Chapitre X :
Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire
Du noyau d'hydrogène ou proton ^1H

Plan :

****

I- PRINCIPES ET APPAREILLAGE DE LA RMN 3
1- Interaction spin nucléaire -champ magnétique 3
a- Moment magnétique et spin nucléaire 3
b- Orientation des moments magnétiques nucléaires dans un champ magnétique stationnaire 5
c- Excitation et résonance (complément) 7
2- Appareillage de RMN et aspect expérimental (*complément*) 8
a- Principe de la mesure 8
b- Observation de la résonance 9
c- Intensité des champs stationnaires et uniformes 10
3- Echantillon RMN (*complément*) 10
4- Allure du spectre RMN 11

II- ANALYSE DES SPECTRES RMN 11
1- Déplacement chimique 11
a- Notion de blindage et de déblindage 11
b- Déplacement chimique : définition 13
c- Protons de référence 13
d- Différents causes de blindage ou de déblindage (compléments) 14
e- Tableaux de déplacements chimiques 17
2- Intégration 17
a- Intensité relative 17
b- Dosage RMN 18
3- Le couplage simple 19
a- Origine du couplage 19
b- Constante de couplage J 21
c- Couplage multiple ; règle des n+1 22
d- Exemple de couplage avec des noyaux non magnétiquement équivalents 24
e- Exemples d'analyse de spectre RMN 25
4- Protons liés à des hétéroatomes 27
a- Fonction hydroxyle -OH 27
b- Influence de l'azote 28
5- Equivalence de déplacement chimique et équivalence magnétique (*complément*) 28
a- Protons magnétiquement équivalents ou non 28
b- Protons énantiotopiques et diastéréotopiques 29
c- Equilibre rapide 31

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

Chapitre X :
Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire Du noyau d'hydrogène ou proton ^{1}H

Introduction :

L'essor que la chimie organique a connu depuis le début du XX^{ième} siècle a nécessité l'emploi de ***techniques analytiques structurales*** de plus en plus perfectionnées, de part la complexité des structures organiques analysées et synthétisées.
Jusque dans les années 1960, les ***techniques analytiques structurales*** se faisaient essentiellement par voie chimique à travers des ***tests caractéristiques*** de fonctions organiques. Ces ***tests caractéristiques*** de fonctions organiques consistaient généralement en des caractérisations et des séquençages de fonctions organiques en mettant en jeu une transformation chimique d'une fonction organique dont le déroulement est visuellement observé.

L'apparition et la généralisation des s***pectroscopies*** optiques telle que l'UV-visible, l'IR et le Raman transformèrent le travail du chimiste organicien. Le changement le plus important a été, sans aucun doute, apporté par une méthode électromagnétique : la ***Résonance Magnétique Nucléaire*** ou ***RMN***.

Sous des conditions appropriées, c'est-à-dire dans un ***champ magnétique stationnair***e intense $\overrightarrow{B_0}$, un échantillon de molécule hydrogénées peut absorber des radiations électromagnétiques dans la gamme des ***radiofréquences***. L'***absorption*** est fonction de certains noyaux présents dans la molécule tels que celui de l'hydrogène ^{1}H, du carbone ^{13}C ou de l'azote ^{15}N. Ces noyaux présentent la particularité de posséder des ***propriétés magnétiques*** *via* leur ***moment magnétique de spin nucléaire non-nul***.

Un spectre de ***RMN*** du proton ^{1}H est un graphe donnant l'***intensité relative*** des pics correspondant à un ***noyau d'hydrogène*** ou ***proton*** en fonction de leur fréquence d'absorption. Perfectionnée par des chercheurs comme ***Ernst*** (Prix Nobel 1991), ***Canet*** et ***Lallemand***, et aidée par des méthodes de calcul telle que la ***transformée de Fourier***, la ***RMN*** permet, non seulement un contrôle de production aussi fin que les spectroscopies précitées, mais constitue à l'heure actuelle un véritable outil d'***analyse biologique*** et d'exploration médicale performant et largement utilisé y compris dans l'imagerie médicale (***Imagerie par Résonance Magnétique***).

L'objectif de ce cours est de permettre une identification de la structure d'un composé organique hydrogéné en liaison avec d'autres informations spectroscopiques telles que le spectre IR mais également la masse molaire, l'analyse centésimale de la molécule...

