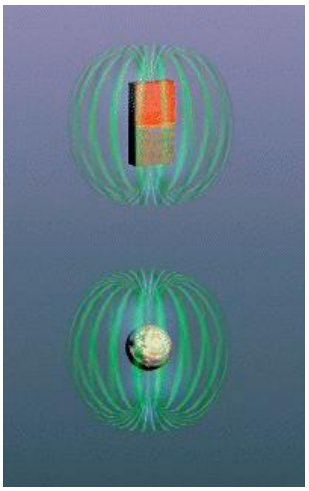
La Résonance Magnétique Nucléaire

La RMN est une spectroscopie de relaxation (=retour à l'état désexcité) ou résonance grâce à des ondes radio (Û > 2 Üm). Elle permet de déterminer la structure des molécules organiques.

I_ Particularités quantiques exploitées



A. Spin nucléaire

Les noyaux atomiques peuvent être caractérisés par leur spin (rotation). Le spin représente le fait que certains noyaux possèdent un champ magnétique autour d'eux, à la manière d'un aimant. Le type de champ magnétique est caractérisé par le nombre quantique de spin I.

Pour obtenir le nombre de spin d'un atome :

	A pair	A impair
Z pair	I = 0 Ex : $_{12}^{6}C$	I = demi-entier Ex : $_{13}^{6}C$
Z impair	I = entier Ex : $_{2}^{1}H$	I = demi-entier Ex : $_{1}^{1}H$

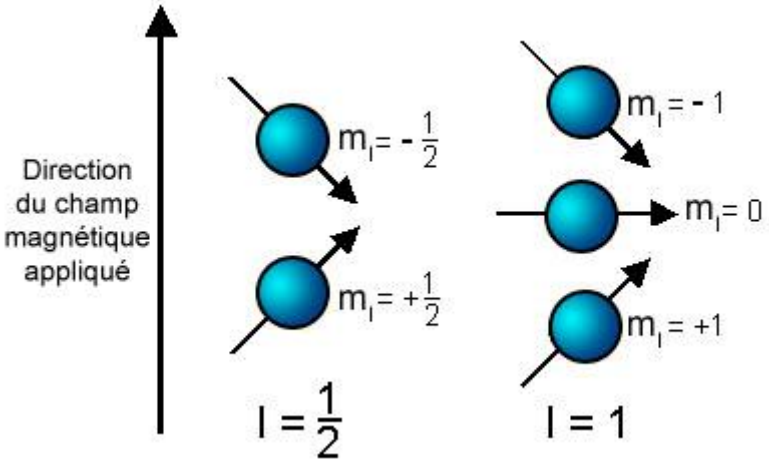
Chaque noyau possède 2I + 1 différents états de spins, qui peuvent être considérés comme des niveaux d'énergie. Les états m_I *varient entre –I et +I, par pas de 1*.

Les noyaux de nombre de spin 0 n'ont pas de champ magnétique, et ils ne peuvent donc pas être exploités en RMN. Le plus souvent, ce sont les noyaux de nombre demi-entier que l'on utilise car ils sont plus simples à analyser. Plus le nombre quantique est élevé, plus le champ magnétique du noyau est complexe.

On utilise communément l'hydrogène $_{1}^{1}H$, de nombre quantique $I_H = 0,5$, possédant donc deux états de spin +1/2 et –1/2.

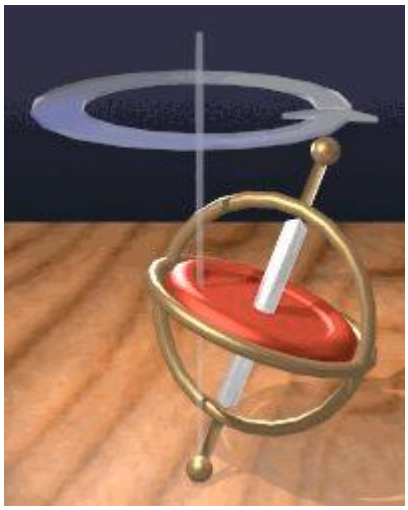
B. Champ magnétique extérieur

Lorsque l'on soumet des noyaux qui ont un champ magnétique à un champ magnétique extérieur B_0, ils s'alignent à celui-ci en fonction de leur état de spin. Ces noyaux se retrouvent alors en rotation autour de l'axe du champ magnétique appliqué.



Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

C. Moment magnétique nucléaire



La rotation autour de l'axe du champ magnétique appliqué se fait selon un certain angle par rapport à celui-ci, de la manière d'un gyroscope. Son moment magnétique Ü observera alors une rotation qui est définie par :

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

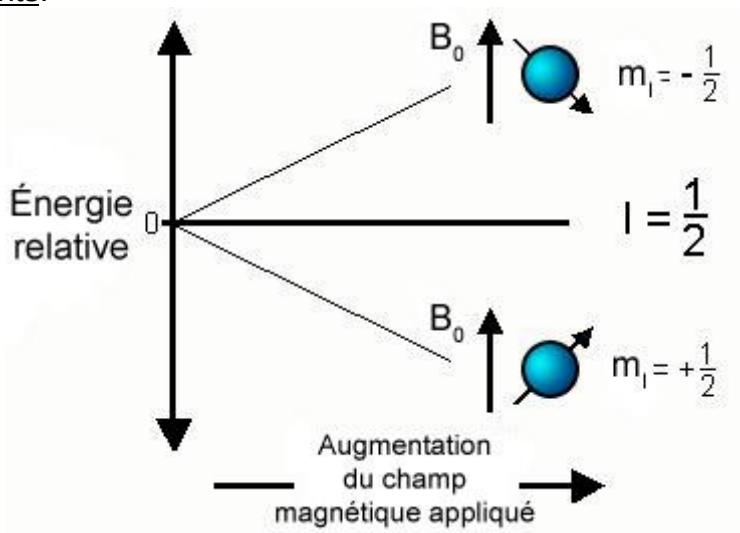
ó est le rapport gyromagnétique, il est spécifique du noyau et donne la force de son champ magnétique. On utilise souvent $_1^1H$ en RMN car son rapport est le plus élevé et c'est un atome qui est quasiment toujours présent.

Remarque : $ó_{13C}/ó_{1H} = 1/4$

D. Effet Zeeman

Dans un champ magnétique extérieur nul, les états de spins ont des énergies très proches, et sont indissociables. On dit qu'ils sont dégénérés. Or ces différents états de spin n'ont pas la même énergie lorsqu'ils sont face à un champ magnétique.

En effet, si le spin est orienté de manière parallèle au champ magnétique, il est plus stable en énergie, et c'est l'effet inverse pour un spin antiparallèle. Donc plus le champ magnétique extérieur est élevé, plus les états de spin auront des niveaux d'énergie différents.



La sensibilité de la RMN augmente donc alors comme la force du champ magnétique extérieur B_0.

E. États d'énergie

Une transition est alors possible entre l'état +1/2 et –1/2. Cette transition peut être induite par l'absorption d'un photon de même énergie que la transition, qui sera indirectement mesurée par la RMN. L'énergie de la transition est fonction du champ magnétique extérieur et du moment magnétique nucléaire :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

D'où $E = - ó\ h\ m_I\ B_0 / 2à$

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

Ainsi pour un noyau d'hydrogène de nombre de spin 0,5 :

$E_{-1/2} = ó_H\ h\ B_0 / 4à$

$E_{+1/2} = -\ ó_H\ h\ B_0 / 4à$

è Ç $E = ó_H\ h\ B_0 / 2à = hÝ_H$

à D'où la fréquence absorbée $Ý_H = ó_H\ B_0 / 2à$

F. Distribution de la population

L'énergie séparant ces états de spin étant très faible, l'agitation thermique suffit à placer le noyau dans certains niveaux énergétiques. On peut alors calculer le nombre de noyaux dans chaque état de spin d'après la loi de Boltzmann :

$$N_{état\ excité} / N_{état\ stable} = e^{-Ç\ E/kBT}$$

Où k_B est la constante de Boltzmann et vaut R / N_A

Par exemple, pour un échantillon d'atomes d'hydrogène soumis à un champ magnétique, le taux de noyaux se trouvant entre chaque état est de 0,9999, ce qui signifie qu'il y a presque autant de noyaux se trouvant dans chaque état de spin.

Cette distribution a des conséquences importantes. En effet, lorsque l'on soumet les noyaux à un rayonnement électromagnétique de bonne fréquence, les noyaux effectueront des transitions, non seulement de l'état le plus stable vers l'état le moins stable, mais aussi l'inverse. La somme des absorptions et des émissions de photons sera alors nulle et inexploitable pour la RMN.

On dit que la RMN est une spectroscopie peu sensible.

