

Résonance magnétique nucléaire

Lorsque les noyaux d'un composé, placés dans un fort champ magnétique, sont soumis à l'action d'un champ électromagnétique de puissance beaucoup plus faible, et de direction perpendiculaire au champ principal, on s'aperçoit que pour certaines fréquences de ces radiations électromagnétiques il y a absorption par certains noyaux, qui dépend de l'environnement de ces derniers.

1 Interaction spin nucléaire - champ magnétique

Chaque noyau est caractérisé par un certain nombre de grandeurs, dont le **spin** \vec{I} , paramètre vectoriel qui permet d'expliquer le comportement des noyaux placés dans un milieu où règne une direction privilégiée (dans un champ magnétique, par exemple). Le spin a la dimension d'un moment cinétique (J.s) et est défini par le nombre quantique de spin I nul, entier ou demi-entier exprimé en unités de $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Un noyau de spin non nul se comporte comme une petite masse magnétique de moment colinéaire à \vec{I}

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (1)$$

où γ est la constante gyromagnétique (expérimentale). Si un tel noyau est soumis à un champ magnétique d'induction \vec{B}_o , il se produit une interaction entre le moment et l'induction. Si le moment $\vec{\mu}$ est porté par un axe (Oz),

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_o = \gamma \vec{I} \cdot \vec{B}_o \quad (2)$$

Compte-tenu de la quantification de I , les différents niveaux d'énergie possibles sont liés au fait que I ne peut prendre que $(2I+1)$ valeurs :

$$E = -\gamma m \hbar B_o \quad (3)$$

le cas général correspondant à $I = \frac{1}{2}$, on a essentiellement deux niveaux d'énergie.

2 Noyaux étudiés

Un noyau

$${}^A_Z X \quad (4)$$

comportant Z protons et A nucléons ne peut pas être toujours étudié par RMN :

- si A et Z sont pairs tous les deux, $I=0$ et il n'y a qu'un niveau d'énergie : ces noyaux, tels que $^{12}_6C$ ou $^{16}_8O$, ne peuvent pas être étudiés par RMN
- si A et Z ne sont pas pairs tous les deux, $I \neq 0$ et on distingue pour chaque noyau $(2I+1)$ états énergétiques. L'hydrogène 1_1H , très abondant, est le plus souvent étudié.

3 Fréquence de Larmor

Un ensemble de noyaux identiques dont le nombre de spin est $I = \frac{1}{2}$ en l'absence de champ extérieur se comporte à l'échelle macroscopique comme une seule population : les orientations des spins prennent n'importe quelle orientation et varient constamment.

Dans un fort champ magnétique B_o , selon (Oz) , une interaction naît entre ces noyaux et le champ B_o : on distingue alors deux populations,

- $m = 1/2$ et $E_\alpha = -\gamma \left(\frac{\hbar}{2}\right) B_o$
- $m = -1/2$ et $E_\beta = \gamma \left(\frac{\hbar}{2}\right) B_o$

et la différence entre les états d'énergie vaut

$$\Delta E = \gamma \hbar B_o \quad (5)$$

Le moment $\vec{\mu}$ et sa projection μ_z étant quantifiés, le moment magnétique et la direction de B_o ne peuvent pas faire un angle quelconque : \vec{I} décrit en fait la génératrice d'un cône de révolution. Par conséquent, $\vec{\mu}$ décrit un mouvement de précession autour de la direction de B_o , parallèlement ou antiparallèlement suivant le niveau E_α ou E_β , et la fréquence de la précession augmente avec l'intensité de B_o .

Les noyaux se répartissent en deux populations légèrement inégales ; en identifiant cette différence, on pourra identifier le noyau grâce à la connaissance de sa constante γ

$$\frac{\Delta E}{B_o} = \gamma \hbar \quad (6)$$

Pour déterminer cette différence, on cherche la *condition de résonance*, c'est-à-dire le passage d'un niveau d'énergie à l'autre : en envoyant un rayonnement EM connu perpendiculaire au champ B_o , et en sachant pour quelle fréquence l'absorption se produit, on obtient ΔE . Dans ce cas, $\Delta E = h\nu$, et

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma B_o \quad (7)$$

ce qui constitue la relation de Larmor.

La fréquence de Larmor est proportionnelle à B_o et se situe dans le domaine des ondes radio courtes (quelques MHz). Pour faire des analyses en RMN, on peut

- garder la fréquence fixe, et faire varier B_o
- garder B_o fixe et faire varier ν

Le plus simple est de construire un appareil pour un seul type de noyau selon la deuxième principe, en faisant varier légèrement la fréquence de résonance, et déterminer ainsi la position du noyau dans le composé étudié.

4 Déplacement chimique

Les électrons de liaison et la nature des atomes proches modifient très légèrement la valeur du champ magnétique \vec{B}_o , en faisant *écran*. Le **blindage** est d'autant plus grand (σ grande) que la densité électronique est élevée ; en revanche, des substituants attracteurs déblindent.