Nous présenterons les principales propriétés magnétiques du noyau d'hydrogène ainsi que l'appareillage RMN. L'analyse plus fine des spectres RMN du proton ^{1}H permettra d'étudier le squelette organique de molécules simples par l'analyse :

- du ***déplacement chimique***, exprimé en ppm (partie par million)
- de l'***intensité relative*** des massifs
- de la ***multiplicité*** des raies (figure de couplage) due au ***couplage*** entre les spins nucléaires.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

I- Principes et appareillage de la RMN

L'exposé de la théorie de la ***RMN*** passe avant tout, comme dans toute méthode spectroscopique, par l'analyse de l'***interaction*** entre la ***matière et le rayonnement*** mis en jeu. Le principe de l'instrumentation sera, par la suite, détaillé.

1- Interaction spin nucléaire -champ magnétique

a- Moment magnétique et spin nucléaire

Tout noyau porte une charge tournant autour d'un axe nucléaire. Chez certains noyaux, la circulation de cette charge génère un vecteur ***moment magnétique*** $\vec{\mu}$.

Ce vecteur ***moment magnétique*** permet d'exprimer le ***champ magnétique*** $\vec{b}$ créé localement par un noyau tournant autour d'un axe nucléaire.

Le vecteur ***moment cinétique de spin nucléaire*** $\vec{I}$ de cette charge tournante est exprimé en ***Mécanique Quantique*** à l'aide du ***spin nucléaire*** S_N, analogue du ***spin électronique*** S_e. Les ***spins nucléaires*** ont comme valeurs 0, 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2 et ainsi de suite. Tous les noyaux n'ont donc pas la même valeur de ***spin nucléaire***.
Au contraire, le ***spin électronique*** vaut ½ pour tout électron !

La norme du vecteur ***moment cinétique de spin nucléaire*** $\vec{I}$ a pour expression en fonction du ***spin nucléaire*** S_N :

$$\left\|\vec{I}\right\| = \hbar \times \sqrt{S_N \times (S_N + 1)}$$

$\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$, h constante de Planck.

Le vecteur projeté selon l'axe Oz du vecteur ***moment cinétique de spin nucléaire*** $\vec{I}$, noté $\vec{I}_z$, a pour expression en fonction du ***nombre quantique magnétique de spin nucléaire*** m_{S_N} :

$$\vec{I}_z = \hbar m_{S_N} \vec{z}$$

avec m_{S_N} ***nombre quantique magnétique de spin nucléaire***
prenant $2S_N + 1$ valeurs entre $-S_N$ et $+S_N$
entières (si le spin nucléaire est un entier)
ou demi-entières (si le spin nucléaire est un demi-entier)

Dans le cas où le ***spin nucléaire*** est nul $S_N = 0$, la valeur de nombre quantique magnétique de spin nucléaire est alors elle aussi nulle. Le ***vecteur moment magnétique*** est donc nul.

Le ***spin nucléaire*** S_N peut être déterminé à partir des masses atomiques et des nombres atomiques comme suit :

S_N	Nombre de masse	Numéro atomique	Exemples
Demi-entier	impair	impair ou pair	${}^{1}_{1}H\left(\frac{1}{2}\right)$, ${}^{17}_{8}O\left(\frac{5}{2}\right)$ ${}^{15}_{7}N\left(\frac{1}{2}\right)$ ${}^{13}_{6}C\left(\frac{1}{2}\right)$
Entier	pair	impair	${}^{2}_{1}H(1)$, ${}^{14}_{7}N(1)$, ${}^{10}_{5}B(3)$
Nul	pair	pair	${}^{12}_{6}C(0)$, ${}^{16}_{8}O(0)$

© EduKlub S.A
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

Plusieurs ***noyaux*** ont un nombre de spin nucléaire S_N de 1/2 et une distribution de charge sphérique uniforme. Parmi eux, ceux qu'on utilise le plus souvent en spectroscopie RMN sont :

- le ***proton*** ou noyau d'hydrogène ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$;
- et le noyau de l'isotope du carbone de nombre de masse 13 du carbone ${}^{13}_{6}\mathrm{C}$.

Les ***noyaux*** qui ont un nombre de spin nucléaire S_N de 1 ou supérieur à 1 possèdent une distribution de charge non sphérique. Cette asymétrie est décrite par un ***moment quadripolaire électrique*** qui influence le temps de relaxation et donc le couplage avec le noyau voisin. C'est le cas du noyau de deutérium ${}^{2}_{1}\mathrm{D}$.

