



Université
de Paris



Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

1. Généralité et principes
2. Déplacement Chimique
3. Interaction spin-spin
4. Exemples

IV.1 Généralité et Principe

Spin nucléaire

Soit un atome X

- de numéro atomique Z (le nombre de protons ou d'électrons),
- de masse atomique A , avec $A = Z + N$ (N étant nombre de neutrons)

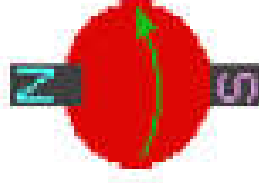
On a

I = moment angulaire ou spin nucléaire

dû à la rotation des particules élémentaires sur elles-mêmes.

I ne peut prendre que les valeurs discrètes suivantes :

0, 1/2, 1, 3/2, etc.



IV.1 Généralité et Principe



Spin nucléaire

Beaucoup de noyaux atomiques possèdent

- un moment cinétique de spin non nul (entier ou demi entier)
- un moment dipolaire magnétique, $\mu = \gamma I$, colinéaire au moment cinétique (γ est le rapport gyromagnétique).

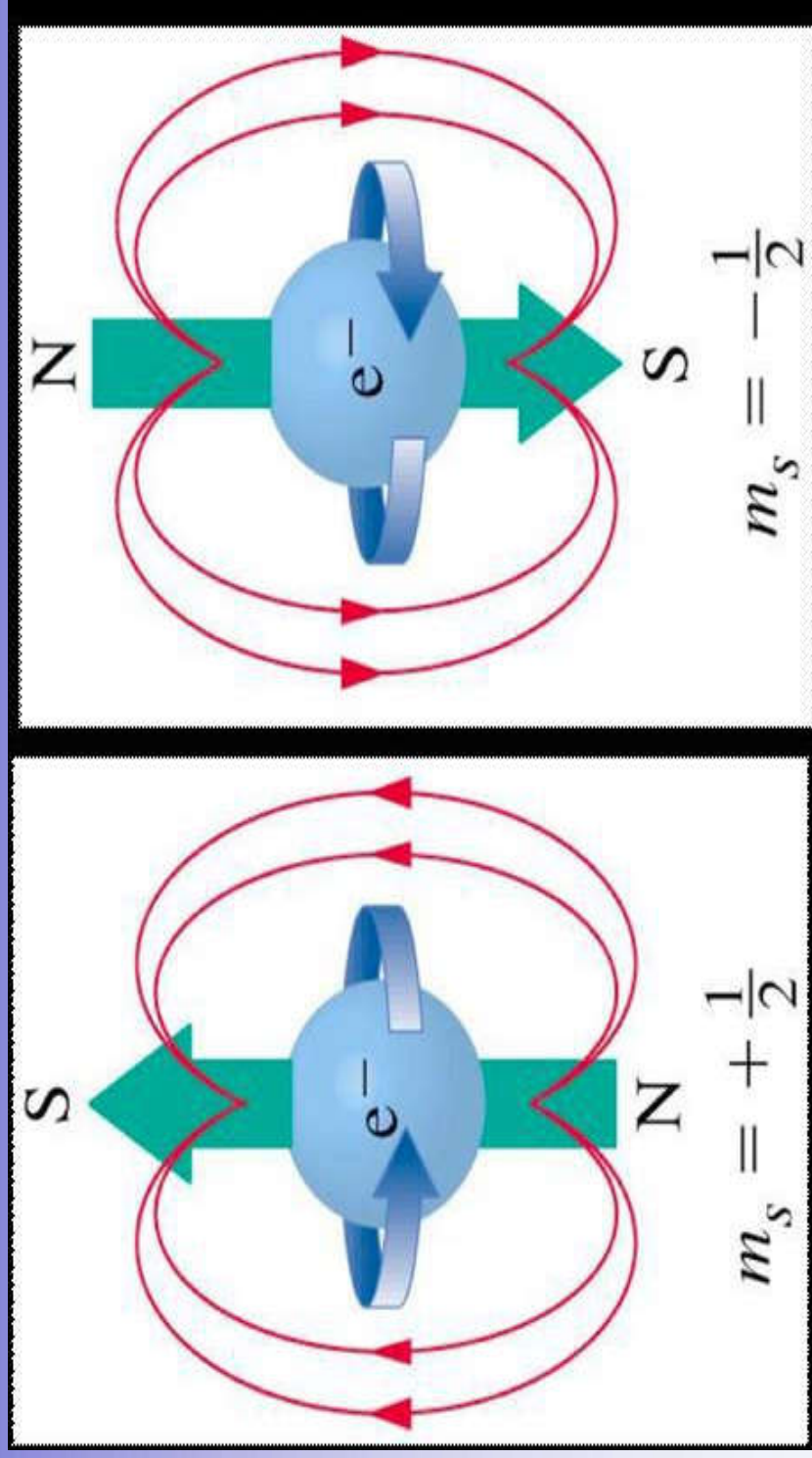
Les spins nucléaires sont en général en équilibre thermique avec le milieu environnant.

Les populations des niveaux d'énergie magnétique sont alors proportionnelles à $\exp(-E_m/kT)$,

avec T est la température, k Constante de Boltzmann

E_m des spins nucléaires

Spin nucléaire



Spin nucléaire

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

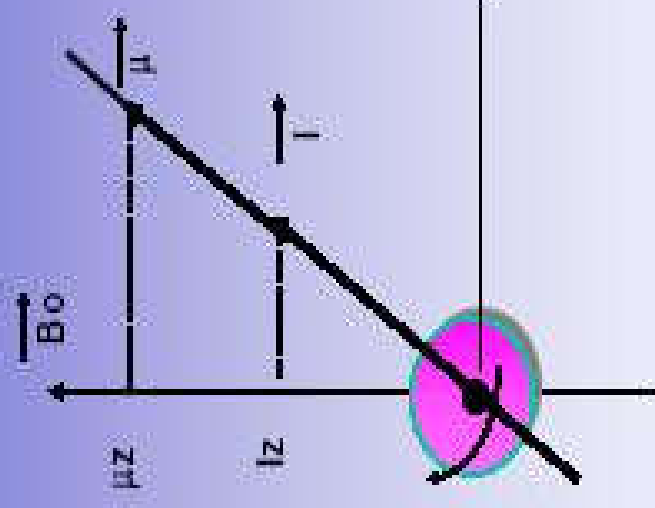
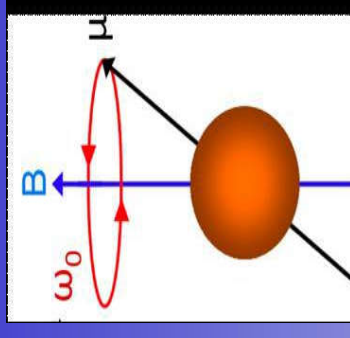
Lorsqu'un noyau présente des propriétés magnétiques caractérisées par l'existence d'un **spin nucléaire** **I non nul**, il est observable par **R.M.N.**

Si $l \neq 0$, le noyau possède un moment magnétique $\vec{\mu}$, lié à l par la relation:

$$\vec{\mu} = \frac{\gamma}{2\pi} \vec{h} l$$

γ = rapport gyromagnétique,
caractéristique du noyau,
 h = constante de Planck

Plongé dans un champ magnétique B_0 , le moment m ou tout du moins ses projections m_z sur l'axe des z ne peut donc prendre que certaines orientations discrètes



soit $2l + 1$ valeurs: $l, l-1, l-3, \text{ etc.}$

Noyau à spin $\frac{1}{2}$ dans un champ magnétique

A l'échelle du noyau (aspect microscopique) un spin ($I=\frac{1}{2}$) est associé à un moment magnétique de spin m (magnéton de Bohr).

Dans ce cas ($I = \frac{1}{2}$) le moment magnétique de spin peut être assimilé à une aiguille aimantée microscopique.

En l'absence de champ, son orientation est quelconque.

L'application d'un champ magnétique \mathbf{B}_0 provoque l'orientation de cette aiguille aimantée

- soit parallèlement au champ, situation la plus stable, $m = +\frac{1}{2}$,
- soit antiparallèlement, situation la moins stable, $m = -\frac{1}{2}$.

On dit que le champ magnétique provoque une levée de dégénérescence des niveaux de spins (**effet Zeeman**).

