

Chapitre III :

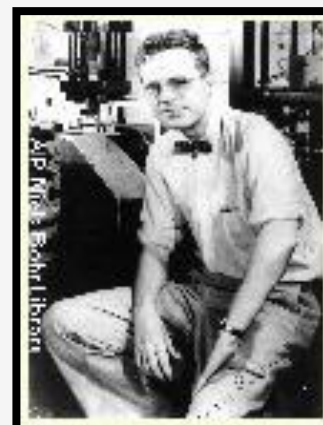
Spectroscopie

RMN ^1H



M. Bloch

Etude RMN de l'eau



M. Purcell

Etude RMN de la paraffine

Prix Nobel de Physique en 1952

Introduction

En Résonance Magnétique Nucléaire, la mesure de **l'absorption d'ondes électromagnétiques** s'effectue dans le domaine des **fréquences radio (4 à 1000 Mhz)**.

Ce sont les **noyaux** des atomes (pas les électrons) qui sont impliqués dans le phénomène d'absorption.

La RMN est probablement l'**outil** le plus **puissant** dont on dispose pour la détermination structurale.

I. L'aspect théorique

le modèle classique

Son approche est plus simple

Il fait appel à des notions de **mécanique classique**, et, à **des bases de physique quantique**.

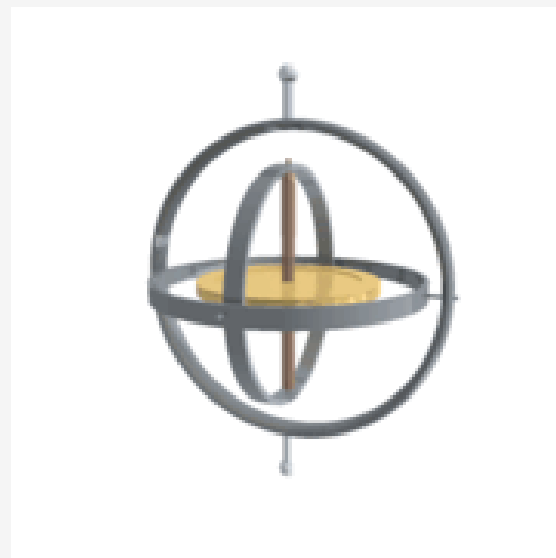
Le noyau est défini par :

A : nombre de masse du noyau (neutron + proton)

Z : nombre de charge du noyau (proton)



Le **noyau tourne** autour d'un axe passant par son centre. Cela crée **un moment cinétique p**.



Représentation d'un noyau, de sa rotation et de son moment cinétique

La quantification de ce moment cinétique se fait par le **nombre quantique de spin I du noyau**.

Pour qu'un noyau soit observable **en RMN**, il faut que son **spin nucléaire soit différent de zéro ($I \neq 0$)**.

Spin

Z	A	I
pair	pair	0
pair	impair	$\frac{1}{2}$ entier
impair	pair	entier
impair	impair	$\frac{1}{2}$ entier

$^1\text{H}, I = 1/2$

D ou $^2\text{H}, I = 1$

~~$^{12}\text{C}, I = 0$~~

$^{13}\text{C}, I = 1/2$

$^{29}\text{Si}, I = 1/2$

$^{31}\text{P}, I = 1/2$

Permet l'étude des molécules organiques

^1H , abondance 99,98%, noyau sensible

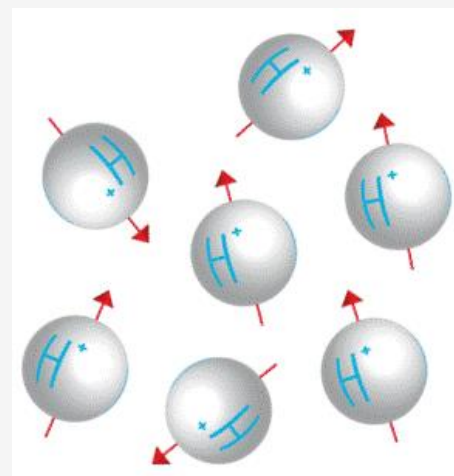
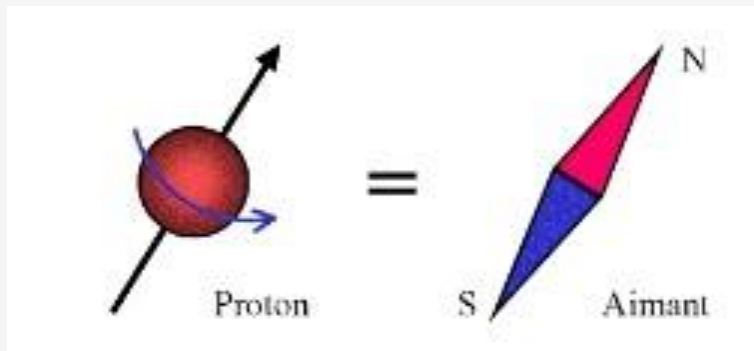
⇒ étude facile