La grandeur intrinsèque du ***moment magnétique*** $\vec{\mu}$ ainsi généré par le noyau de spin nucléaire non-nul s'exprime en fonction du vecteur ***moment cinétique de spin nucléaire*** $\vec{I}$ selon :

$$\boxed{\vec{\mu} = \gamma_N \cdot \vec{I}}$$

avec γ_N ***rapport gyromagnétique*** caractéristique du noyau N étudié

Le ***rapport gyromagnétique*** γ en mécanique classique est le rapport de la norme du moment magnétique sur le moment cinétique dû à la rotation du corps chargé en rotation autour d'un axe de symétrie :

$$\boxed{\gamma = \frac{\left\|\vec{\mu}\right\|}{\left\|\vec{L}\right\|}} \text{ avec } \boxed{\left\|\vec{L}\right\|_N = \left\|\vec{r} \wedge \vec{p}\right\|}$$

$\vec{r}$ vecteur position et $\vec{p} = m \times \vec{v}$ vecteur quantité de mouvement

m masse du corps, $\vec{v}$ vitesse de ce corps

Le vecteur de ***moment magnétique*** projeté sur l'axe Oz $\vec{\mu}_Z$ a pour expression en fonction du vecteur ***moment cinétique de spin nucléaire*** projeté selon l'axe Oz $\vec{I}_z$:

$$\boxed{\vec{\mu}_z = \gamma_N \cdot \vec{I}_z} \text{ soit } \boxed{\vec{\mu}_z = \gamma_N \cdot \hbar m_{S_N} \vec{z}}$$

avec γ_N rapport gyromagnétique caractéristique du noyau N étudié

et m_{S_N} ***nombre quantique magnétique de spin nucléaire***

prenant $2S_N + 1$ valeurs entre $-S_N$ et $+S_N$ ***entières ou demi-entières***

En termes de mécanique quantique, le ***spin nucléaire*** S_N détermine le nombre d'orientations qu'un noyau peut prendre dans un champ magnétique externe uniforme et stationnaire $\vec{B}_0$. Ce nombre dépend des $2S_N + 1$ valeurs du ***nombre quantique magnétique de spin nucléaire*** m_{S_N}.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

Dans le cas du proton ou du noyau de carbone $^{13}_{6}C$ dont le nombre de spin est 1/2, il existe donc deux valeurs de ***nombre quantique magnétique de spin nucléaire*** m_{S_N}, soit deux vecteurs de ***moment magnétique*** projeté sur l'axe Oz $\vec{\mu}_Z$.

Par la suite, on se limite à l'étude des noyaux d'hydrogène dont le ***spin nucléaire*** vaut ½. Le ***nombre quantique magnétique de spin nucléaire*** prend donc deux valeurs : ±½. Le vecteur de ***moment magnétique*** du proton projeté sur l'axe Oz $\vec{\mu}_Z$ prend donc les deux expressions suivantes :

$$\vec{\mu}_z = \pm \frac{1}{2} \gamma_{^1H} \cdot \hbar \vec{z}$$

$\gamma_{^1H}$ rapport gyromagnétique caractéristique du noyau

$$\gamma_{^1H} = 2{,}7.10^8 \ s^{-1}.T^{-1}$$

(T ***Tesla*** unité de mesure de la densité de flux magnétique)

b- Orientation des moments magnétiques nucléaires dans un champ magnétique stationnaire

L'énergie potentielle E_p d'un ***moment magnétique*** $\vec{\mu}$ plongé dans un champ magnétique externe uniforme et stationnaire $\vec{B}_0$ est égale à :

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

Cette expression d'énergie potentielle est analogue à celle d'un ***moment dipolaire électrostatique*** $\vec{p}$ plongé dans un champ électrique externe $\vec{E}_0$ en ***électrostatique***:

$$E_p = -\vec{p} \cdot \vec{E}_0$$

En supposant que le champ magnétique externe uniforme et stationnaire $\vec{B}_0$ est dirigé selon l'axe Oz, soit :

$$\vec{B}_0 = B_0 \vec{z}$$

L'énergie potentielle a donc pour expression :

$$E_P = -\left\| \vec{\mu}_Z \right\| \times B_0 = \pm \frac{1}{2} \gamma_{^1H} \cdot \hbar \times B_0$$

car m_{S_N} ***nombre quantique magnétique de spin nucléaire prend deux valeurs possibles pour le noyau d'hydrogène***