Noyau à spin $\frac{1}{2}$ dans un champ magnétique

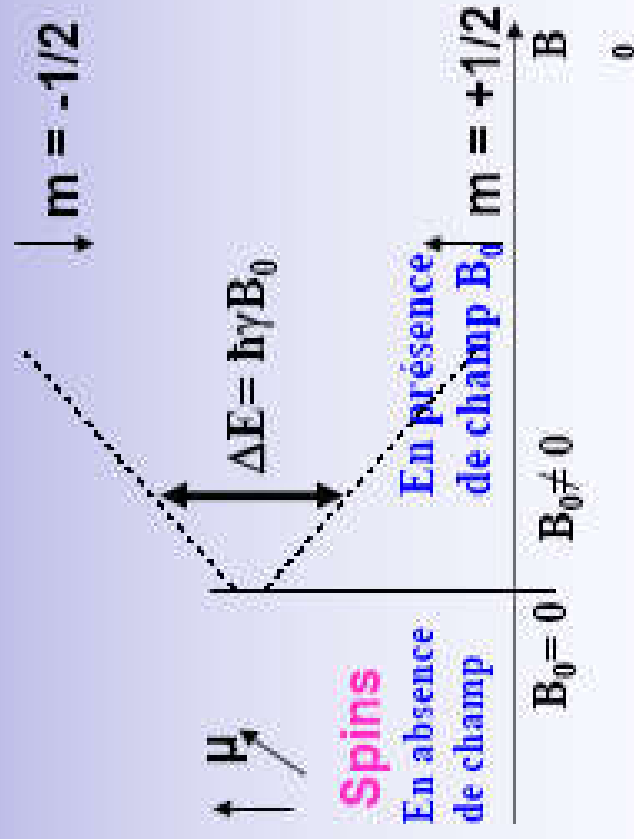
Il faut noter que:

Le nombre de niveaux d'énergie est égal au nombre des états de spins (multiplicité des états de spins) = $2(I)+1$

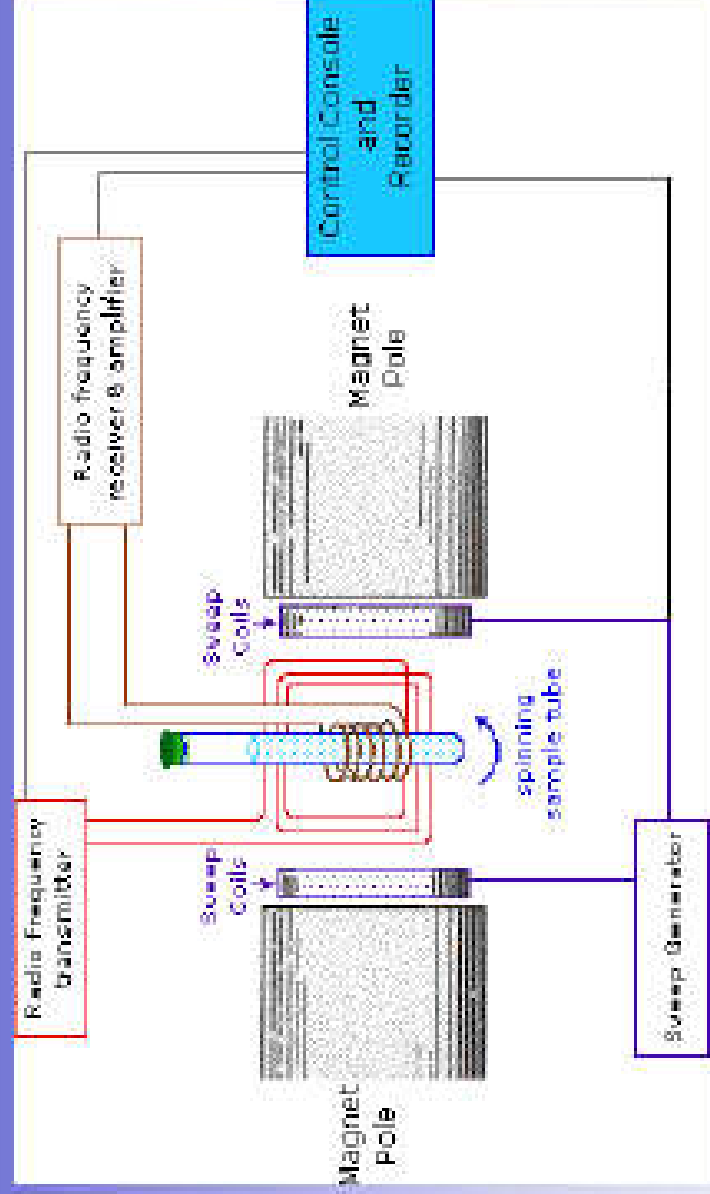
Pour $I = \frac{1}{2}$ (^1H , ^{13}C)

La multiplicité est $2(I)+1 = 2$

soit l'existence de 2 niveaux : $m = \frac{1}{2}$ et $m = -\frac{1}{2}$

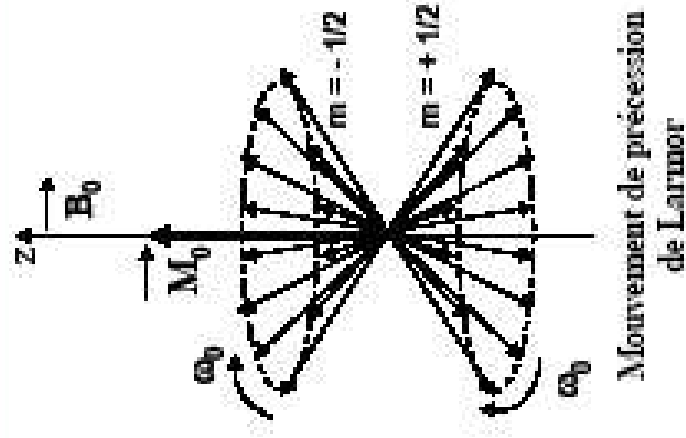
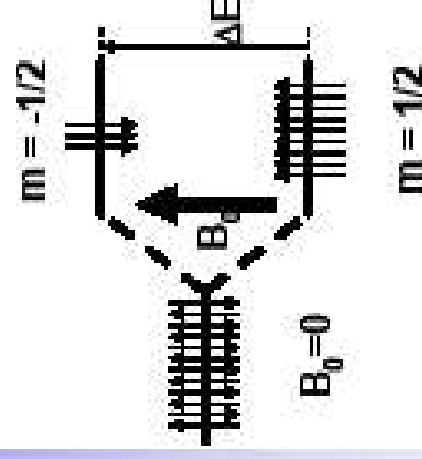
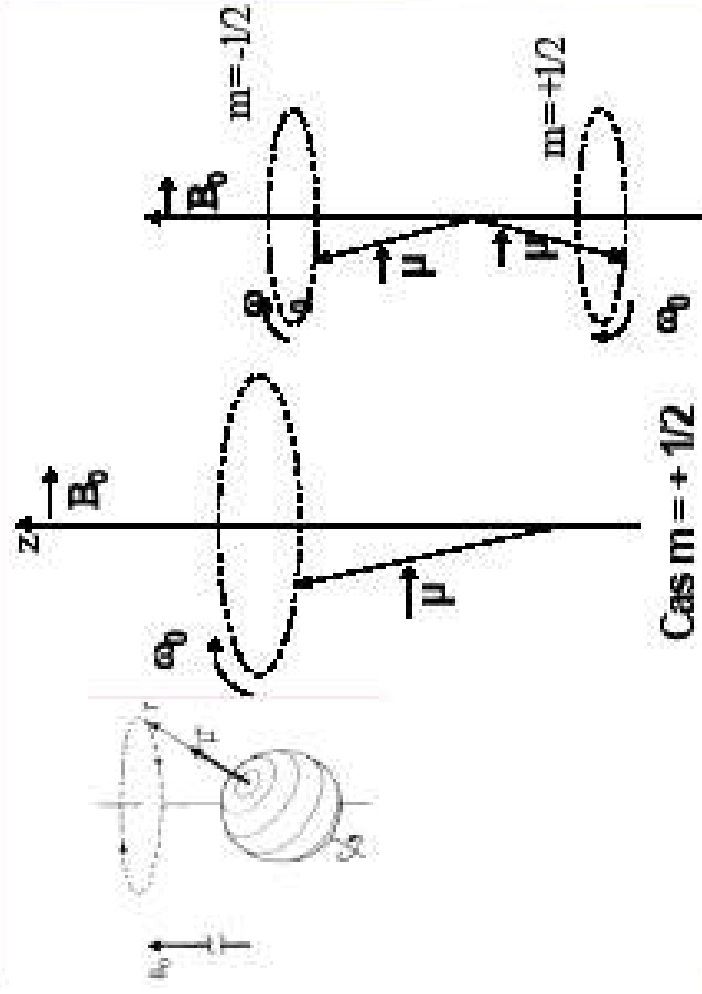


Représentation schématique d'un appareillage RMN



Noyau à spin $\frac{1}{2}$ dans
un champ magnétique B_0

Ensemble de noyaux ($I=1/2$)
dans un champ magnétique B_0



Fréquences d'observation et champ B_0

La fréquence $\nu = \gamma B_0 / (2\pi)$ caractérise un noyau.

Le champ magnétique le plus utilisé en RMN est de 9,4 T (T = Tesla = 10^4 Gauss).

Dans ce champ, le noyau ^1H est observé à la fréquence d'irradiation: $\nu = 4 \cdot 10^8 \text{ Hz}$ (400 MHz).

Les champs magnétiques utilisés couvrent le domaine: 1,4 à 14,1 T, soit des fréquences pour le proton ^1H de 60 MHz à 600 MHz.

