

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

06-09-2023

Ce cours est basé (entre autre) sur les notes de

Professeur Thierry Benvegna

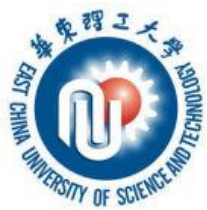


**École Nationale Supérieure de
Chimie de Rennes**

Professeure Françoise Winnik



Université de Montréal



I - Historique

II-Principe

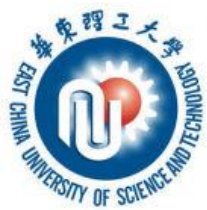
1. Excitation des spins nucléaires par l'absorption d'ondes radio
2. Noyaux donnant lieu à la RMN

III-Interlude mathématique

IV-RMN du ^1H

IV.1. Déplacement chimique

1. Environnement électronique du noyau et position du signal de RMN
2. Le déplacement chimique : définition
3. Facteurs jouant une influence sur le déplacement chimique
4. Équivalence chimique



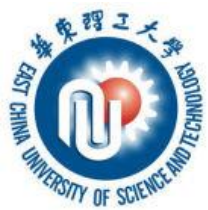
IV.2. Intégration

IV.3. Couplage spin-spin

1. Principe – Définition
2. Origine du couplage spin-spin
3. Constante de couplage
4. Échec de la règle (n+1)
5. Cas des composés aromatiques

V- RMN du ^{13}C

1. Résolution
2. Multiplicité
3. Découplage à large bande
4. Spectre « Off-résonance »
5. Couplage au Deutérium
6. Amplification anormale du signal
7. Test « DEPT »
8. Applications structurales et Données de corrélations



Un peu d'histoire

1925. George Uhlenbeck et Samuel Abraham Goudsmit proposent le concept du spin de l'électron

1943. Otto Stern découvre le moment magnétique du proton

1944. Isidor Rabi mesure des rapports gyromagnétiques nucléaires

1946. Premières mesures du magnétisme nucléaire par induction magnétique, méthode à la base des méthodes actuelles de détection RMN par Felix Bloch et Edward Mills Purcell (*Prix Nobel de chimie, 1952*)

1950. Déplacement chimique et son importance dans la description de l'environnement chimique des noyaux

1966. Découverte des méthodes de transformation de Fourier par Weston Anderson et Richard Ernst (*Prix Nobel de chimie, 1991*)



1970. Applications biochimiques de la RMN

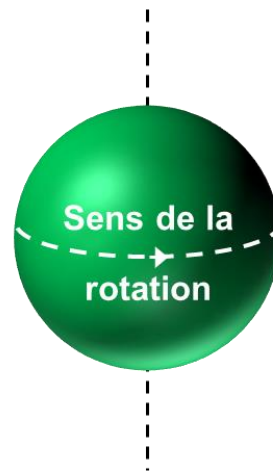
1970. Détermination des structures (3D) des protéines et des acides nucléiques par Kurt Wüthrich (*Prix Nobel de chimie, 2002*)

Autres applications (1970-80):

- RMN en phase solide
- RMN des membranes
- IRM (imagerie par résonance magnétique) des tissus humains par Paul Christian Lauterbur et Peter Mansfield (*Prix Nobel de médecine, 2003*)
- SRM (spectroscopie par résonance magnétique) des tissus humains, surtout le cerveau