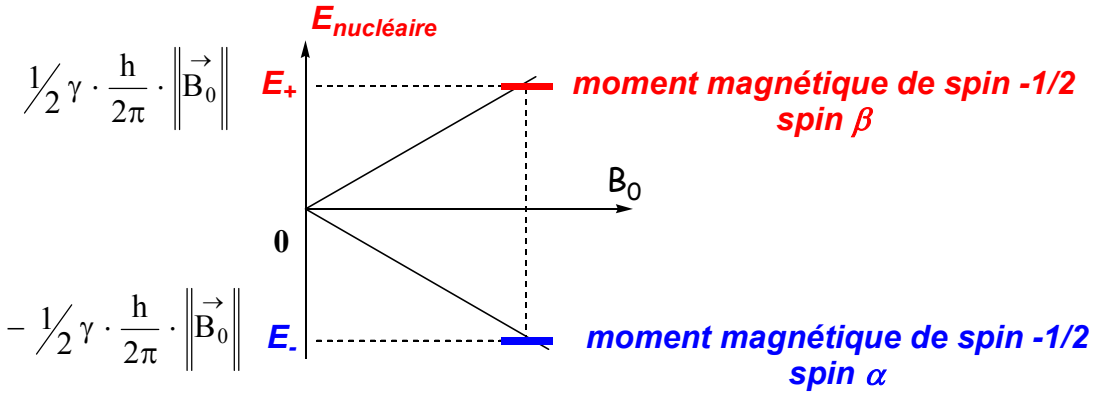
$$m_{S_N} = \pm \frac{1}{2}$$

Il existe donc valeurs de niveaux d'énergie potentielle magnétique dès que le noyau d'hydrogène est plongé dans un champ magnétique stationnaire uniforme et stationnaire $\vec{B}_0$.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

On obtient donc un éclatement des niveaux énergétiques, soit une ***levée de dégénérescence*** des niveaux énergétiques magnétiques nucléaires. Cet éclatement des niveaux d'énergie magnétique est d'autant plus important que l'intensité du champ uniforme et stationnaire $\vec{B}_0$ est importante :



Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie magnétique en fonction de B_0

Il y a un léger excès de population sur le niveau le plus bas en énergie (spin α, moment magnétique « parallèle » avec le champ magnétique uniforme et stationnaire). Mais comme l'écart énergétique est très faible, la population sur le niveau d'énergie le plus élevée (spin , moment magnétique « anti-parallèle » avec le champ magnétique uniforme et stationnaire) non négligeable. Ces deux populations de spin α et β sont données par la ***statique de Boltzmann*** :

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

k_B ***constante de Boltzmann***

$k_B = 1{,}38.10^{-23}\ m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$

Une fois que les deux niveaux d'énergie magnétique du proton sont établis en présence du champ uniforme et stationnaire, il serait possible d'appliquer, afin d'observer une transition entre ces deux niveaux d'énergie, un quantum d'énergie de valeur :

$$h \cdot \upsilon_0$$

avec υ_0 ***fréquence*** de la radiation électromagnétique
et h ***constante de Planck***

Ce quantum d'énergie permet d'effectuer une ***transition*** entre ces deux niveaux d'énergie magnétique dans un champ magnétique uniforme et stationnaire d'une intensité $\left\|\vec{B}_0\right\|$.

Il y a ***résonance*** si le quantum énergétique $h \cdot \upsilon_0$ a pour valeur l'écart entre les deux valeurs de niveaux énergétiques magnétiques. L'équation fondamentale en ***RMN***, qui relie la fréquence électromagnétique avec l'intensité du champ magnétique est alors pour le noyau d'hydrogène ou proton de ***spin nucléaire*** ½ :

$$\upsilon_0 = \frac{\gamma_{^1H} \times B_0}{2\pi}$$

fréquence de résonance d'un proton plongé

dans un ***champ magnétique*** uniforme et stationnaire $\vec{B}_0$

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

Cette fréquence correspond à l'écart énergétique entre les deux niveaux d'énergie :

$$\Delta E_{\pm} = \frac{1}{2}\gamma_{^1H} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \left\| \vec{B_0} \right\| - \left(-\frac{1}{2}\gamma_{^1H} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \left\| \vec{B_0} \right\| \right) = \gamma_{^1H} \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot \left\| \vec{B_0} \right\|$$

Cependant, la transition entre ces niveaux d'énergie magnétiques peut être observée uniquement si les populations de spin α et β sont différentes. Pour cela, il faut que le champ uniforme et stationnaire soit intense afin d'éclater le plus possible les deux niveaux d'énergie et avoir une population de spin la plus grande possible dans l'état d'énergie magnétique le plus faible.