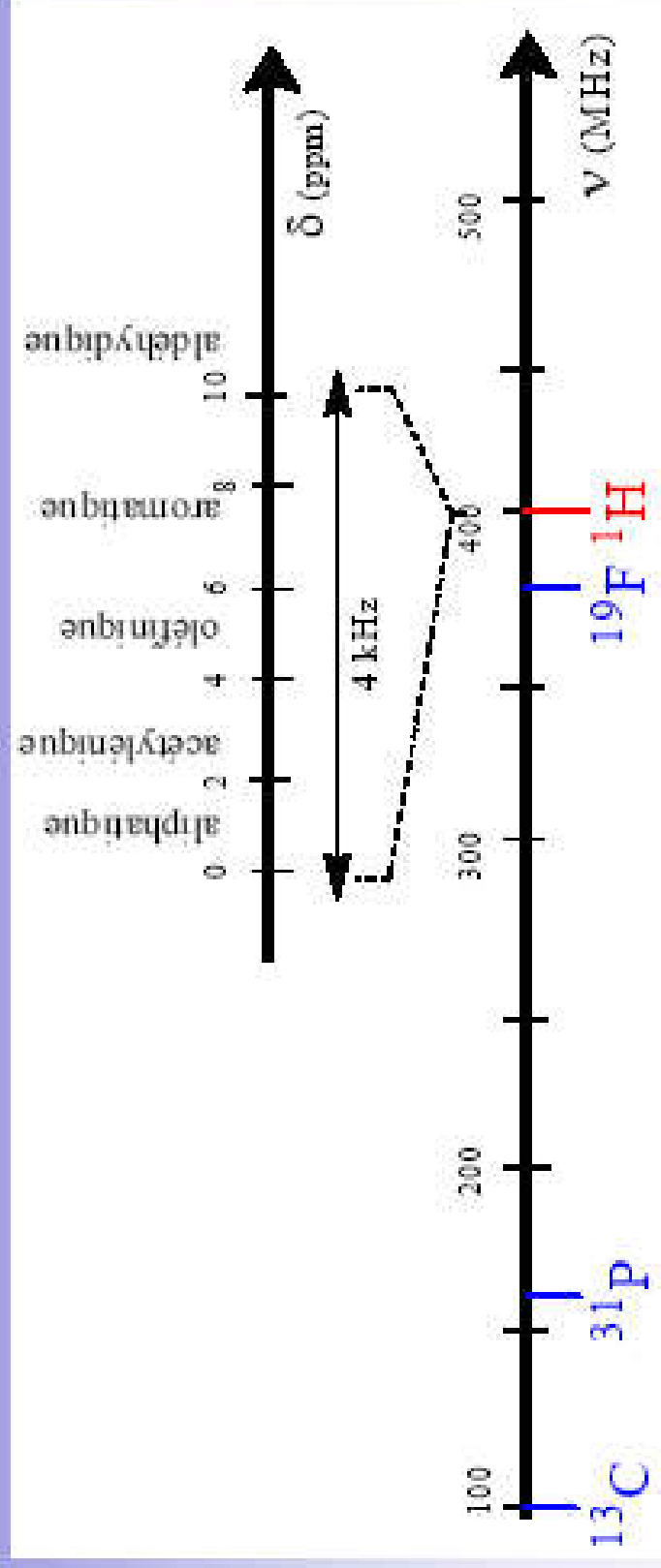
C'est cette fréquence liée à ^1H qui caractérise les spectromètres et non la force de leur champ magnétique. Une expérience de RMN permet l'observation d'un seul noyau.

Lorsque le champ est fixé (exp: 1,4 T/ 60 MHz pour ^1H , 14 T/ 600 MHz pour ^1H), la fréquence des différents noyaux dépend de leur rapport gyromagnétique, γ .

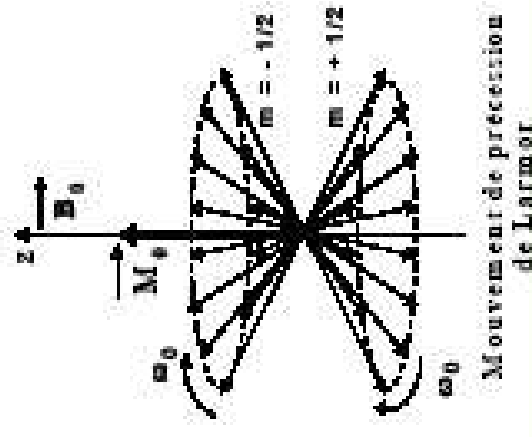
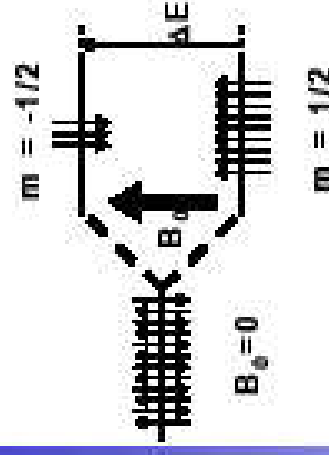
De plus, pour un noyau donné, la fréquence d'observation est modulée par son environnement électronique.

Fréquences d'observation et champ B_0

Fréquences de quelques noyaux ($I = 1/2$) pour un champ B_0 de 9.4 T



Phénomène de résonance



L'interaction entre l'onde magnétique et le spin nucléaire correspond au **phénomène de résonance**.

En terme d'énergie, la condition nécessaire pour que cette interaction ait lieu est l'accord entre

- la fréquence de l'onde incidente: ν
- la fréquence caractéristique du spin nucléaire ν_0 , qui correspond à sa fréquence propre de rotation (précession de Larmor) autour de l'axe du champ B_0 (axe z).

Donc à la résonance l'énergie du photon : $\Delta E = h\nu = h\nu_0$

A ce moment la fréquence de précession:

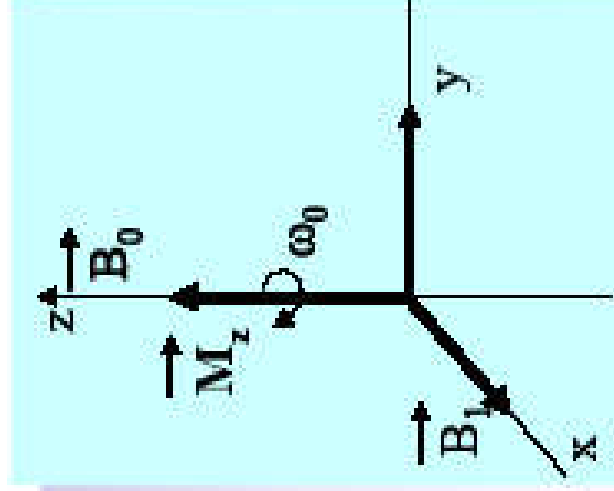
$$\nu = \nu_0 = \omega_0/2\pi = \gamma B_0/2\pi$$

Populations des états de spins et transitions entre états

Nous venons de voir que pour N atomes d'hydrogène ($I = \frac{1}{2}$), la différence de population ($n_{\frac{1}{2}} - n_{-\frac{1}{2}}$) est très faible et la répartition sur les deux niveaux est presque identique.

Pour introduire une différence entre les deux niveaux, on fait évoluer l'aimantation grâce à une irradiation par une onde magnétique (champ oscillant B_1 dans le plan xy perpendiculaire à B_0) pendant un temps très court, quelques microsecondes et à une fréquence adéquate. Ce qui écarte l'aimantation de sa position d'équilibre.

Après l'arrêt de l'irradiation B_1 , le signal détecté est induit par l'aimantation ou plus exactement par sa composante perpendiculaire. L'observation est réalisée pendant quelques secondes.



Expériences RMN

Une expérience simple de RMN consiste à appliquer une impulsion radiofréquence intense, de très courte durée à l'échantillon au préalable à l'équilibre thermique. L'impulsion radio fréquence de $\pi/2$ (= rotation autour de x) induit la précession dans le plan xy.

L'angle β avec lequel bascule l'aimantation nette dans le plan xy est appelé **angle d'impulsion** (ou *flip angle*).

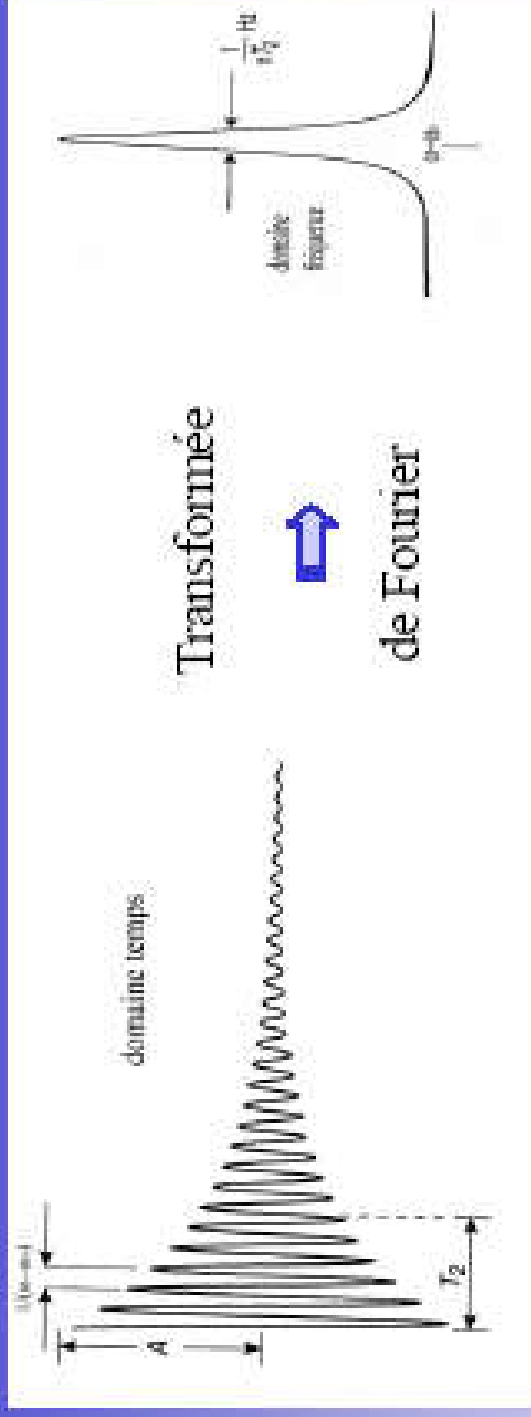
La coupure de B_1 marque le début du retour vers la position d'équilibre.