Le **noyau** dans un champ magnétique B_0 :

Le noyau est constituée de particules chargées (protons) en rotation.
Cela crée **un moment magnétique** orienté selon l'axe de rotation.

$$\mu = \gamma p$$

γ est le **rapport gyromagnétique** du noyau étudié
(sensibilité du noyau à l'analyse RMN)



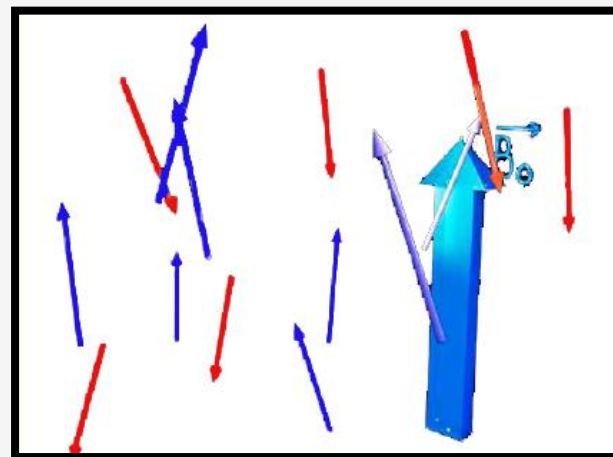
Spin nucléaire du noyau (représenté par une flèche)

$$(^1\text{H} : \gamma = 26.75 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1})$$

Placé **dans un champ magnétique B_0** , le moment magnétique μ du noyau **s'oriente**



Sans champ magnétique :
orientation aléatoire des spins nucléaires.



Avec champ magnétique :
orientation des spins nucléaires.

Les spins nucléaires peuvent prendre **$2I + 1$ orientations**.

Pour ^1H , $I = 1/2$, donc 2 orientations possibles

L'écart énergétique (en J) entre le niveau α et β s'écrit

$$\Delta E = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$$

$\xleftarrow{\text{J.s}}$
 $\xleftarrow{\text{T (Tesla)}}$
 $\xleftarrow{\text{rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}}$

La rotation des spins nucléaires I

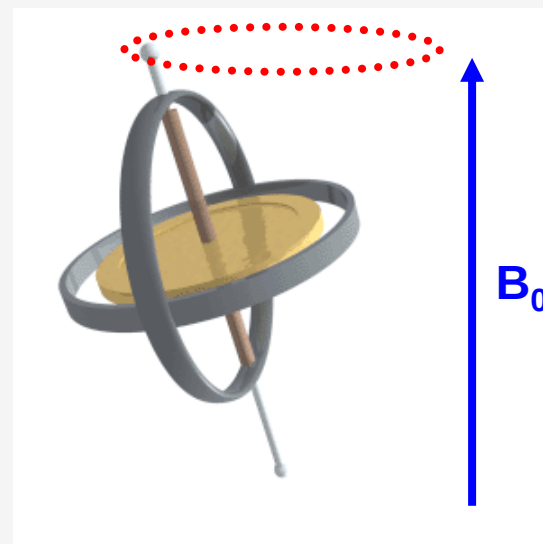
Les spins nucléaires tournent **même vitesse** dans l'axe du champ magnétique.

La vitesse de rotation dépend du **noyau** et de la valeur du **champ magnétique**.