G. Techniques de mesure

Deux principales méthodes de mesure sont possibles :

- En balayant plusieurs longueurs d'onde dans un champ magnétique constant.
- En faisant varier le champ magnétique sous une longueur d'onde constante.

H. Interactions en milieu isotrope (=liquide)

Lorsqu'on effectue une RMN en milieu isotrope, le signal mesuré dépend de plusieurs interactions :

Effet Zeeman

Effets d'écran électronique (â)

Interactions réelles

} Interaction de déplacement chimique (ô)

Interaction résultante observable

\+ Interaction de couplage scalaire (J)

II Déplacement chimique

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

La transition d'énergie d'un atome par la RMN ne dépend donc pas uniquement de l'effet Zeeman ; en effet l'effet d'écran électronique modifie légèrement la fréquence d'excitation.

L'effet d'écran électronique dépend de l'environnement chimique propre de l'atome dont on observe la résonance. Cet environnement va créer une variation dans le champ magnétique ressenti en faisant subir au noyau un champ magnétique local contraire au champ magnétique extérieur et relatif au champ magnétique externe :

$$B_{ressenti} = B_0 - B_{local} = B_0 (1 - \hat{a})$$

Où â est la constante d'écran électronique du noyau.

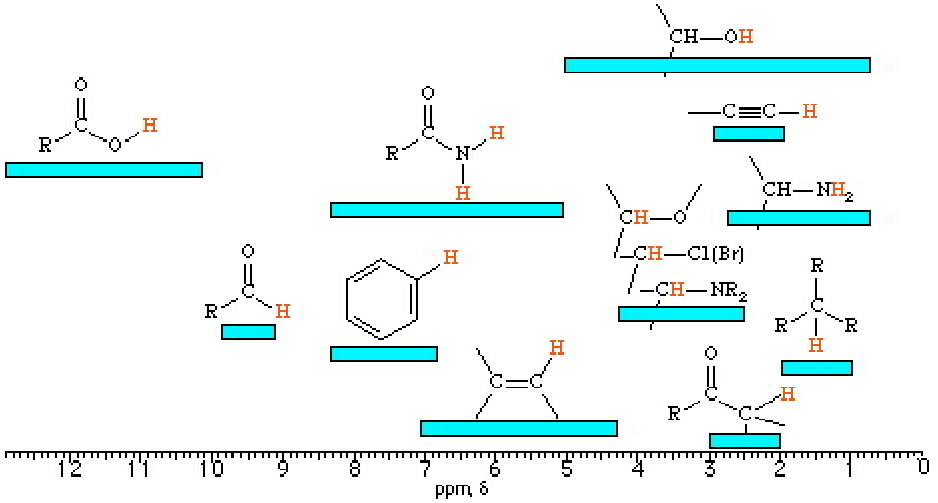
On définit alors le déplacement chimique ô :

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \approx 10^6 \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{spectro}}$$

Remarque : la fréquence du spectromètre est donnée en fonction de sa puissance électromagnétique ; pour une puissance de 2,35 T, $\acute{Y}_{spectro}$ = 100 MHz.

A. Échelle relative

Le déplacement chimique se compare à une échelle relative en à un composé de référence, le TMS (tetraméthylsilane) chimiquement inerte, dont les hydrogènes sont très blindés (= presque tous les composés ont un ô plus grand) et tous équivalents (=signal amplifié).



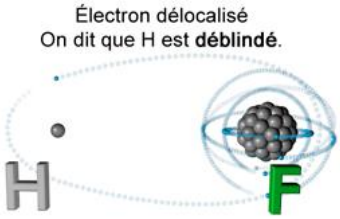
Remarque : deux atomes qui ont le même déplacement chimique sont dits chimiquement équivalents ou isochrones.

B. Effet électronégatif

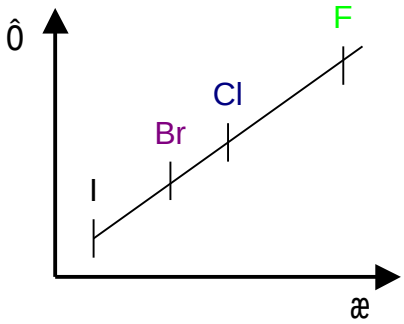
La plus grande partie de la constante d'écran électronique est constituée de $\hat{a}^{dia}$; il représente la variation du déplacement chimique due à l'électronégativité des atomes liés.