L'aimantation perpendiculaire oscillante amortie est détectée par une bobine réceptrice placée selon l'axe y.

Ce signal correspond à une réponse sinusoïdale amortie en fonction du temps. Il est proportionnel à la composante sur y de M. Il contient les informations de précession des divers types de spins (à différents déplacements chimiques) ainsi que leur amplitude.

L'étape suivante consiste à "transcrire" ces informations en spectre avec des raies caractérisées par leur fréquence et leur intensité. L'intensité d'une raie est proportionnelle à M_0

Expériences RMN



Pratiquement, ces informations sont traitées mathématiquement par une transformée de Fourier de telle sorte que les données en fonction du temps et les données en fonction de la fréquence sont corrélées. Cette transformée génère deux composantes: une composante réelle et une composante imaginaire.

Le spectre RMN ne présente que la partie réelle

Déplacement chimique

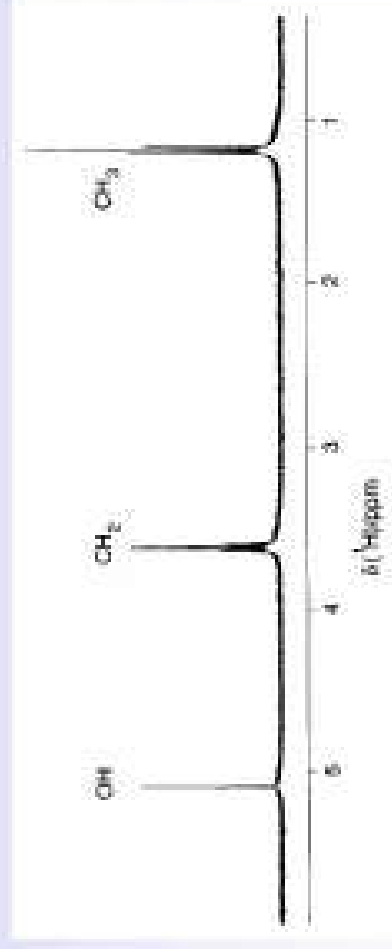
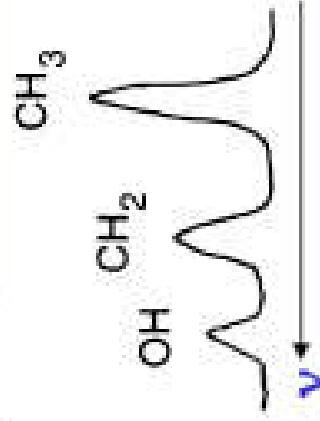
La fréquence de résonance d'un noyau dans une molécule est déterminée par son rapport gyromagnétique et la force du champ auquel il est soumis $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$.

Ainsi dans un spectromètre délivrant un champ statique de 9,4 T, les protons résonnent à une fréquence de 400 MHz et les carbones ^{13}C à 100,6 MHz.

Néanmoins, tous les protons (ou ^{13}C) ne résonnent pas exactement à la même fréquence. Celle-ci dépend aussi de la densité électronique locale autour du noyau (dans une moindre mesure).

Cet effet est le **déplacement chimique** qui rend inégale les fréquences de résonance des protons (ou ^{13}C)

Ex : éthanol
($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)



Blindage nucléaire

Le déplacement chimique existe car le champ réellement perçu par un noyau dans une molécule diffère du champ externe B_0 .

Dans un atome, le noyau est entouré d'électrons. En circulant autour du noyau ces électrons créent un champ magnétique faible B' de direction opposée à B_0 .

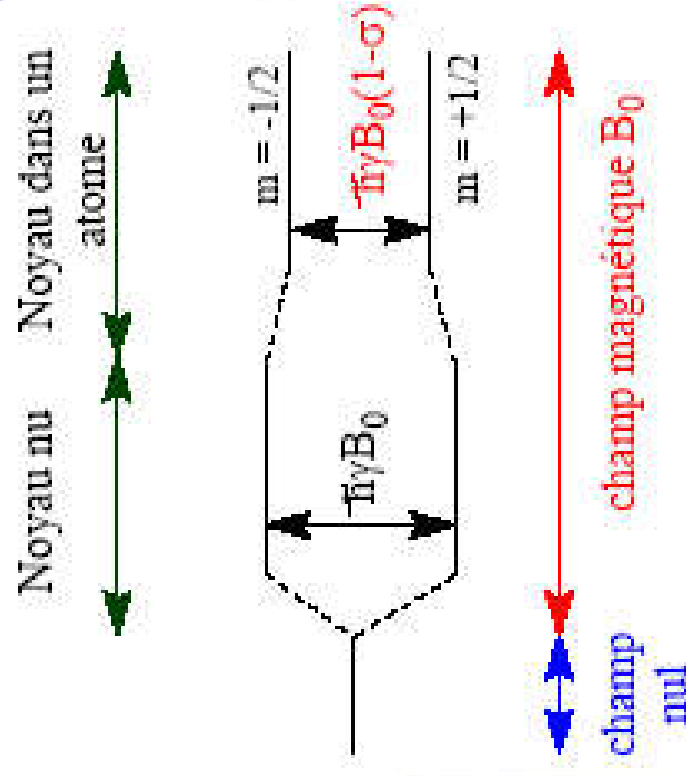
Le nuage électronique fait écran au champ B_0 de telle sorte que le champ réellement perçu par le noyau est :

$$B = B_0 - B' = B_0 (1 - \sigma)$$

où σ représente est dite **constante d'écran**.

Dans ces conditions:

$$\nu_0 = \gamma B_0 (1 - \sigma) / 2\pi \text{ où } \sigma \ll 1$$



Déplacement chimique

Mesure des déplacements chimiques :

La constante d'écran σ est une mesure peu pratique du déplacement chimique. Celui-ci est défini comme un rapport de fréquences selon la relation :

$$\delta = 10^6 (\nu - \nu_{\text{ref}}) / \nu_{\text{ref}}$$

où ν est la fréquence du noyau considéré, ν_{ref} est la fréquence de résonance d'un noyau de référence.

δ est un rapport sans dimension et devient ainsi une propriété moléculaire indépendante du champ magnétique. Le facteur multiplicatif permet d'avoir une échelle simple. Le déplacement chimique δ est donné en **ppm**.

Il est corrélé à la constante d'écran selon la relation:

$$\delta = 10^6 (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) / (1 - \sigma_{\text{ref}}) \approx 10^6 (\sigma_{\text{ref}} - \sigma)$$

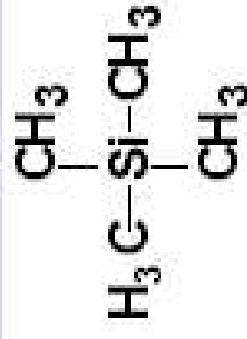
Déplacement chimique

$$\delta = 10^6 (\nu - \nu_{\text{ref}})/\nu_{\text{ref}}$$

$$\delta = 10^6 (\sigma_{\text{ref}} - \sigma) / (1 - \sigma_{\text{ref}}) \approx 10^6 (\sigma_{\text{ref}} - \sigma)$$

Pour les spectres ^1H et ^{13}C , la référence est le **tétraméthyl silane (TMS)**, molécule inerte, soluble dans la plupart des solvants organiques et qui donne une seule raie intense.

De plus, le signal du TMS apparaît à une fréquence très faible, de telle sorte que la plupart des déplacements chimiques ^1H ou ^{13}C sont positifs.



Tetramethylsilane (TMS)

Ecran Magnétique

B_e = champ effectif vu par le noyau \neq champ appliqué B_0

$$B_e = B_0 (1 - \sigma)$$

L'écran est dû au fait que les électrons en mouvement autour du noyau induisent un champ qui s'oppose au champ appliqué B_0 . On appelle cela l'effet diamagnétique.