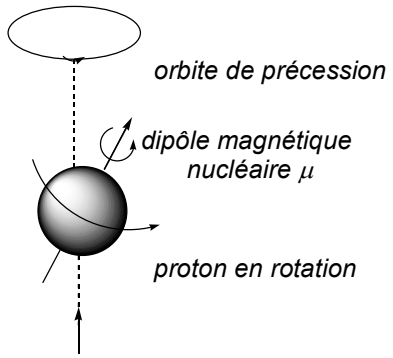
Une ***fréquence*** de 100 MHz est nécessaire dans un champ magnétique $\vec{B_0}$ de 2,33 Tesla pour observer une transition entre les niveaux d'énergie magnétique du proton.

Le problème qui se pose est :

- de savoir comment appliquer cette énergie électromagnétique dans le domaine des radio-fréquences ;
- comment mesurer l'énergie absorbée quand le proton est amené à un état de spin supérieur.

c- Excitation et résonance (complément)

En considérant le proton comme un barreau aimanté tournant dans un champ magnétique uniforme et stationnaire, on montre que l'axe magnétique du proton va entrer en précession autour de l'axe de $\vec{B_0}$ de la même manière qu'une toupie le ferait sous l'influence de la gravité :



Proton en précession dans un champ magnétique $\vec{B_0}$

La vitesse de précession angulaire (***fréquence de Larmor*** ω_0) est égale au produit du rapport gyromagnétique du proton $\gamma_{^1H}$ et de l'intensité du champ magnétique appliqué $\vec{B_0}$:

$$\omega_0 = 2\pi \cdot \upsilon_0$$

avec $\gamma_{^1H} \cdot B_0 = 2\pi \cdot \upsilon_0$

Il vient :

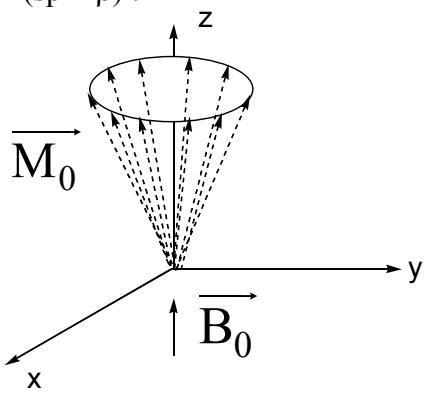
$$\omega_0 = \gamma_{^1H} \cdot B_0$$

Si on considère un ensemble de noyaux effectuant une précession avec une phase aléatoire autour de l'axe Oz, axe désignant la direction du champ magnétique stationnaire appliqué $\vec{B_0}$, cet ensemble en phase aléatoire possède une aimantation nette $\overrightarrow{M_0}$ le long de l'axe Oz mais une composante nulle dans le plan x-y.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

L'ensemble représenté ci-dessous montre une population de spin α en léger excès par rapport à l'ensemble aligné dans la direction opposée au champ magnétique appliqué $\vec{B_0}$, doit de spin β, selon la loi de distribution de Boltzmann. Il est ainsi possible de mettre en relation la description quantique du niveau d'énergie inférieur (spin = + 1/2) et le niveau d'énergie supérieur (spin = -1/2) avec la description classique des noyaux en précession colinéaires au champ magnétique appliqué, respectivement soit de même direction ou parallèle (spin α), soit de direction opposée ou anti-parallèle (spin β) :



Ensemble des noyaux en précession, ceux parallèles étant en excès d'où une aimantation nette $\vec{M_0}$ dans la direction du champ magnétique stationnaire $\vec{B_0}$

Si on applique la statistique de Boltzmann, les populations protons de moment magnétique de spin nucléaire α, N_α (de spin +1/2) et β, N_β (de spin - 1/2) des niveaux E_α et E_β sont liés par la relation suivante :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = exp\left[-\frac{(E_\alpha - E_\beta)}{k_B T}\right] = exp\left(\frac{\hbar \gamma_{^1H} B_0}{k_B T}\right)$$

avec k_B désignant la ***constante de Boltzmann***

Les calculs du rapport des populations $\frac{N_\alpha}{N_\beta}$ montrent qu'à température ambiante, il n'y a qu'un très petit excès de spins nucléaires dans l'état E_α. La transition ne peut être induite que pour un nombre réduit de noyaux. Il faut utiliser un détecteur sensible. Le rapport de population est néanmoins d'autant plus grand que la norme de $\vec{B_0}$ est grande. D'où la nécessité d'avoir des intensités de champ stationnaire très élevées.

Le rapport $\frac{N_\alpha}{N_\beta}$ dépend également de la ***température*** : il convient donc de fixer la température de l'expérience à l'aide d'un thermostat de façon à pouvoir relier l'intensité du signal observé au nombre d'atomes présents.