- Cas des halogènes :

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer



L'électronégativité d'un halogène attire à lui les électrons environnants. H perdant son électron, il est moins soumis à l'écran électronique ; on dit qu'il est déblindé. Son déplacement chimique augmente.



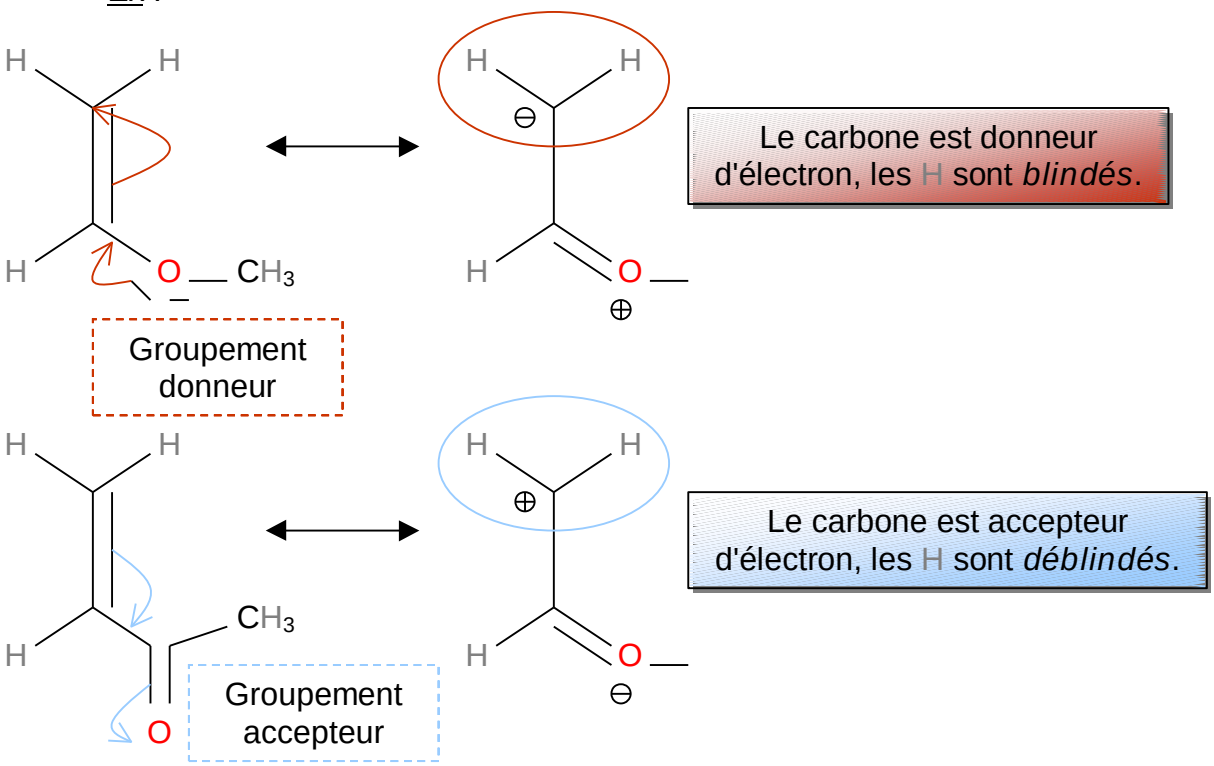
à Ainsi plus les atomes liés à H sont électronégatifs, plus son déplacement chimique est élevé.

Remarque : *L'effet électronégatif décroît avec la distance*.

C. Effets mésomères

Ce sont des mise en commun d'orbitales permettant la circulation des électrons. Ainsi certains groupements ont tendance à être accepteurs, d'autre donneurs d'électrons.

Ex :



De manière générale :

- Les groupement accepteurs *déblindent* par mésomérie
- Les groupements donneurs *blindent* par mésomérie

D. Effets de courant des cycles aromatiques

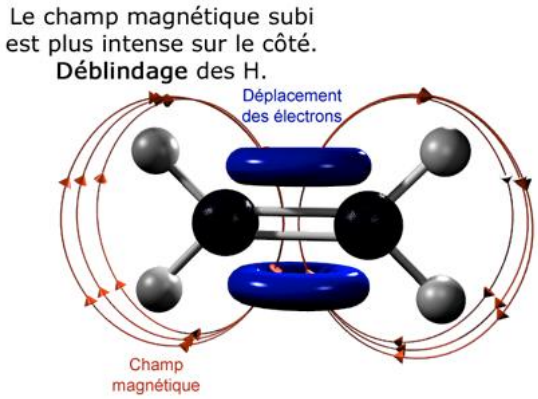
Les orbitales à étant couplées à l'intérieur d'un cycle aromatique, les électrons s'y déplacent librement, à la manière d'un circuit électrique. Lorsque que l'on applique un champ magnétique, le courant circule et un champ magnétique induit apparaît le long du cycle.