Dans ce cas,

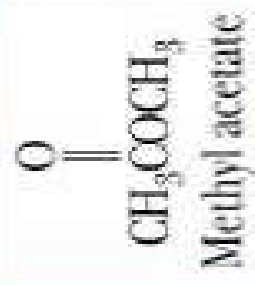
$$B_{\text{effectif}} = B_0 (1 - \sigma) < B_0$$

σ = constante d'écran

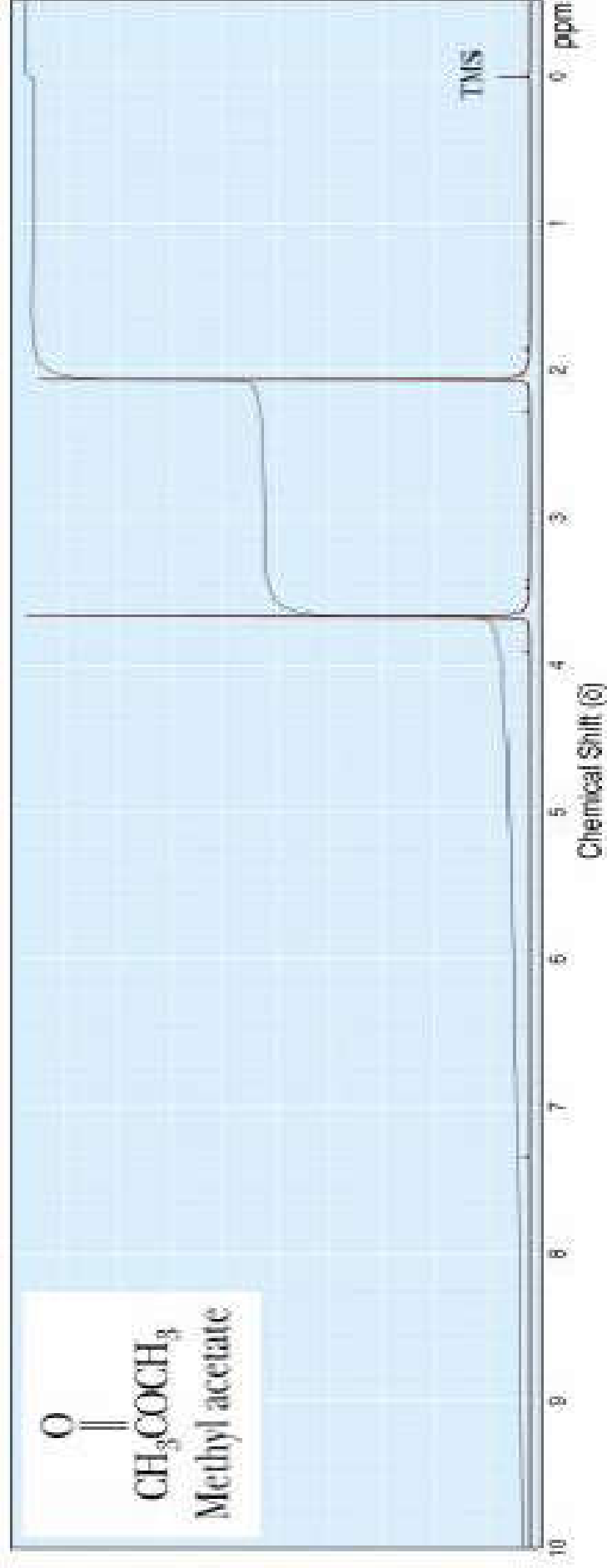
* indépendante de B_0

* caractéristique du noyau et de son environnement

Déplacements chimiques



(300 MHz, CDCl₃)



Déplacements chimiques

Les hydrogène équivalents

Ce sont les hydrogène qui ont le même **environnement chimique**

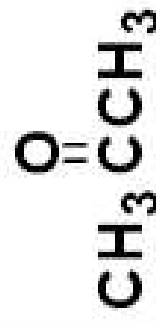


Détermine le nombre d'ensemble d'hydrogène équivalent



Nombre de signaux en RMN

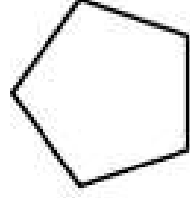
1 équivalent Hydrogène donne 1 signal RMN



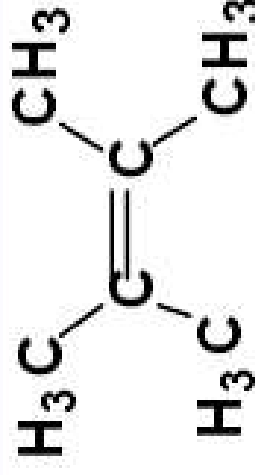
Propanone
(Acetone)



1,2-Dichloro-
ethane



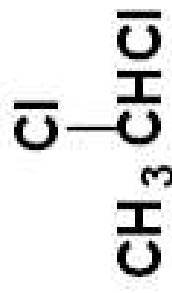
Cyclopentane



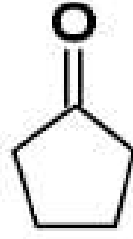
2,3-Dimethyl-
2-butene

Déplacements chimiques

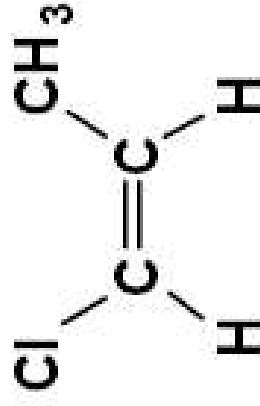
Les hydrogène équivalents



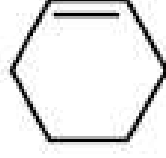
1,1-Dichloro-
ethane
(2 signaux)



Cyclopent-
anone
(2 signaux)



(Z)-1-Chloro-
propene
(3 signaux)



Cyclohexene
(3 signaux)

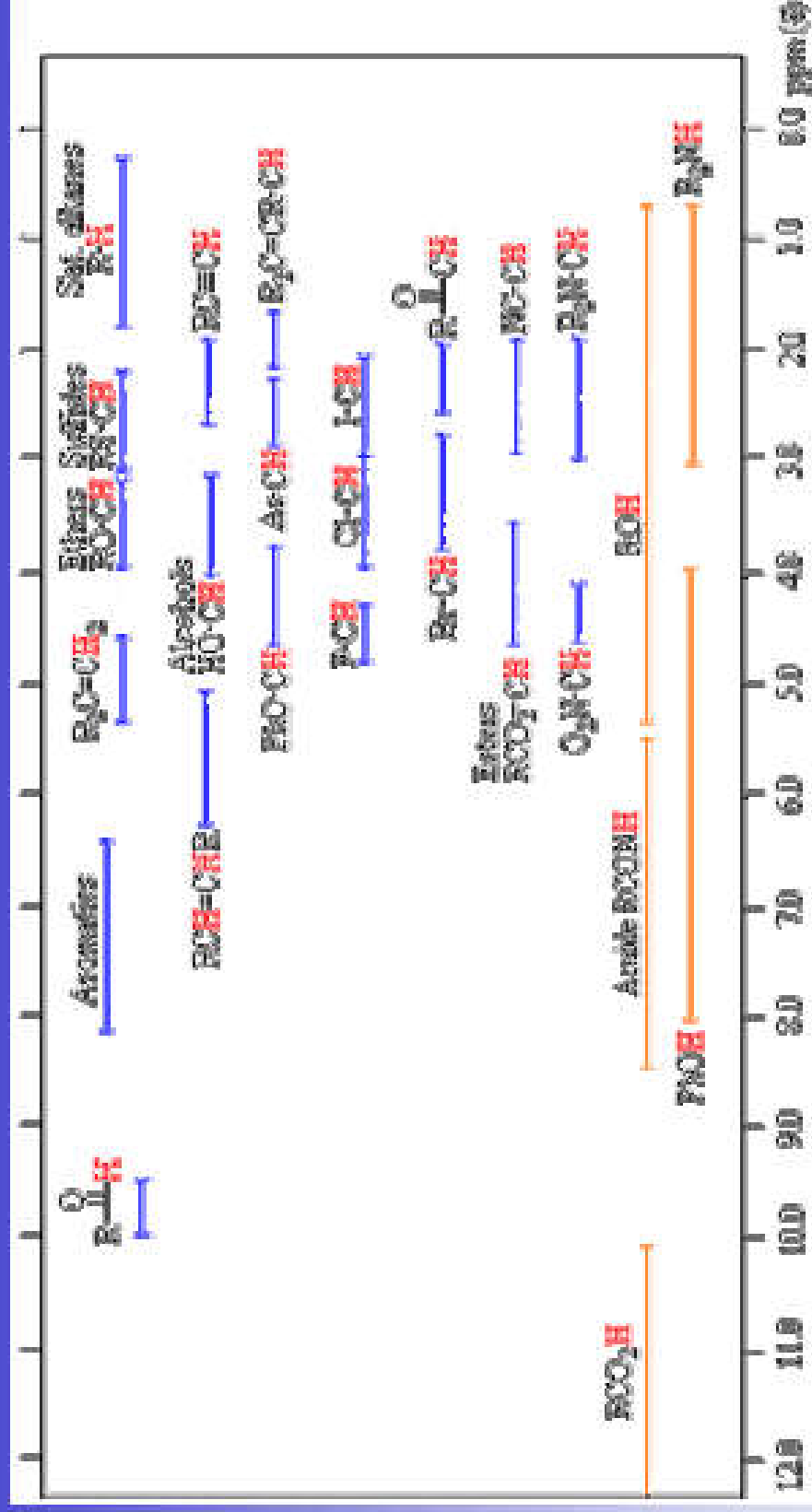
Déplacements chimiques

Influence de l'électronégativité

Composé	$(\text{CH}_3)_4\text{C}$	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	CH_3F
δ	0.9	2.1	3.2	4.1
Composé	$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	$(\text{CH}_3)_3\text{P}$	$(\text{CH}_3)_3\text{S}$	CH_3Cl
δ	0.0	0.9	2.1	3.0

Cpd. / Sub.	X=Cl	X=Br	X=I	X=OR	X=SR
CH_3X	3.0	2.7	2.1	3.1	2.1
CH_2X_2	5.3	5.0	3.9	4.4	3.7
CHX_3	7.3	6.8	4.9	5.0	