2- Appareillage de RMN et aspect expérimental (*complément*)

a- Principe de la mesure

Pour provoquer cette transition entre les deux niveaux d'énergie magnétique, on applique un nouveau champ magnétique d'excitation $\overrightarrow{B_1}$ dont la fréquence est située dans le domaine des radio-fréquences. La composante magnétique principale de ce champ $\overrightarrow{B_1}$ est perpendiculaire au champ magnétique stationnaire $\vec{B_0}$ et entre en précession à la même vitesse que le proton. L'aimantation nette $\overrightarrow{M_0}$ va alors « basculer » dans le plan *xy* sous l'effet de cette excitation.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

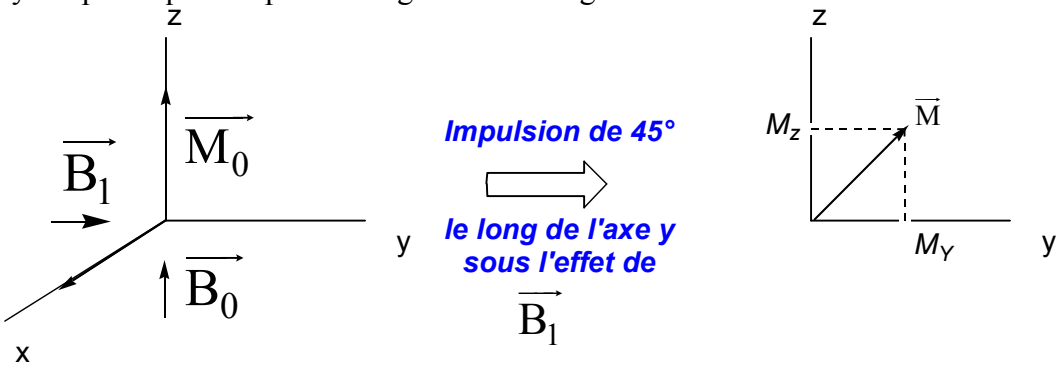
On produit ce nouveau champ par l'intermédiaire d'une bobine perpendiculaire au champ magnétique principal $\vec{B_0}$. Cette bobine génère un champ magnétique oscillant $\vec{B_1}$ le long de l'axe de la spire. Lorsque l'excitation cesse, l'aimantation nette $\vec{M}$ a tendance à revenir selon l'axe Oz, ce qui conduit à une évolution de la composante de ce vecteur selon Oy. Cette évolution est alors détectée par la bobine qui sert à appliquer le champ d'excitation $\vec{B_1}$ et à observer et donc détecter le signal des protons ayant été excités (la variation d'aimantation selon Oy est à l'origine d'un courant d'induction).

b- Observation de la résonance

Le noyau d'hydrogène alors excité par ce champ magnétique d'excitation $\vec{B_1}$ passe du niveau d'énergie fondamental à un niveau d'énergie élevé, par absorption d'énergie $h \cdot \upsilon_0$ située dans le domaine des radio-fréquences.
Une fois que l'excitation cesse, le noyau revient suivant deux types de mécanismes dit de ***relaxation*** à son niveau d'énergie fondamental. En l'absence d'un tel retour, la totalité du faible excès de population des noyaux situés dans un état de basse énergie passeraient à l'état de plus haute énergie et plus aucune énergie ne pourrait être absorbée.

Les deux mécanismes de ***relaxation*** sont :

- mécanisme de ***relaxation*** spin-réseau ou relaxation longitudinale selon lequel le noyau transfert de l'énergie vers les molécules environnantes (réseau moléculaire) ;. l'efficacité de la relaxation est caractérisée par la constante de temps T_1.
- mécanisme de ***relaxation*** appelé relaxation "spin-spin" ou relaxation transversale ; elle est caractérisée par la constante T_2. Cette ***relaxation*** implique un transfert d'énergie d'un noyau vers un autre. Il n'y a pas de perte nette d'énergie, mais la dispersion de l'énergie (déphasage) parmi les noyaux provoque une perte de signal et un élargissement de raie.



Impulsion dans le domaine des radio-fréquences

Dans le référentiel tournant, les vecteurs $\vec{B_1}$ et $\vec{M}$ sont statiques. Une impulsion de 45° le long de l'axe x provoque un basculement de $\vec{M_0}$. Il apparaît alors une composante de $\vec{M}$ dans le plan x-y.

A la fin de l'impulsion, le signal décroît lorsque $\vec{M}$ retourne sur l'axe z avec une constante de temps T_1 (relaxation longitudinale), en même temps que $\vec{M}$ disparaît du plan x-y avec une constante de temps T_2 (relaxation transversale représentée par la dispersion de la composante $\vec{M}$, perte de phase ; l'inhomogénéité du champ magnétique contribue également à la relaxation transversale).