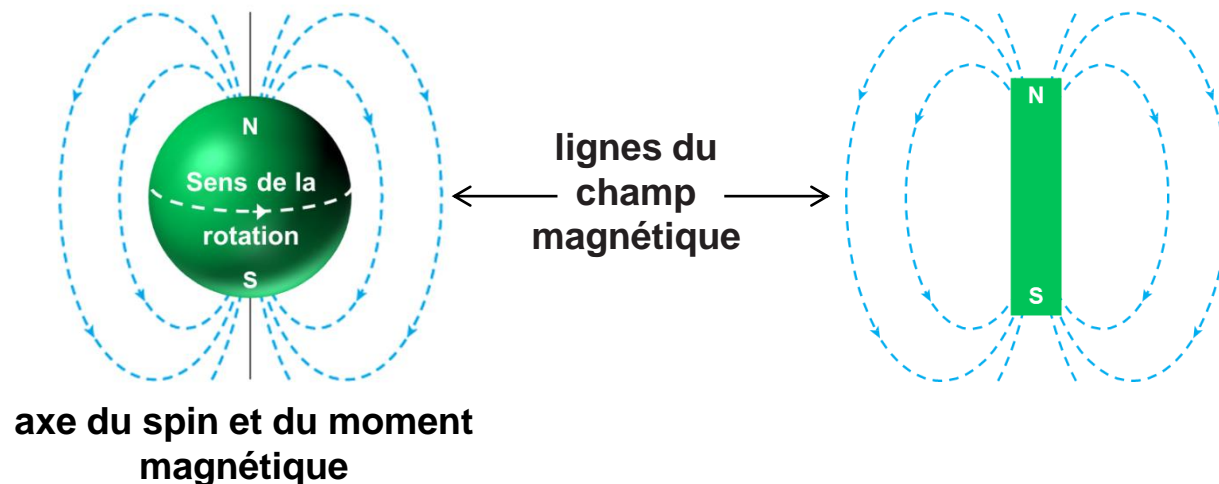
Excitation des spins nucléaires par l'absorption d'ondes radio

Bon nombre de noyaux atomiques se comportent comme des toupies en rotation : on dit de ce fait qu'ils présentent un état de spin nucléaire. Parmi ces noyaux, il y a celui de l'hydrogène, représenté par ^1H (isotope de l'hydrogène de masse un) c'est-à-dire **le proton**.



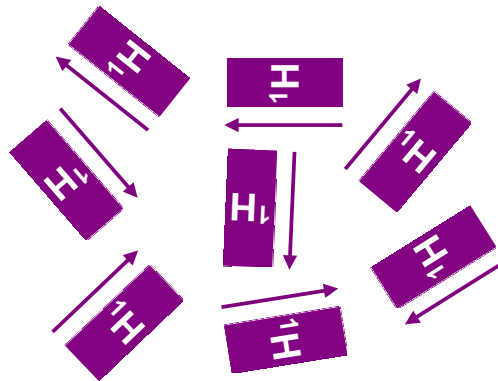
Excitation des spins nucléaires par l'absorption d'ondes radio

Comme le proton est chargé positivement, son mouvement de tournoiement crée (comme le fait toute particule chargée en mouvement) un champ magnétique. En raison de cet effet, tout se passe comme si le proton était un minuscule aimant qui tourne.



Excitation des spins nucléaires par l'absorption d'ondes radio

En l'absence de champs magnétique extérieur, les protons n'ont pas d'orientation privilégiée.