Déplacements chimiques en ^1H RMN



Champ faible

Champ fort

Fréquence forte

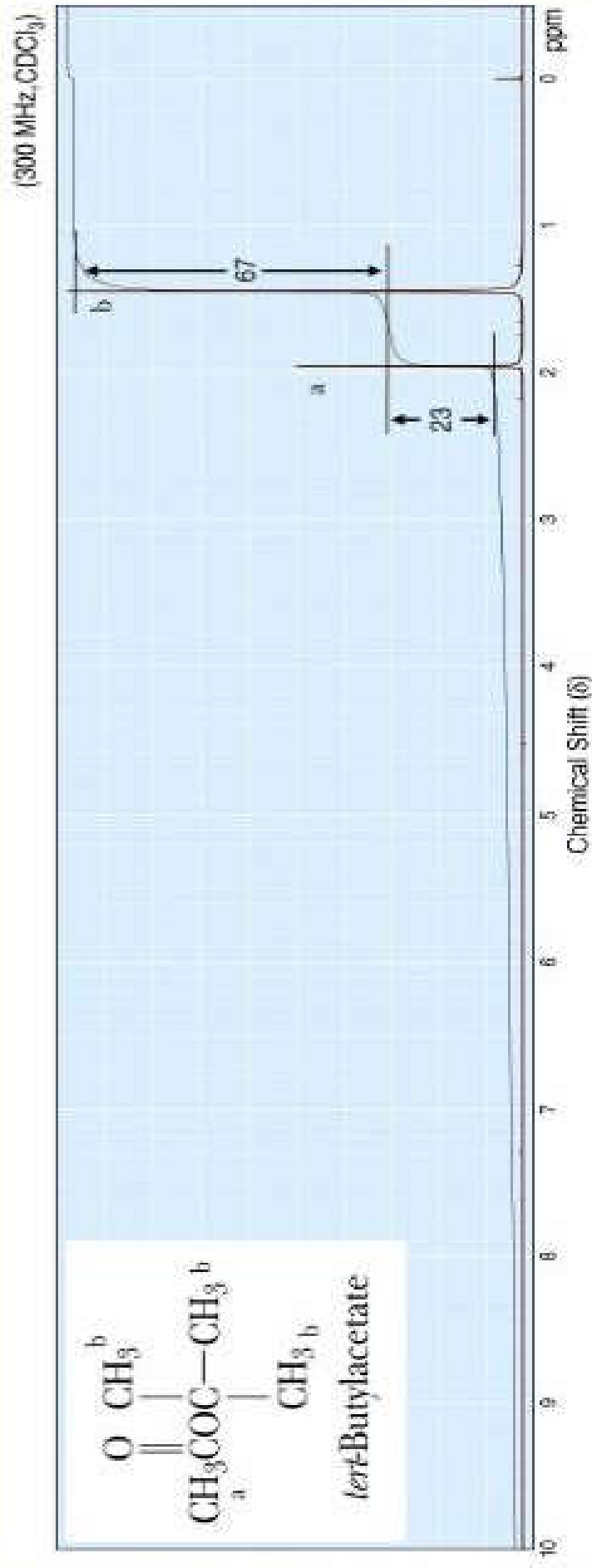
Fréquence faible

Faible constante
d'écran

Forte constante
d'écran

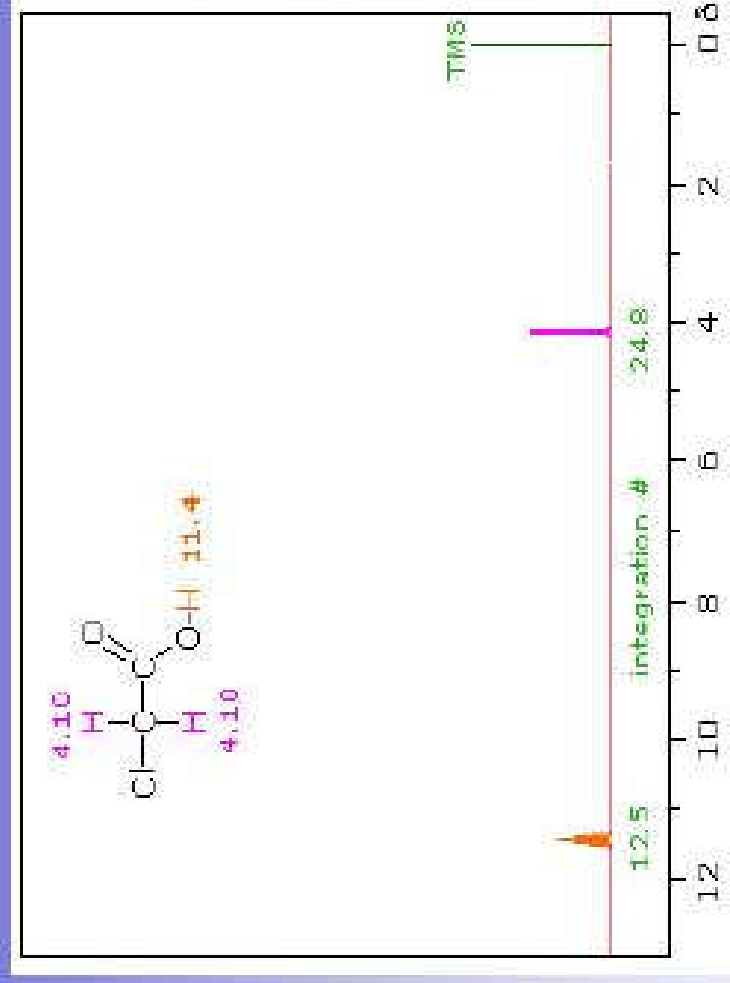
Intensité des signaux en ^1H RMN

L'aire (intégration) de chaque signal est proportionnelle au nombre d'hydrogène équivalents



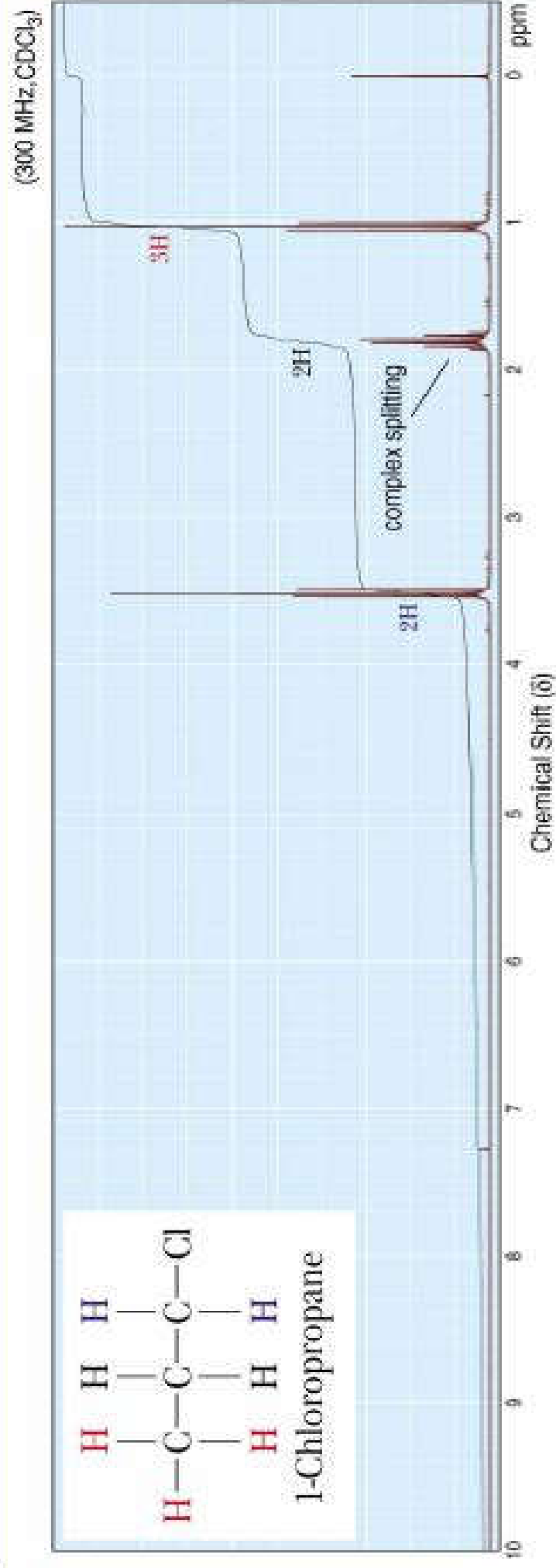
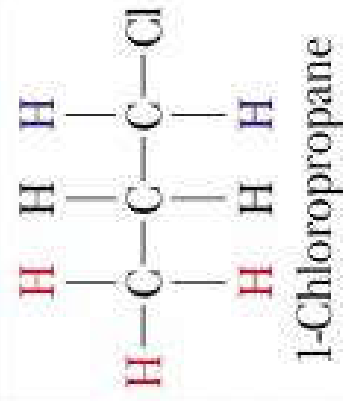
Intensité des signaux en ^1H RMN