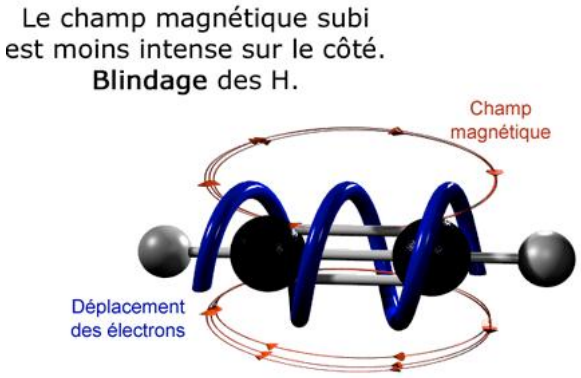
Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

Ce champ attire à lui les électrons, déblindant fortement les hydrogènes se trouvant dans l'axe du cycle. Le déplacement chimique observé se situera lors autour de *7 à 8 ppm*.

E. Anisotropie magnétique

Dans le cas des doubles liaisons et triples liaisons, le déplacement chimique dépend d'effets magnétiques dus aux électrons se déplaçant à l'intérieur des orbitales à .

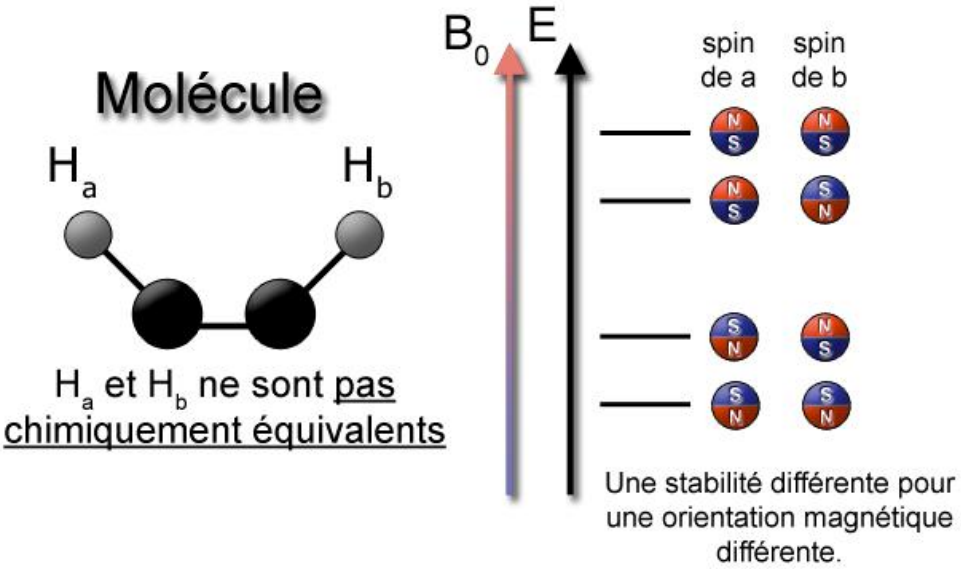




Pour un alcène, le champ magnétique est du côté des protons, on observe alors un déblindage important ; $\hat{0} = 5$ *ppm*. Pour un alcyne, le champ magnétique créé par les électrons s'oppose au champ magnétique externe, on observe alors un léger blindage ; $\hat{0} = 2$ *ppm*.

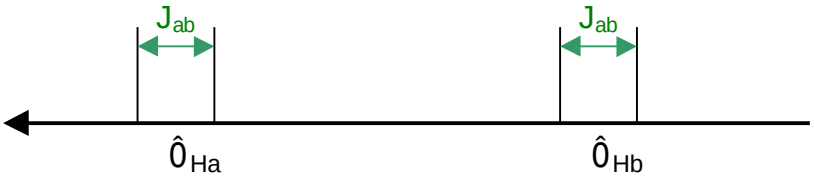
III Couplage scalaire

Les noyaux qui possèdent un spin, exercent l'un sur l'autre une légère influence magnétique. En effet, le champ ressenti par un des noyaux dépend de l'état de spin des autres noyaux. Cet effet est appelé le couplage scalaire (ou couplage spin-spin). Plusieurs états énergétiques sont alors possibles pour la molécule.



Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

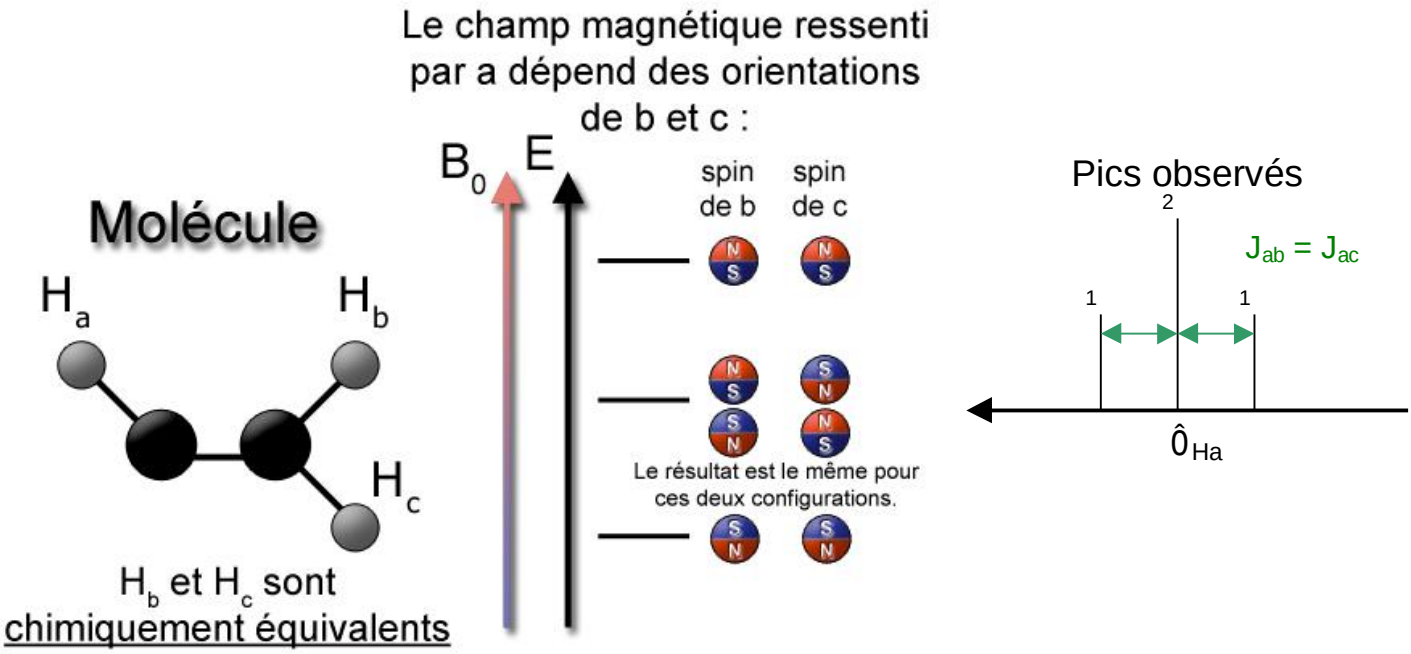
Ces états d'énergies permettent différentes transitions, qui sont alors observables sur le spectre RMN. En effet, plusieurs pics entourent la valeur du déplacement chimique d'un atome. La distance entre ces pics donne la valeur du couplage scalaire. Celui-ci est très faible (jusqu'à *20 Hz*).



Remarque : Dans le cas de protons chimiquement équivalents, le couplage sera inobservable puisque les raies seront superposées (le signal intégrera par contre pour plus d'atomes = signal plus important).

A. Atome couplé à plusieurs atomes équivalents

Lorsqu'un atome est couplé à plusieurs atomes de spins équivalents, le nombre de configurations de spins possibles augmente.