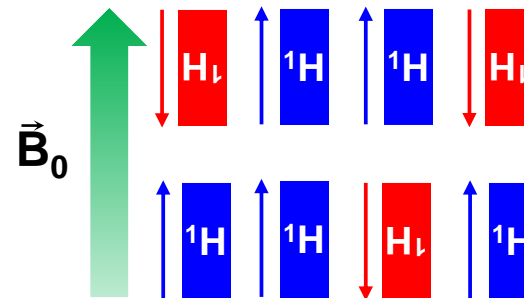


Sans champs
magnétique extérieur

Excitation des spins nucléaires par l'absorption d'ondes radio

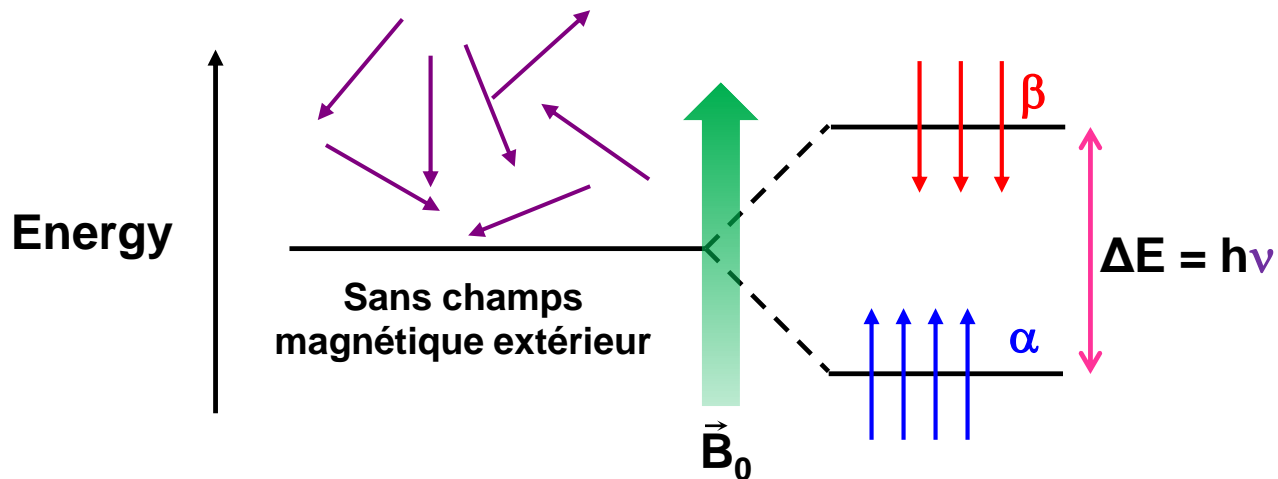
Lorsque le proton est soumis à l'action d'un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 , soit il aligne son propre champ // au champ extérieur \vec{B}_0 , ce qui constitue un choix énergétiquement favorable, soit il l'aligne anti // à \vec{B}_0 (mouvement qui requiert de l'énergie).

Avec champs
magnétique \vec{B}_0



Ces deux possibilités sont désignées respectivement par les états de spin α et β .

Excitation des spins nucléaires par l'absorption d'ondes radio



Les états de spin α et β sont différents du point de vue énergétique et fournissent la condition nécessaire pour la spectroscopie.

Principe

Domaine de fréquences

*Electrons
internes*

*Electrons
externes*

*Modes de
vibration*

*Moments
magnétiques*

RX

UV lointain

Proche UV

Visible

IR

Micro ondes

Ondes radio

ν (Hz)

10^{18}

10^{16}

10^{14}

10^{12}

10^{11}

10^8

λ (m)

10^{-10}

10^{-9}

10^{-7}

10^{-6}

10^{-5}

10^{-3}

1

E

(kJ.mole⁻¹)

10^6

10^4

10^2

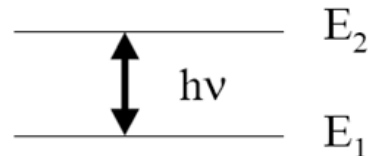
1

10^{-2}

10^{-4}

Rupture de
liaisons

Spectroscopie:

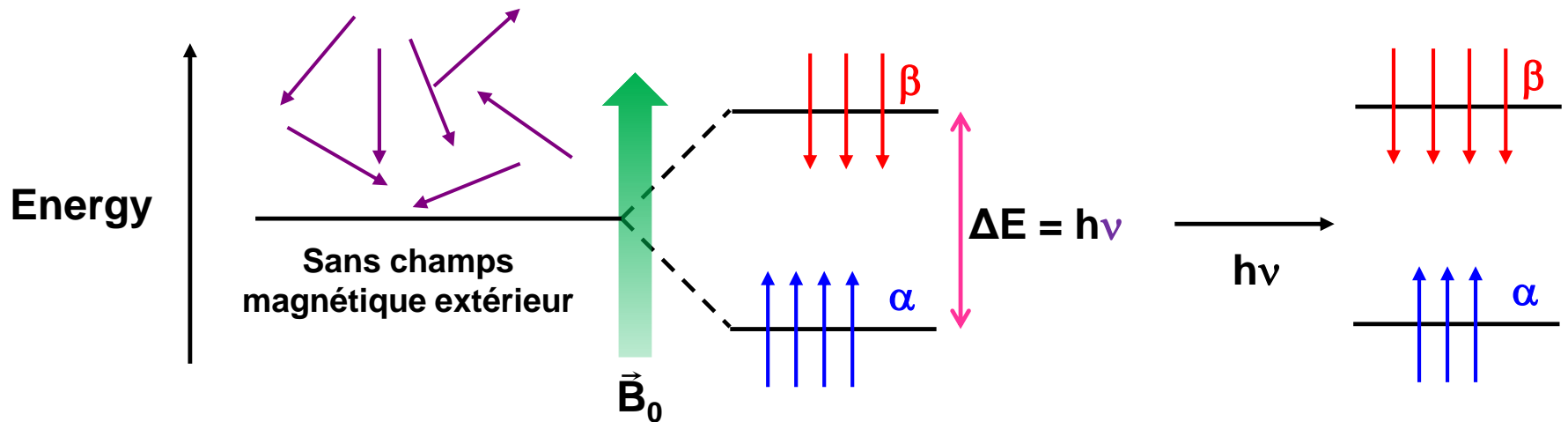


Equation de Bohr :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \hbar\omega$$