Exemples



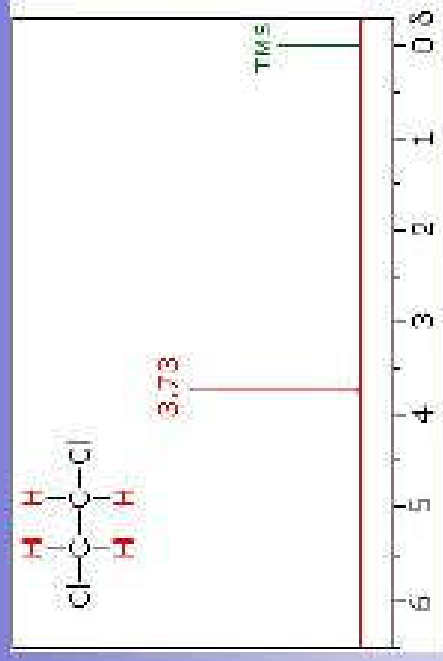
Interaction spin-spin ou couplage

Illustration

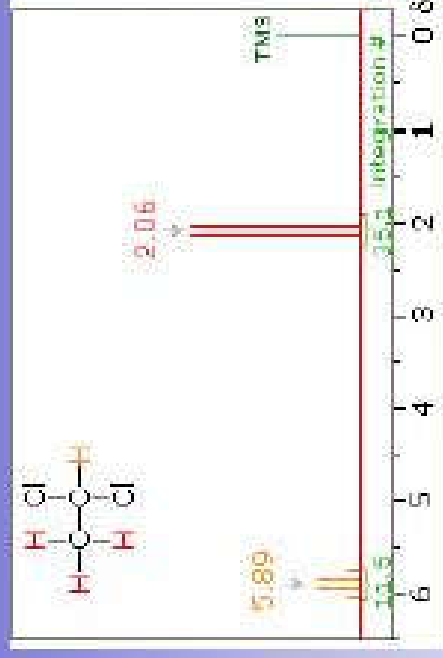


Interaction spin-spin couplage

Illustration : deux isomères



1,2 dichloro éthane

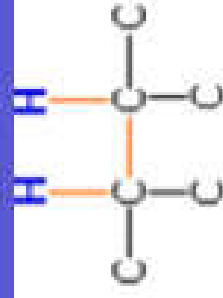


1,1 dichloro éthane

Interaction spin-spin ou couplage



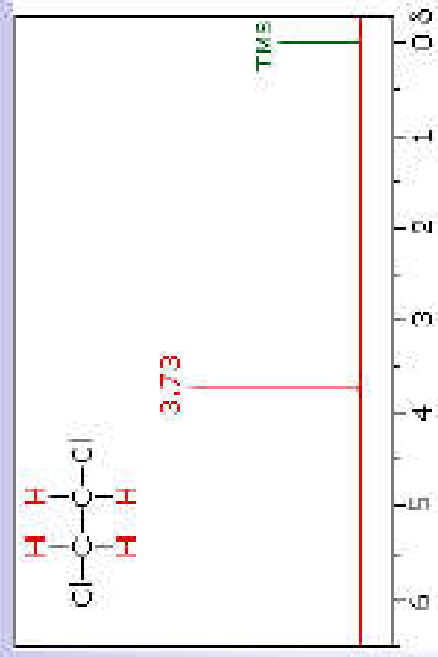
Protons géminaux



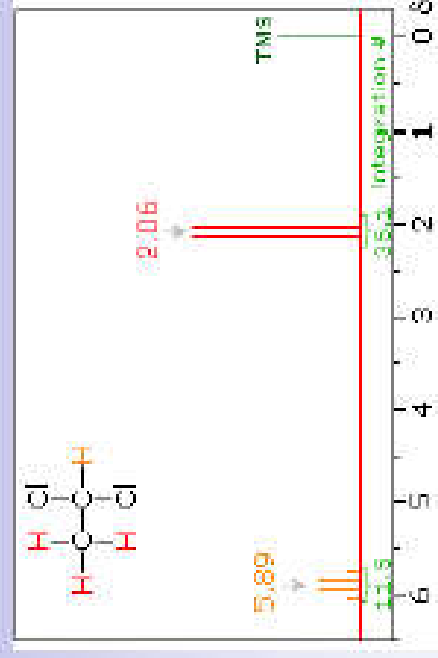
Protons vicinaux

Règles de couplage :

- Il n'y a pas de couplage entre deux noyaux ayant le même environnement chimique



1,2 dichloro éthane

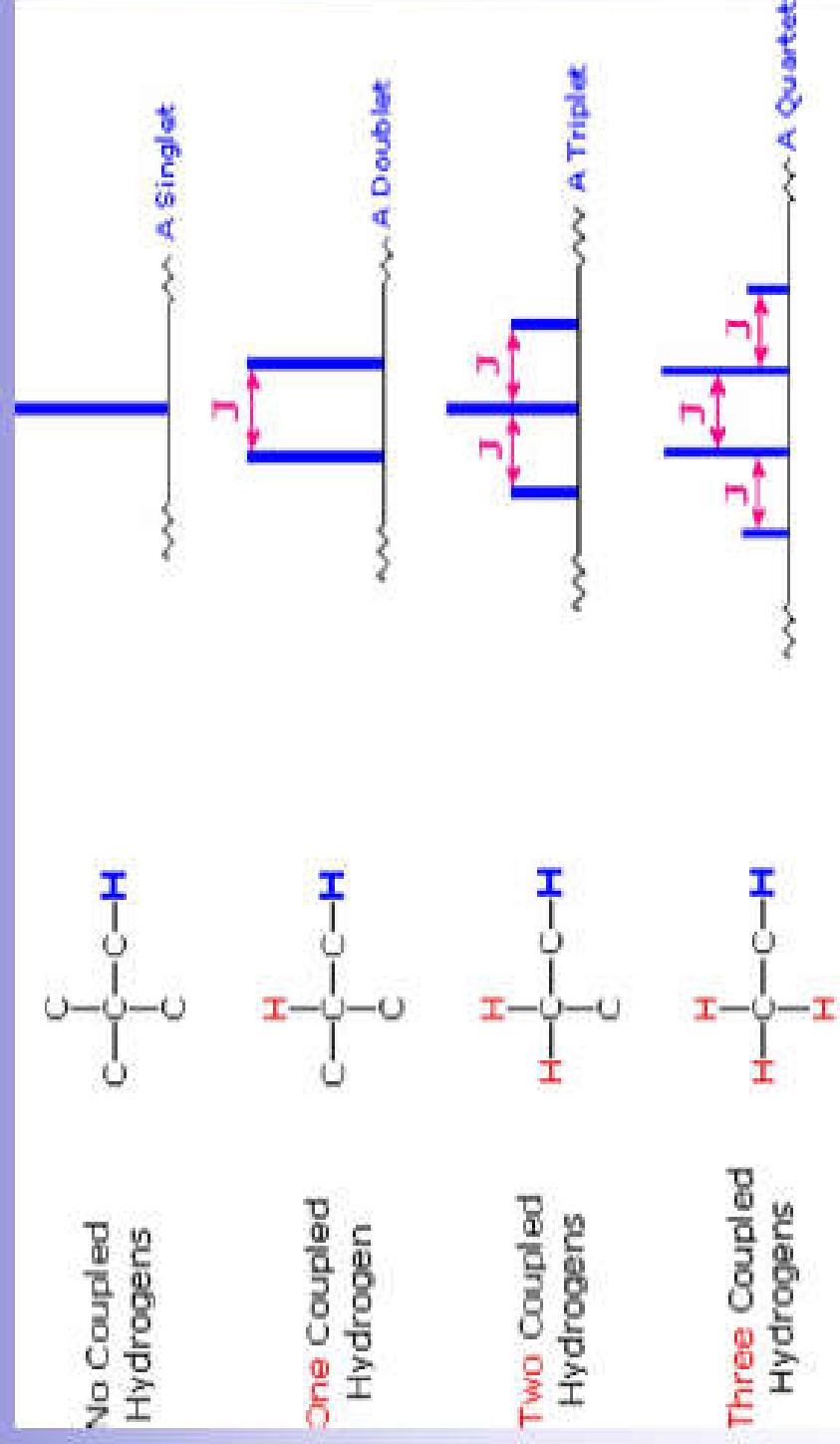


1,1 dichloro éthane

Interaction spin-spin ou couplage

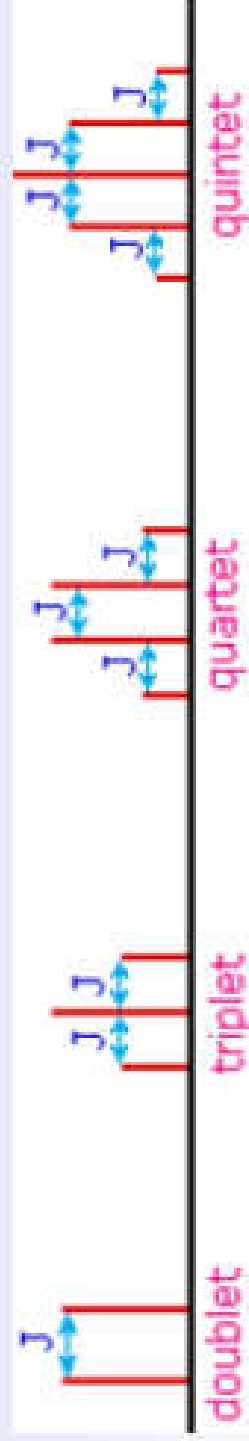
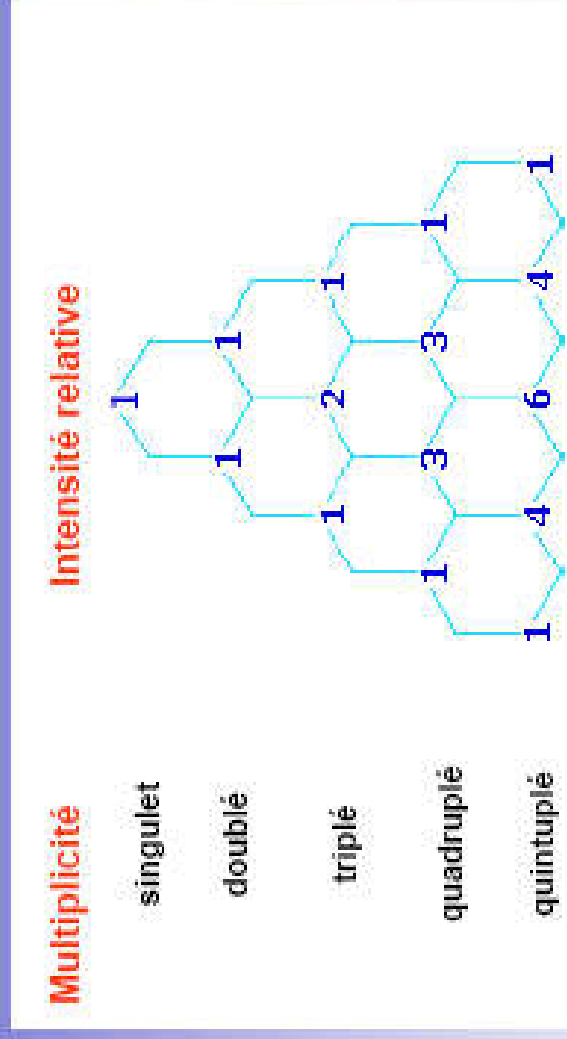
Règles de couplage :