La fréquence de rotation ν_0 (**fréquence de Larmor**)

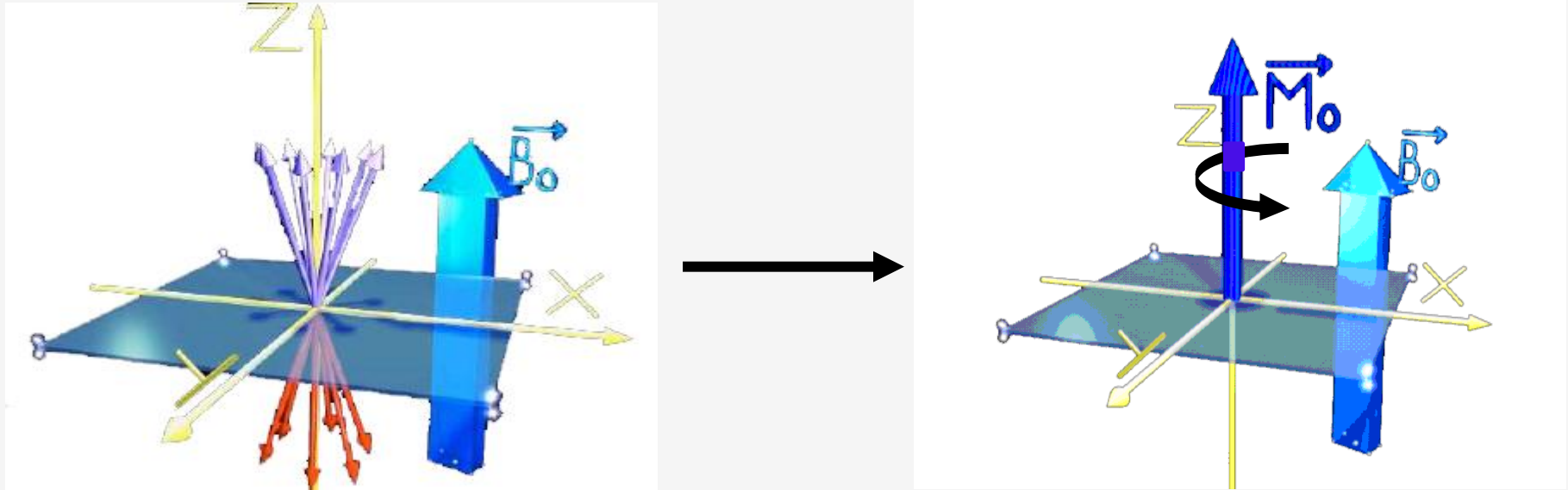
$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

$\text{rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$ (pointing to γ)
 T (pointing to B_0)
 s^{-1} ou Hz (pointing to ν_0)



mouvement de précession analogue à celui d'un **gyroscope**

Approche macroscopique : état global de l'ensemble des spins



La somme des moments magnétiques de spins, et, la différence de population entre le niveau α et β aboutit au **vecteur de magnétisation M_0** .

Le vecteur magnétisation **M_0** se trouve sur l'axe Z.

M_0 est parallèle à B_0 , **il tourne sur lui-même, à la fréquence de Larmor ν_0** .

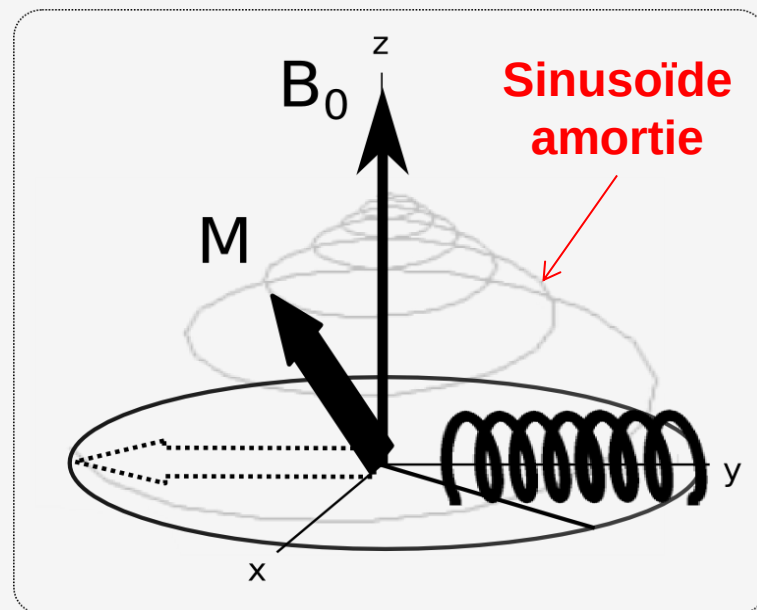
L'enregistrement du spectre

Par « **résonance** », c'est-à-dire **égalisation des populations** des deux niveaux énergétiques, au moyen d'un champ de radio fréquence **B_1** (très petit devant B_0), pendant un temps τ .