Spins
nucléaires

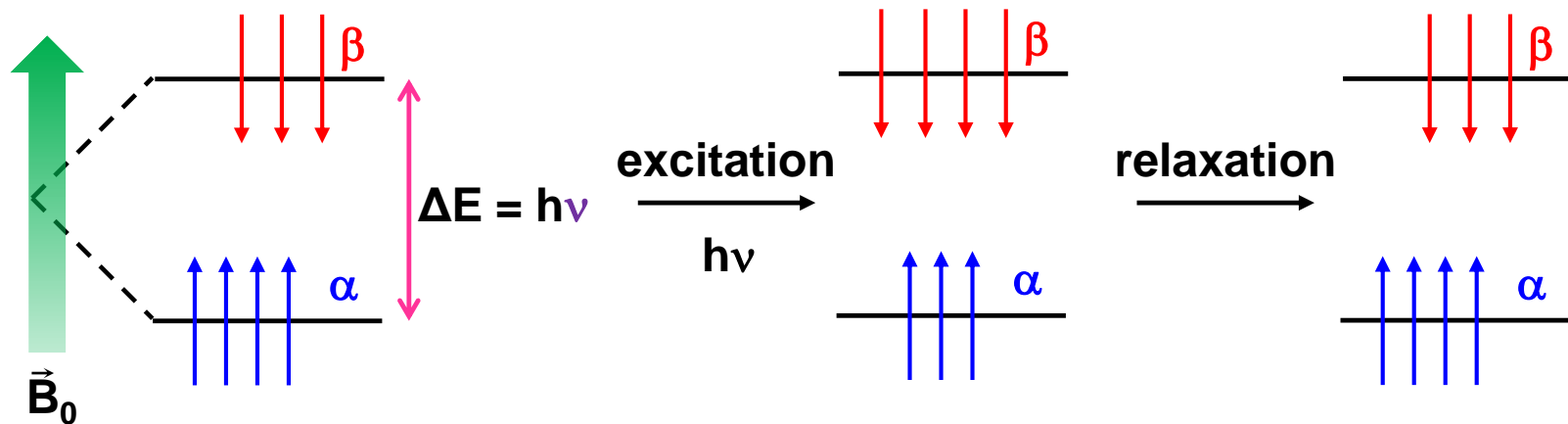
Excitation des spins nucléaires par l'absorption d'ondes radio



L'irradiation de l'échantillon avec une source présentant la fréquence adéquate, ν , pour combler la différence d'énergie existant entre les états α et β produit la résonance.

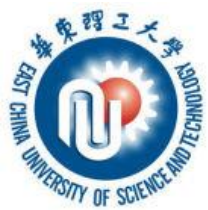
La résonance se manifeste par une absorption d'énergie permettant à un proton de basculer de l'état de spin α vers l'état de spin β .

Excitation des spins nucléaires par l'absorption d'ondes radio



La première phase du processus correspond à une excitation des noyaux, *i.e.* absorption de l'énergie de la radiation électromagnétique permettant le basculement vers l'état de spin β .

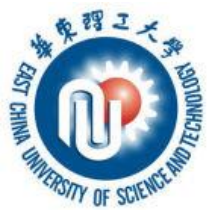
Après avoir été excités, les noyaux se relaxent et retournent à leurs états de spins originaux selon diverses voies qui restituent l'énergie absorbée.



Principe

Excitation des spins nucléaires par l'absorption d'ondes radio

Donc en conclusion, lors de la résonance, on assiste à un phénomène continuuel d'excitations et de relaxations.



Principe

Noyaux donnant lieu à la RMN

En revanche, tous les noyaux ne peuvent donner lieu à la RMN ! Ne pourront donner un phénomène de RMN que les noyaux avec un nombre quantique de spin nucléaire, I , non nul.