- Il n'y a pas de couplage entre deux noyaux ayant le même environnement chimique
- le phénomène de couplage implique les noyaux voisins ayant des environnements chimiques différents
- Règle de **(n + 1)**

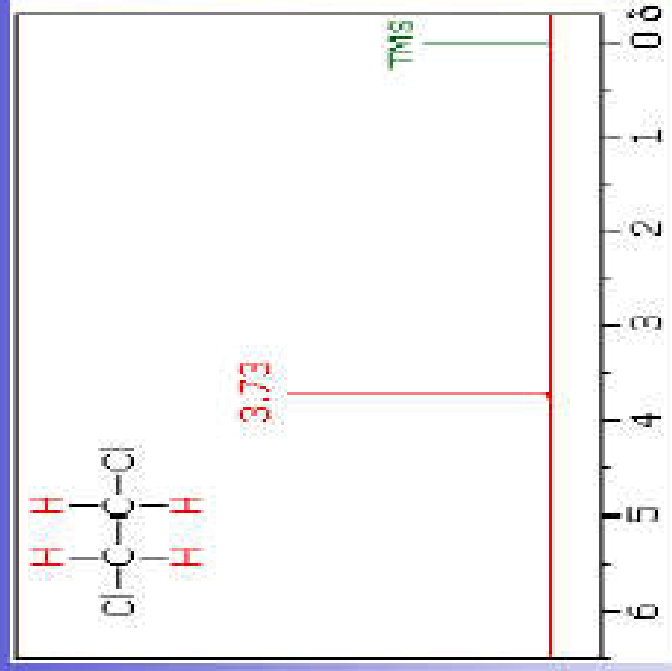


Interaction spin-spin ou couplage

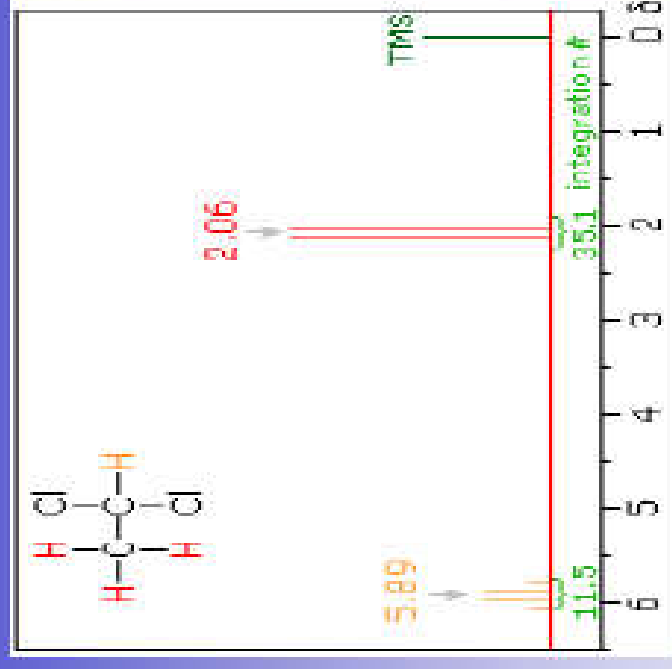
Règle de multiplicité au 1er ordre ($n + 1$)



Interaction spin-spin ou couplage

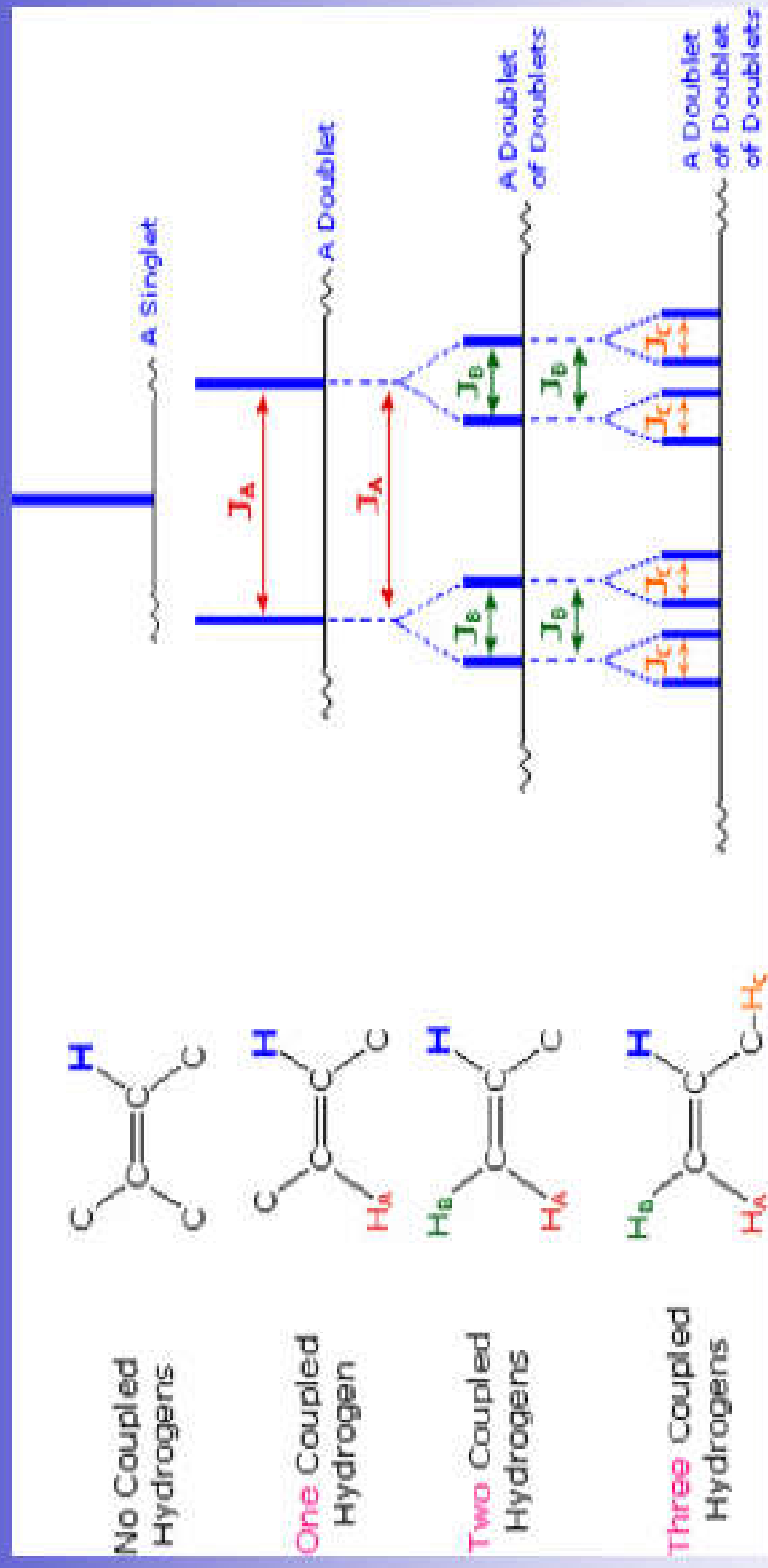


1,2 dichloro éthane






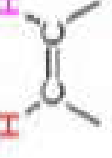




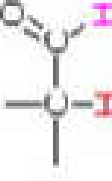



1,1 dichloro éthane

Interaction spin-spin couplage



Interaction spin-spin ou couplage

Constante de couplage **J**

Structural Type	J (Hz)	Structural Type	J (Hz)
	0 (unless in a rigid ideal orientation)		12 to 18
	6 to 8		7 to 12
	5 to 7		0.5 to 3
	2 to 12 (depends on dihedral angle and the nature of X and Y)		3 to 11 (depends on dihedral angle)
	0.5 to 3		2 to 3
	12 to 15 (must be diastereotopic)		o 6 to 9 m 1 to 3 p 0 to 1