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

Pour obtenir un spectre, on balaye dans une gamme étroite :

- soit la ***fréquence de l'oscillateur***,
- soit le ***champ magnétique*** $\vec{B}_0$.

Historiquement, les premiers appareils ont employé ce mode de balayage selon l'intensité du champ magnétique uniforme et stationnaire $\vec{B}_0$ dénommé ***onde-continue***. Ce mode a été presque complètement supplanté par la ***transformée de Fourier pulsée***. Il s'agit de provoquer une impulsion de courte durée conduisant un balayage en fréquence à l'aide d'un champ excitateur $\vec{B}_1$.

La spectrométrie par ***impulsion à transformée de Fourier*** s'est largement développée avec la RMN du ^{13}C en réponse au besoin de sensibilité (abondance isotopique très faible) beaucoup plus élevée pour cet isotope du carbone dont le spin nucléaire est non-nul contrairement à l'isotope ^{12}C. Cette plus haute sensibilité est atteinte en excitant tous les noyaux de ^{13}C et en recueillant leurs signaux simultanément, plutôt que de manière séquentielle comme dans le balayage continu. C'est donc une impulsion radio-fréquence puissante et de courte durée (des microsecondes) qui est appliquée le long de l'axe x et qui fournit toute la gamme de fréquence. Cette impulsion est générée par le champ magnétique tournant $\vec{B}_1$ et provoque essentiellement le même effet que le balayage par oscillateur nette $\vec{M}_0$ vers le plan x-y mais il le fait simultanément pour tous les protons. L'amplitude de $\vec{B}_1$ est beaucoup plus faible que celle de $\vec{B}_0$.

Puisque le balayage en mode continu est le plus facilement compréhensible à cause de sa ressemblance avec la spectroscopie IR, visible ou UV, c'est ce mode que nous allons décrire par la suite.

c- Intensité des champs stationnaires et uniformes

En commençant en 1953 avec le premier spectromètre commercial, les premiers instruments utilisaient des aimants permanents ou des électroaimants dont les champs valaient :

1,41 ; 1,87 ; 2,20 et 2,53 T

correspondant respectivement à 60, 80, 90 et 100 MHz,

pour la résonance du proton (façon courante de décrire un instrument).

La course à la puissance provoquée par un besoin de sensibilité et de résolution de plus en plus élevées, a conduit à une large utilisation d'instruments allant de 200 à 600 MHz. Tous les instruments supérieurs à 100 MHz utilisent des ***aimants supraconducteurs*** refroidis avec de l'hélium liquide. En plus d'un champ élevé, il faut une bonne stabilité champ/fréquence et une bonne homogénéité.

3- Echantillon RMN (*complément*)

L'échantillon est constitué d'une solution composée de la molécule hydrogénée à analyser et d'un ***solvant deutéré***. Il s'agit d'un solvant organique usuel dont les protons ont été remplacés par du deutérium. Ce solvant deutéré ne gêne pas l'observation des signaux des protons de la molécule car le deutérium posède lui aussi des propriétés magnétiques mais sa fréquence d'absorption est différente de celle du proton son rapport gyromagnétique étant différent.

Le ***solvant deutéré idéal*** ne doit contenir aucun proton et doit être inerte, non polaire, à bas point d'ébullition et bon marché.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

Le solvant le plus utilisé est le chloroforme deutéré $CDCl_3$ à 99,9%. Celui-ci donne en RMN un pic étroit, dû à l'impureté non deutérée $CHCl_3$ présente à 0,1%.

Le ***déplacement chimique*** (voir ci-après) du proton du chloroforme non deutéré $HCCl_3$ est à $\delta = 7{,}24$ ppm par rapport aux protons du ***TMS*** ou TétraMéthylSilane, de formule $(CH_3)_4Si$) dont le déplacement chimique est fixé à 0 ppm. Ces signaux interfèrent rarement avec les autres signaux des protons de la molécule étudiée. Le signal correspondant au proton du chloroforme non deutéré peut également permettre de fixer le déplacement chimique ce qui évite alors l'utilisation de TMS comme solvant de RMN.

L'échantillon en solution dans le chloroforme deutéré est donc placé dans une sonde, qui contient les bobines d'émission du champ $\vec{B}_1$ et de réception, et un support spécial (spinner) qui permet de faire tourner l'échantillon autour de son axe vertical dans le but de moyenner les inhomogénéités du champ stationnaire $\vec{B}_0$.