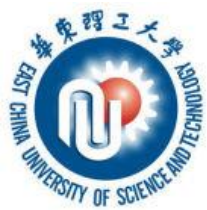
Règles permettant de prédire si un atome a un spin:

A = masse atomique, Z = numéro atomique

1: A et Z sont pairs : ^{16}O ($A = 16$, $Z = 8$)
 ^{12}C ($A = 12$, $Z = 6$) $I = 0$ **Pas de spin !**

2: A est impair : ^1H ($A = 1$)
 ^{13}C ($A = 13$) $I = \text{demi-entier}$

3: A est pair, Z est impair : ^2H ($A = 2$, $Z = 1$) $I = \text{entier}$



Principe

Noyaux donnant lieu à la RMN

Sous l'influence du champ magnétique externe \vec{B}_0 , le nombre d'orientations possibles pour les aimants tournants, m_I , sera égal à $2I+1$:

m_I est le nombre quantique de spin et prend les valeurs : $-I, -I + 1, -I + 2 \dots I$

$(^1\text{H} ; ^{13}\text{C}) \quad I = 1/2$

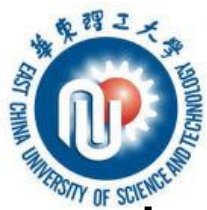
$-1/2 \quad 1/2$

$(^2\text{H} \text{ i.e. D}) \quad I = 1$

$-1 \quad 0 \quad 1$

$(^{35}\text{Cl}) \quad I = 3/2$

$-3/2 \quad -1/2 \quad +1/2 \quad +3/2$



Définition des nombres quantiques

Les nombres quantiques sont **des ensembles de nombres définissant l'état quantique d'un système**. Chacun de ces nombres définit la valeur d'une quantité conservée dans la dynamique d'un système quantique.

Nombres quantiques de l'électron dans le modèle de Hund-Mulliken

| Nom | Symbole | Analogie classique | Intervalle de valeurs |
|-------------------------------------|----------|---|------------------------------|
| Nombre quantique principal | n | Niveau d'énergie de l'électron dans l'atome | 1, 2, 3, 4, etc. |
| Nombre quantique azimutal | ℓ | Moment angulaire orbital de l'électron | 0, 1, 2, ... $n - 1$ |
| Nombre quantique magnétique | m_ℓ | Projection du moment angulaire orbital sur un axe | $-\ell, \dots 0, \dots \ell$ |
| Nombre quantique magnétique de spin | m_s | Projection du moment angulaire intrinsèque (spin) de l'électron | $-1/2$ ou $+1/2$ |

RMN, Principe

Noyaux donnant lieu à la RMN

| Élément | Spin I | Abondance naturelle (%) | Élément | Spin I | Abondance naturelle (%) |
|---------------------------------------|--------------|-------------------------|------------------|--------|-------------------------|
| ^1H | 1/2 | 99,98 | ^{14}N | 1 | 99,63 |
| ^2H | 1 | 0,02 | ^{15}N | 1/2 | 0,37 |
| ^{12}C | 0 | 98,89 | ^{23}Na | 3/2 | 100 |
| ^{13}C | 1/2 | 1,11 | ^{19}F | 1/2 | 100 |
| ^{16}O | 0 | 99,76 | ^{31}P | 1/2 | 100 |
| ^{17}O | 5/2 | 0,037 | | | |

Les atomes ayant un spin nucléaire non-nul interagissent avec un champ magnétique externe \vec{B}_0 .

Ce n'est donc pas le cas pour ^{12}C et ^{16}O qui sont les isotopes les plus abondants.

En revanche, l'atome d'hydrogène ^1H et l'isotope 13 du carbone (^{13}C) en font partie avec $I = 1/2$.



Principe

Noyaux donnant lieu à la RMN

^1H et ^{13}C peuvent donc être considérés comme de minuscules aimants qui, lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique, peuvent s'aligner parallèlement ou antiparallèlement par rapport à lui. Ces 2 états sont énergétiquement dissemblables, ce qui est une situation qui donne lieu à la spectroscopie de RMN.