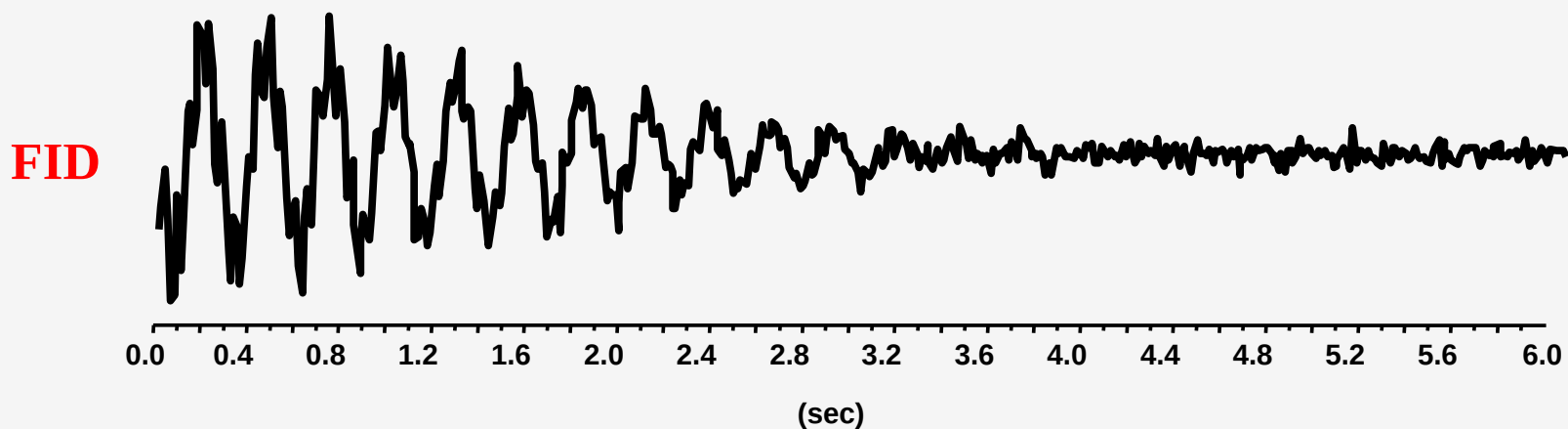
B_1 tend à faire **basculer** l'aimantation dans le plan **XOY**

En RMN, c'est **le retour à l'état d'équilibre qui est enregistré**

(retour de M_0 sur l'axe OZ)