Enfin, des traces d'impuretés ferromagnétiques provoquent un élargissement important du pic d'absorption.

4- Allure du spectre RMN

Le spectre obtenu, soit par balayage en onde continu, soit par impulsion par ***transformée de Fourier*** FT, est représenté comme une série de raies dont la surface est proportionnelle au nombre de protons qu'ils représentent.

La surface des pics est mesurée par un intégrateur électronique qui trace une série de paliers dont la hauteur est proportionnelle à la surface des pics.

Un comptage de protons à partir de l'intégration est utilisé pour déterminer ou confirmer les formules moléculaires, détecter les pics cachés, déterminer la pureté de l'échantillon et faire une analyse quantitative.

Les positions des pics (déplacements chimiques, ou "shifts") sont mesurées en unité de fréquence à partir d'un pic de référence (protons du TMS ou proton du chloroforme non deutéré).

II- Analyse des spectres RMN

L'analyse des spectres RMN se fait à partir :

- du ***déplacement chimique*** caractéristique de chaque proton et de son environnement proche ;
- de la ***courbe d'intégration*** proportionnelle aux nombres de protons équivalents ;
- des ***couplages spin-spin*** observés à travers les liaisons carbone-carbone (en général pour des protons non magnétiquement équivalents distants de 3 liaisons).

1- Déplacement chimique

a- Notion de blindage et de déblindage

Les électrons, sous l'influence d'un champ magnétique, circulent eux aussi. De ce fait, ils génèrent, selon la ***loi de Lenz***, leur propre champ magnétique s'opposant au champ stationnaire appliqué $\vec{B}_0$: d'où l'effet de ***blindage*** (déplacement vers les champs forts) ou de ***déblindage*** (déplacement vers les champs faibles) en fonction de l'environnement électronique autour d'un proton.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.

Sous l'influence du champ $\vec{B_0}$, il y a une circulation des électrons qui se trouvent dans le voisinage du noyau étudié : il apparaît alors un champ magnétique local $\vec{b}$ qui s'oppose à $\vec{B_0}$, conformément à la loi de Lentz.

Ce champ $\vec{b}$ est proportionnel à $\vec{B_0}$ *via* la ***constante de blindage*** :

$$\vec{b} = -\sigma \cdot \vec{B_0}$$

(avec σ : constante de proportionnalité)

Le champ local perçu par chaque proton dans un environnement électronique différent s'exprime en fonction de la ***constante de blindage*** σ selon :

$$\overrightarrow{B_{local}} = \overrightarrow{B_0} \times (1-\sigma)$$

σ ***constante de blindage***

Tout se passe comme si le noyau étudié était soumis à un champ $\overrightarrow{B_{local}}$:

$$\overrightarrow{B_{local}} = \vec{B_0} + \vec{b} = \vec{B_0} \cdot (1-\sigma)$$

σ est appelée constante de blindage ;
sa valeur dépend de la densité électronique présente autour du noyau.

Nous pouvons donc comprendre pourquoi un même noyau peut résonner à des fréquences différentes selon son environnement électronique (c'est-à-dire selon la valeur de σ).

Lorsque la densité électronique est élevée autour d'un noyau, la ***constante de blindage*** σ est élevée. Les protons sont dits alors ***blindés***.
Lorsque la densité électronique est faible autour d'un noyau, la ***constante de blindage*** σ est faible. Les protons sont dits alors ***déblindés***.
Le champ magnétique stationnaire $\overrightarrow{B_0}$ pour lequel on observe une transition est alors grand pour des protons ***blindés*** : ces protons résonnent à ***champ fort***.
Au contraire, le champ magnétique stationnaire pour lequel on observe une transition est alors faible pour des protons ***déblindés*** : ces protons résonnent à champ faible.

En effet, la résonance est obtenue pour :

$$\Delta E = h \cdot \upsilon = \hbar \cdot \gamma \cdot B_1$$

c'est-à-dire : $h\upsilon = \hbar \cdot \gamma \cdot B_0 \cdot (1-\sigma)$

Le champ a alors pour expression :

$$B_0 = \frac{2\pi \times \upsilon_0}{\gamma_{^1H} \times (1-\sigma)}$$

Si la ***constante de blindage*** σ est grande pour des protons ***blindés***, (1-σ) est faible, l'inverse de (1-σ) est grand, le champ est donc ***fort***. Au contraire, si la ***constante de blindage*** σ est faible pour des protons ***déblindés***, (1-σ) est élevée, l'inverse de (1-σ) est faible, le champ est donc ***fort***.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 32 pages.