromètre utilisé

L'étendue de l'échelle des déplacements chimiques des protons est entre 0 et 12 ppm

31





Type de proton	δ/ ppm	Type de proton	δ/ ppm
Alkyle : RCH ₃	0,8 - 1,0	Alcool : RCH ₂ OH	3,3 - 3,4
Alkyle : RCH ₂ R	1,2 - 1,4	Cétone : RCOCH ₃	2,1 - 2,6
Alkyle : R ₃ CH	1,4 - 1,7	Aldéhyde : RCOH	9,5 - 9,6
Allylique : R ₂ C=C(R)-CH ₃	1,6 - 1,9	Aromatique : C ₆ H ₅ -H	6,0 - 9,5
Benzylrique : Ph-CH ₃	2,2 - 2,5	Acétylénique : RC≡C-H	2,5 - 3,1
Chlorure d'alkyle : RCH ₂ Cl	3,6 - 3,8	Hydroxyle : R-O-H	0,5 - 6,0
Bromure d'alkyle : RCH ₂ Br	3,4 - 3,6	Carboxylique : RCOOH	10 - 13
Iodure d'alkyle : RCH ₂ I	3,1 - 3,3	Phénolique : Ph-OH	4,5 - 7,7
Éther : ROCH ₂ R	3,3 - 3,9	Amine : R-NH ₂	1,0 - 5,0

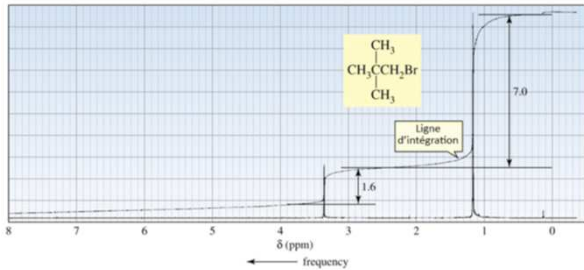
VALEURS DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES DES PROTONS DE QUELQUES GROUPES FONCTIONNELS CONTENANT DE L'HYDROGÈNE

34

- Exemple de spectre de RMN (l'intégration)

Les surfaces des différents signaux d'un spectre sont proportionnelles au nombre de protons responsables de l'absorption à la fréquence considérée.

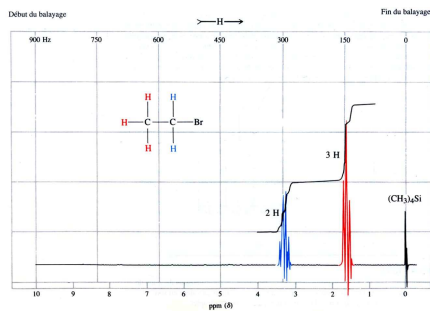
L'intégration est faisable par le spectromètre.



35

- Le couplage spin-spin du premier ordre

Prenons l'exemple du bromoéthane. Le spectre présente 2 signaux de résonance: 1quadruplet pour les protons -CH₂- et 1 triplet pour les protons -CH₃.



Spectre de RMN du bromoéthane dans le CDCl₃

36

Les protons du groupement -CH₃ (H_b) sont soumis chacun à un champ B₀(1-σ) qui détermine son déplacement chimique mais ce champ est légèrement modifié par celui créé, à son niveau, par les 2 aimants constitués par chacun des 2 atomes d'hydrogène (H_a) portés par le -CH₂-, soit h_s.

Ces 2 dipôles peuvent être soit parallèles, soit antiparallèles à B₀.

On aura donc les distributions suivantes:

- a) les dipôles des 2 atomes d'hydrogène sont parallèles (αα) : + 2h_s
- b) l'un parallèle et l'autre antiparallèle (αβ) et (βα) : + 0
- c) les 2 dipôles sont antiparallèles (ββ) : - 2h_s

Donc 3 champs différents vus par les hydrogènes H_b du -CH₃ et on aura 3 fréquences de résonance distinctes:

$$\begin{aligned}
 v_1 &= (\gamma/2\pi) [B_0(1-\sigma) + 2h_s] && \text{avec des probabilités} \\
 v_2 &= (\gamma/2\pi) [B_0(1-\sigma)] && \text{respectives de 1,2,1} \\
 v_3 &= (\gamma/2\pi) [B_0(1-\sigma) - 2h_s]
 \end{aligned}$$

37

Les équations précédentes montrent que chaque fréquence est séparée de la valeur :

$$J = (\gamma/2\pi) \cdot 2 \cdot h_s$$

J est appelée **constante de couplage**, elle ne dépend pas de l'intensité du champ magnétique mais seulement des caractéristiques de la molécule.

H_b

Signal en absence des protons H_a

Avec le couplage les protons H_a démultiplient le signal en un triplet **1:2:1**

V₁ αα
V₂ αβ
V₃ βα

H_a

Signal en absence des protons H_b

Avec le couplage les protons H_b démultiplient le signal en un quadruplet **1:3:3:1**

V₁ ααα
V₂ βαα
V₃ ββα
V₄ βββ

38

- Règle du (n+1) et intensités des raies

Si un proton H_a est couplé avec n protons équivalents, portés par un ou plusieurs atomes de carbone immédiatement voisins de celui qui porte le proton H_a étudié, son signal est un multiplet comportant (n+1) pics.

Les intensités des pics sont proportionnelles aux coefficients du binôme de Newton, donnés par le triangle de Pascal.

H équivalents voisins	nombre de pics du signal	nom du signal	Intensités relatives des pics
0	1	singulet	1
1	2	doublet	1 1
2	3	triplet	1 2 1
3	4	quadruplet	1 3 3 1
4	5	quintuplet	1 4 6 4 1
5	6	sextuplet	1 5 10 10 5 1
6	7	septuplet	1 6 15 20 15 6 1

motif de fragmentation pour H _A	structure	motif de fragmentation pour H _B	motif de fragmentation pour H _A	structure	motif de fragmentation pour H _B
	<chem>CC</chem>			<chem>CC</chem>	
	<chem>CC</chem>			<chem>CC</chem>	
	<chem>CCC</chem>			<chem>CCC</chem>	

COUPLAGES SPIN-SPIN LES PLUS FRÉQUEMMENT OBSERVÉS AVEC LES GROUPES ALKYLÉS USUELS

40