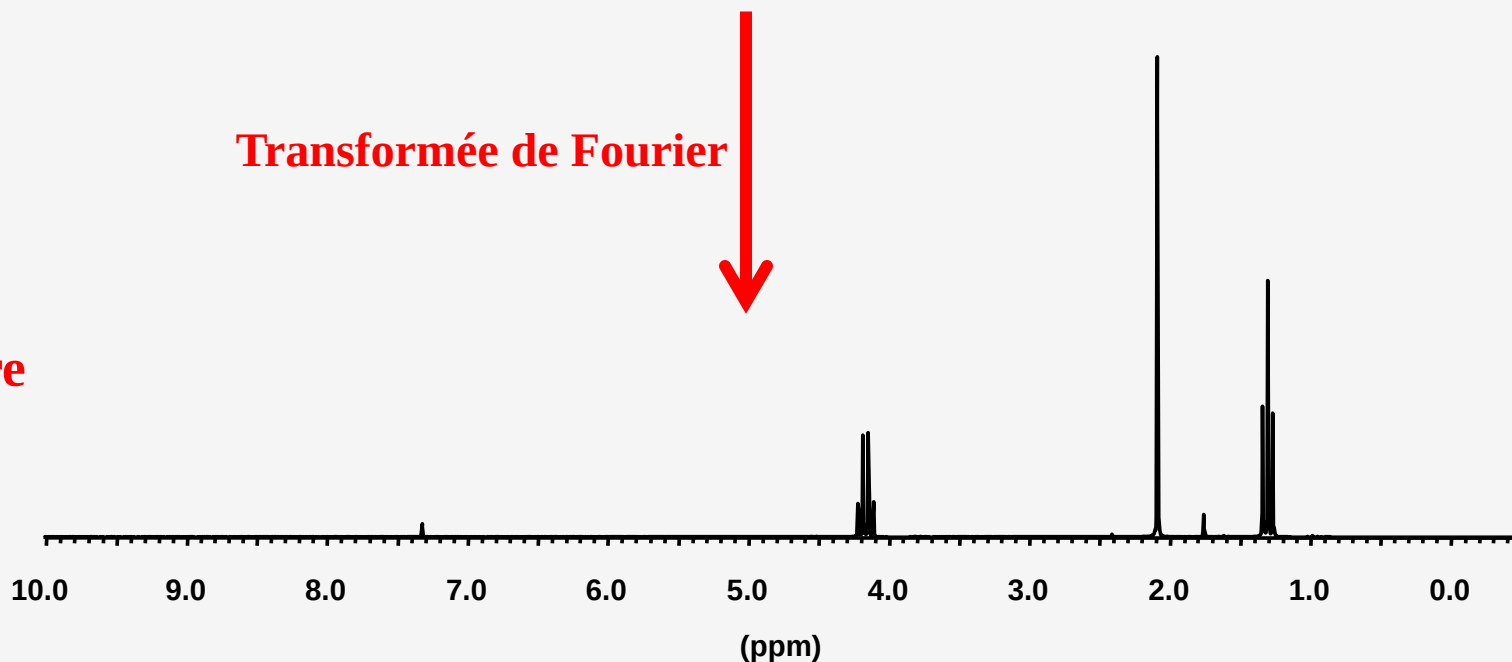


Cette sinusoïde amortie porte le nom de **FID (Free Induction Decay)**.



Transformée de Fourier

Spectre



II. La RMN du proton

En fait, **les noyaux ne sont pas isolés.**

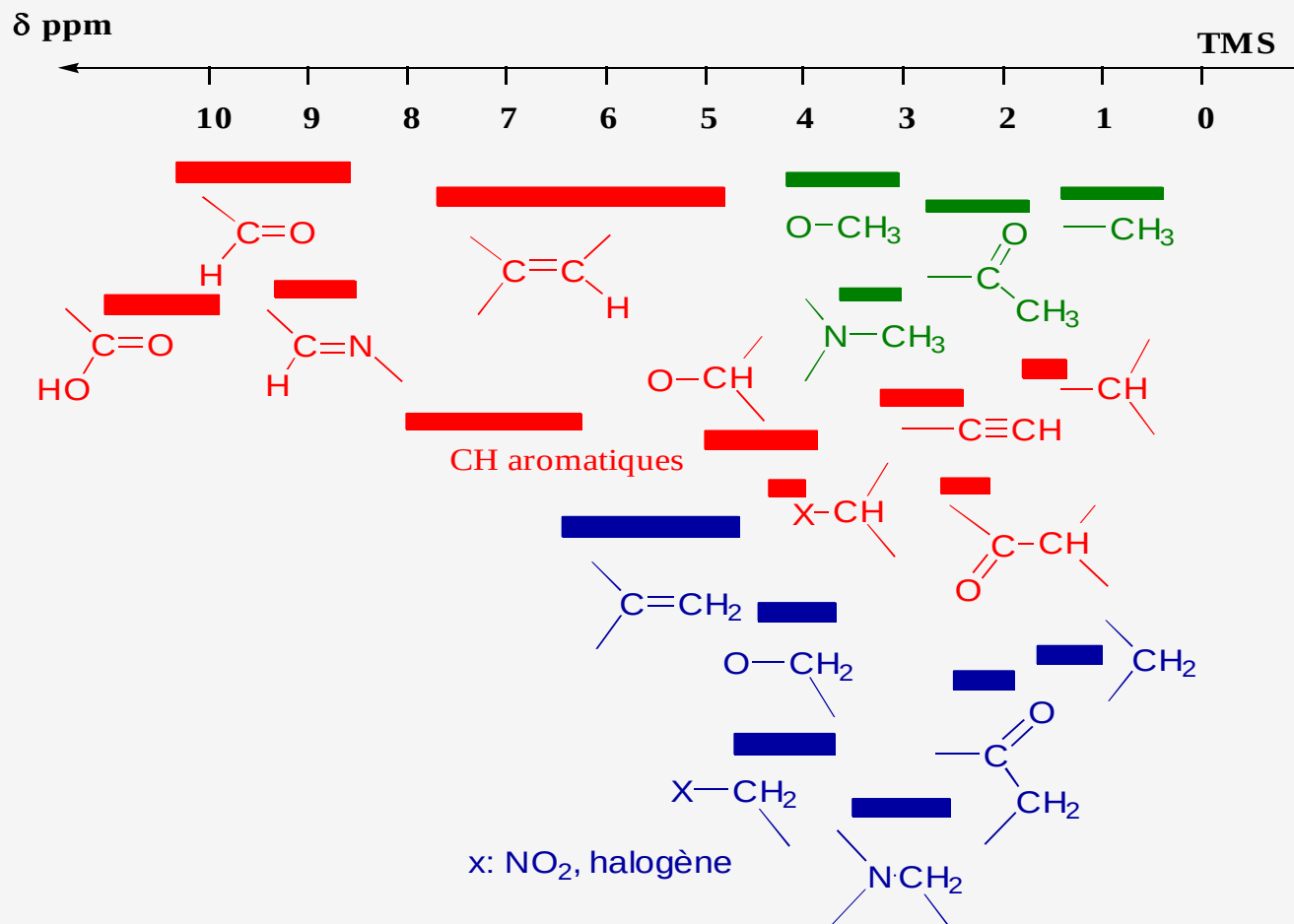
Les noyaux ont donc des **environnements électroniques différents.**