Principe

Noyaux donnant lieu à la RMN

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | O | F | Ne |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | Cl | Ar |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |

Noyaux observables par RMN: au moins un isotope avec $I > 0$

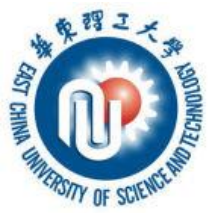
Noyaux non-observables par RMN: pas d'isotope avec $I > 0$



Principe

En résumé

Lors de la résonance, une radiation de radiofréquence est absorbée par le noyau pour effectuer des transitions de l'état α vers l'état β (excitation). L'état β se relaxe en état α en libérant une petite quantité de chaleur. La fréquence de résonance est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique extérieur.



Interlude mathématique

Moment dipolaire magnétique

Les noyaux possèdent un moment dipolaire magnétique μ_z quand ils sont placés dans un champ magnétique (direction z):

$$\mu_z = g_I m_I \mu_N$$

g_I = facteur g (facteur de Landé) du noyau

$$^1\text{H}: g_I = 5.585$$

$$^2\text{H}: g_I = 0.857$$

m_I = nombre quantique de spin ($2I + 1$ valeurs)

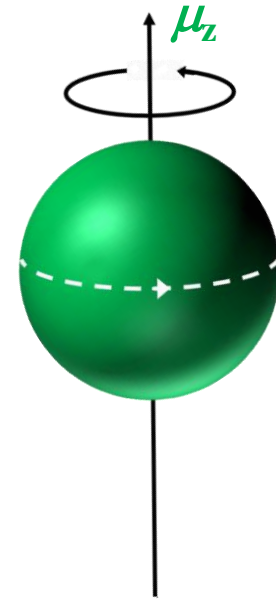
μ_N = magnéton nucléaire

$$\mu_N = \frac{eh}{4\pi m_p}$$

e = charge élémentaire

h = constante de Planck

m_p = masse du proton

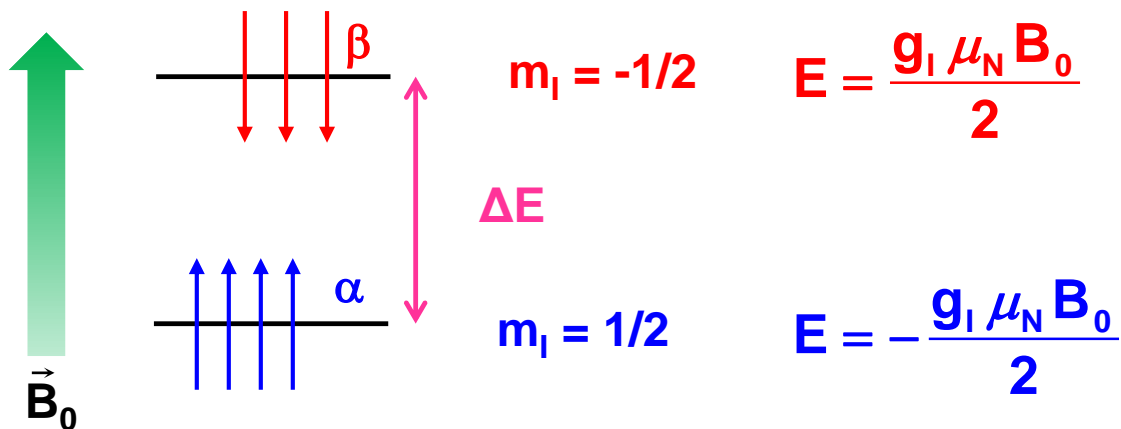


Pour le proton (^1H): $\mu_N = 5.05 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$

$\text{T (Tesla)} = 1 \text{ kg s}^{-2} \text{ A}^{-1}$
 $1\text{T} = 10^4 \text{ G (gauss)}$

Énergie des états de spins

$$E = -\mu_z B_0 = -m_I g_I \mu_N B_0$$

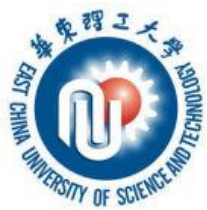


$$\Delta E = \Delta m_I g_I \mu_N B_0 = h \nu$$

Pour $B_0 = 9.4 \text{ T}$

Puisque $\mu_N = 5.05 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ et $g_I = 5.585$

nous obtenons $\Delta E = 2.65 \times 10^{-25} \text{ J}$



RMN du ^1H

Population de spins

Différence de population sur les niveaux α et β donnée par la distribution de Boltzmann :