Dans la pratique, les fréquences de résonance varient pour un même type de noyau suivant sa position dans la molécule ou la nature des atomes voisins. En appelant σ la constante d'écran venant des électrons de liaison et des atomes proches, le champ magnétique effectif atteignant le noyau est du type

$$B_{eff} = B_o (1 - \sigma) \quad (8)$$

Toute variation de σ fait varier la fréquence de résonance du noyau : on parle de **déplacement chimique**. On observe autant de déplacements dans la molécule qu'il existe de σ différents :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_o (1 - \sigma_i) \quad (9)$$

On note qu'une faible variation de champ ΔB_o , compte-tenu des valeurs de fréquences (10^8 Hz), provoque une grande variation $\Delta\nu$ de fréquence : on doit donc assurer une grande stabilité du champ magnétique dans les appareils utilisés. Pour contourner la difficulté, on mesure en fait le déplacement chimique δ_i , indépendant de B_o . On part d'une substance de référence, le TMS (TétraMéthylSilane), inerte et volatil, dont la fréquence de résonance ν_{ref} est inférieure à celles des atomes à étudier.

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 \quad (10)$$

en parties par million (ppm). Dans les spectres RMN, le signal de référence du TMS est disposé à droite.

Sur les appareils les plus récents, on maintient une fréquence de 100 MHz et on superpose au champ constant $B_o = 2,349 T$ de l'électroaimant un champ de balayage ΔB . Dans ce cas,

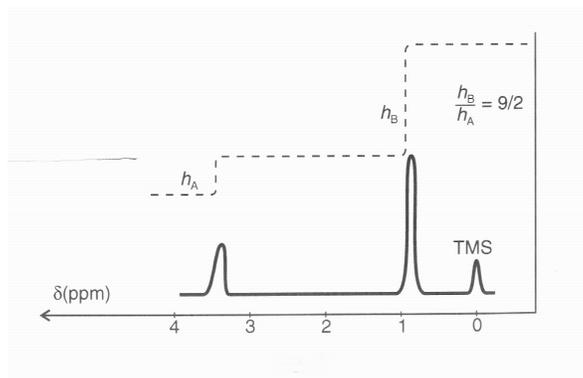
$$\delta_i = \frac{B_{o(i)} - B_{o(ref)}}{B_o} 10^6 \quad (11)$$

où $B_{o(i)}$ est un champ extérieur à exercer pour compenser le blindage du proton i .

Par exemple, les alcanes absorbent à champ fort (blindage important dû aux liaisons covalentes) tandis que les protons voisins de groupements attracteurs absorbent à champ plus faible (déblindage). Le déplacement est sensible à l'influence du solvant et à la concentration de l'espèce

5 Courbe d'intégration

Le signal est d'autant plus intense que le nombre n_i de protons équivalents du même type i est important : l'aire sous un pic est donc proportionnelle à n_i . En intégrant le signal, les surfaces sont transformées en hauteurs. Prenons l'exemple de $C_5H_{11}Cl$: La figure donne deux absorptions, δ_A et



δ_B , avec δ_A correspondant à des protons plus déblindés donc voisins de l'halogène attracteur. Le rapport des hauteurs est $\frac{h_B}{h_A} = \frac{9}{2}$, d'où 9 protons (B) équivalents, et 2 autres équivalents et déblindés (A) : on en déduit la formule développée $(CH_3)_3 - CH_2 - Cl$.

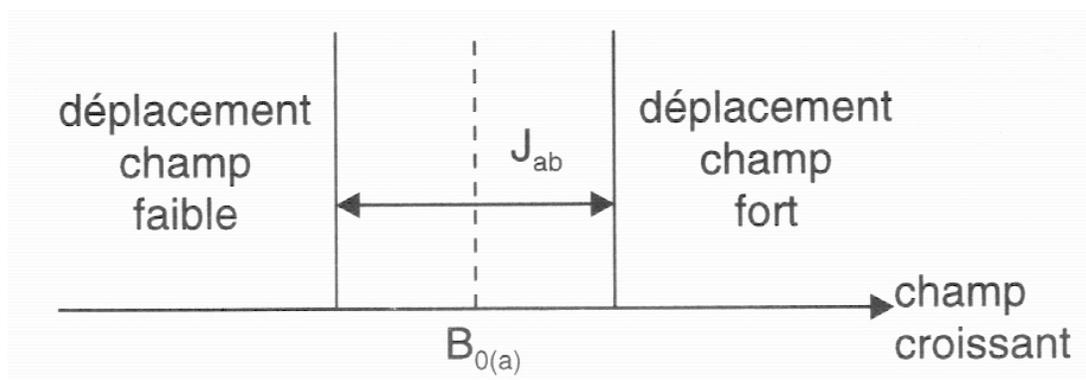
6 Structures fines

Dans la plupart des molécules, la résonance de protons équivalents produit non pas un pic unique (singulet) à δ_i mais un groupe de pics centrés sur δ_i et équidistants les uns des autres.