Les liaisons permettent la circulation d'électrons. Il va donc y avoir création de champs magnétiques faibles qui vont **s'opposer à B_0 .**

Nous parlons alors de **phénomènes d'écran.**

A cause de ce phénomène d'écran, les protons ne résonneront pas à la fréquence ν_0 , mais ν_1 , et, ν_2

Le déplacement chimique du proton : δ (^1H)



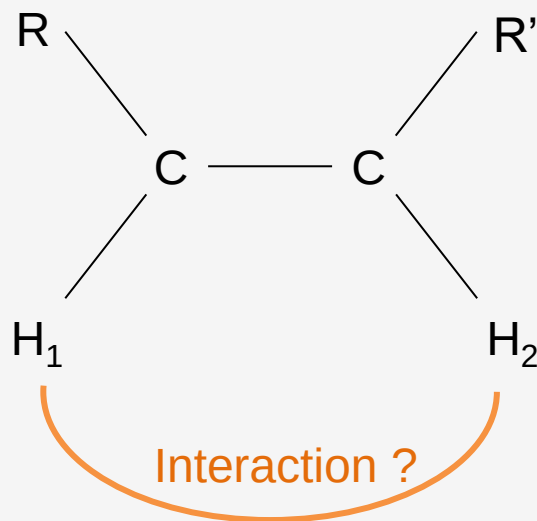
Les δ NH et ROH dépendent beaucoup du solvant et de la concentration de l'échantillon. Le signal peut se déplacer sur plusieurs ppm.

1. Le couplage spin - spin homonucléaire :

Conditions du couplage : Les noyaux **voisins** possèdent un spin $I \neq 0$

Ils sont **reliés** par des **liaisons chimiques**

Les noyaux ne sont **pas équivalents (isochrones)**.



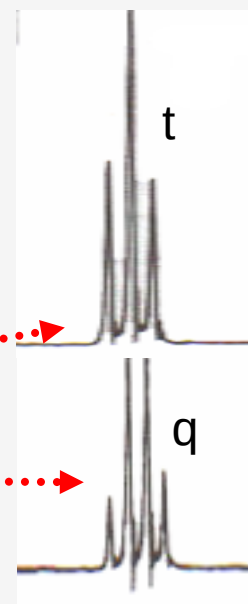
Règle assez simple pour prévoir le **nombre de raies** :

nombre de protons voisins +1

Nombre de raies = $2nI + 1$ ($I = 1/2$ dans le cas du proton)

Multiplicité du signal : $m = 2nI + 1$

n H voisins	m	Intensité des raies
0	singulet (s)	1
1	doublet (d)	1 1
2	triplet (t)	1 2 1
3	quadruplet (q)	1 3 3 1
4	quintuplet (quint)	1 4 6 4 1



Conclusion

La RMN est une technique **d'indentification structurale puissante**.

Pour l'acquisition, dans de bonnes conditions, d'un proton, il faut environ 3 à 5 mg.

L'emploi de solvants deutérés est coûteux.

On rencontre parfois des problèmes de solubilités, et, le masquage des pics par le résidu non deutéré du solvant.