$$N_{\beta} / N_{\alpha} = e^{(-\Delta E / kT)}$$

pour $B_0 = 9.4 \text{ T}$

$$\Delta E = 2.65 \times 10^{-25} \text{ J}$$

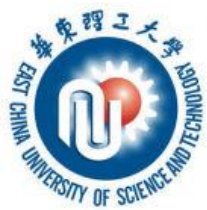
$$N_{\alpha}/N_{\beta} = 1,000064$$

pour $B_0 = 23.5 \text{ T}$

$$\Delta E = 6.63 \times 10^{-25} \text{ J}$$

$$N_{\alpha}/N_{\beta} = 1,000161$$

Seule une très faible quantité de spins est responsable du signal RMN



RMN du ^1H

Fréquence de résonance et rapport gyromagnétique

$$\Delta E = \Delta m_l g_l \mu_N B_0 = h \nu$$

ν est la fréquence de résonance et est proportionnelle à B_0

$$\nu = \frac{g_l \mu_N}{2\pi \hbar} B_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

γ est le rapport gyromagnétique

pour $B_0 = 9.4 \text{ T}$

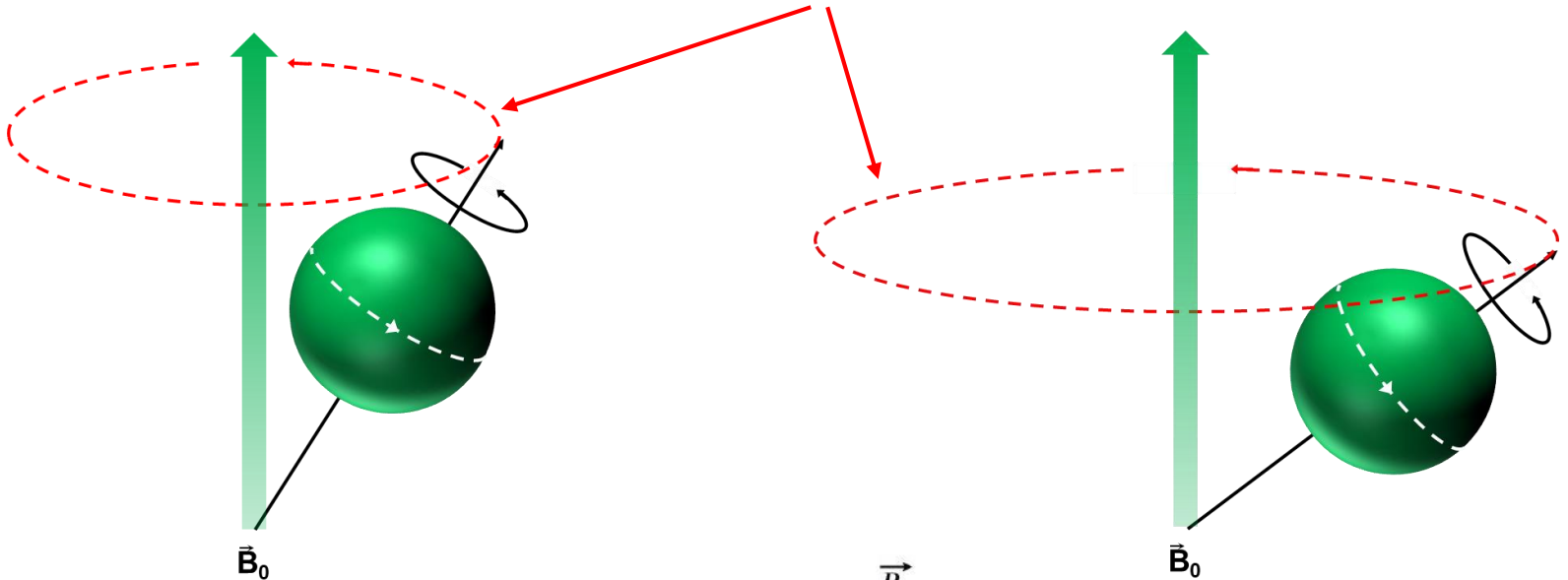
$\nu = 400 \text{ MHz}$

pour $B_0 = 23.5 \text{ T}$

$\nu = 1000 \text{ MHz}$

Précession de Larmor

vitesse angulaire : $\omega = 2 \pi \nu = \gamma B_0$



Pour plusieurs spins, nous avons
donc