Ce phénomène est lié à l'interaction entre le spin des hydrogènes et le spin du noyau en résonance : on parle de couplage spin-spin.

6.1 Couplage vicinal 1,1

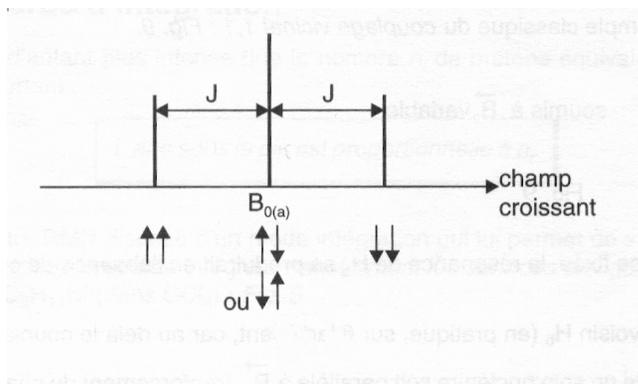
A radiofréquence fixée, la résonance de H_a devrait se produire, en l'absence de couplage, pour $B_{0(a)}$. Cependant le proton H_b sur le carbone adjacent a un spin nucléaire parallèle (renforcement du champ local : intensité moindre pour la résonance) ou antiparallèle (diminution du champ local : intensité requise plus forte) par rapport à \vec{B}_0 . Ces deux possibilités se traduisent en fait par un dédoublement du pic d'absorption de H_a



La distance entre les deux pics (constituant un doublet) est appelée *constante de couplage* J . Elle est de l'ordre de 6 à 10 Hz, et ne dépend ni de la radiofréquence ni du champ extérieur.

6.2 Couplage vicinal 2,1

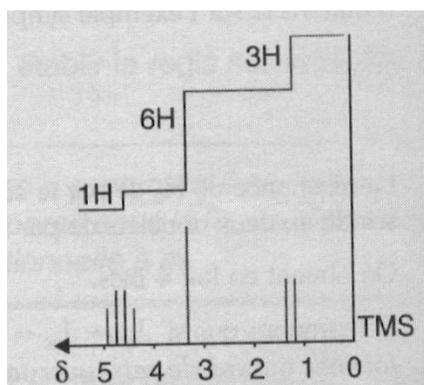
Dans le cas où l'on s'intéresse à un proton dont le carbone adjacent a deux autres protons H_b , les combinaisons se recourent : deux parallèles, deux antiparallèles ou parallèle-antiparallèle (deux combinaisons équivalentes). On observe alors un triplet :



On peut en fait itérer le raisonnement (triangle de Pascal) : un groupe de m protons équivalents, voisins de n protons équivalents entre eux, apparaît sous la forme d'un multiplet de $(n + 1)$ pics dont la somme des aires est proportionnelle à m .

7 Etude de spectres

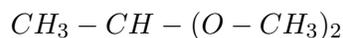
7.1 Spectre de $C_4H_{10}O_2$



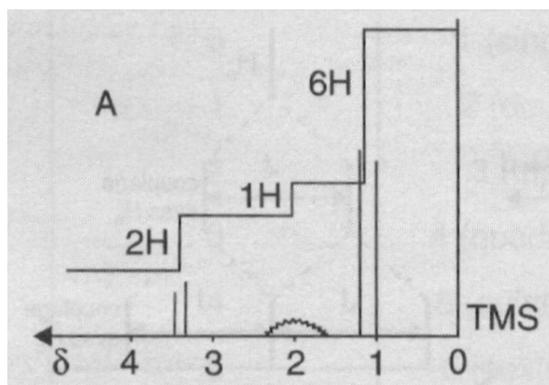
La molécule comporte 10 hydrogènes :

- 6 équivalents ne sont pas couplés, ce qui correspond à deux CH_3 .
- 3 équivalents couplés avec un autre
- 1 couplé avec trois autres

d'où la molécule, puisque la formule ne présente pas d'insaturations,



7.2 Spectre de C_4H_9Br



Ce spectre révèle

- un massif non résolu en $\delta = 2 \text{ ppm}$ correspondant à un couplage entre deux types de protons non équivalents
 - 6 hydrogènes couplés avec un autre : type $-CH - CH_3$
 - 2 hydrogènes couplés à un autre : type $-CH - CH_2-$
- d'où la formule : $(CH_3)_2 - CH - CH_2 - Br$.

7.3 Spectre de $C_4H_8O_2$

Ce spectre révèle

- un hydrogène couplé à 6 autres
 - 6 hydrogènes couplés à un autre : on voit donc un type $(CH_3)_2 - CH-$
 - un hydrogène non couplé très déblindé : type $-OH$
- d'où la formule de l'acide carboxylique insaturé : $(CH_3)_2 - CH = COOH$.