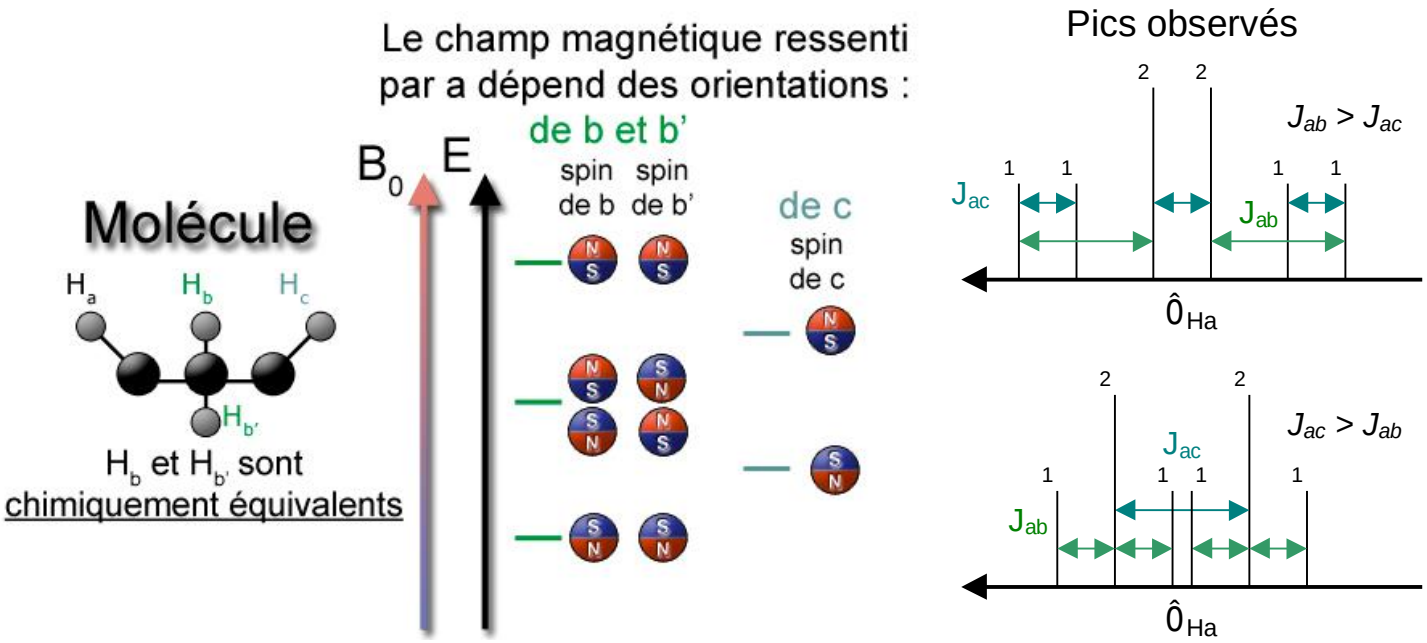
On remarque que les valeurs prises par les pics suivent le nombre d'états associés à un même pic. On observe qu'elles suivent les valeurs du binôme de Pascal :

Configuration	Valeurs des pics	Multiplet
A	1	Singulet
AX	1 1	Doublet
AX_2	1 2 1	Triplet
AX_3	1 3 3 1	Quadruplet
AX_4	1 4 6 4 1	Quintuplet
AX_5	1 5 10 10 5 1	Sextuplet
AX_6	1 6 15 20 15 6 1	Septuplet

B. Atome couplé à plusieurs atomes non-équivalents

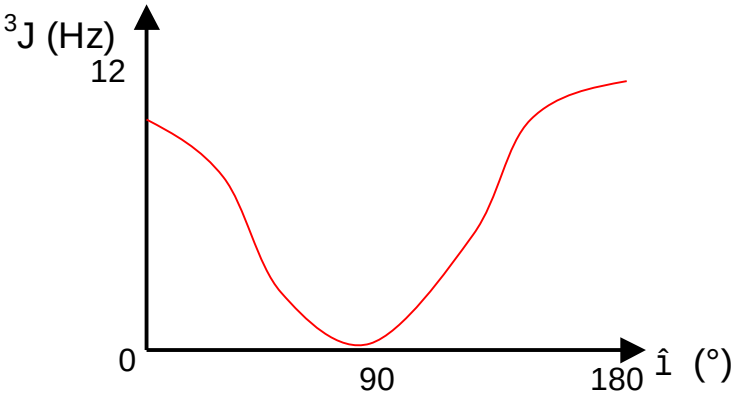
Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

Lorsqu'un atome est couplé à plusieurs atomes de spins non-équivalents, les spectres se "multiplient".



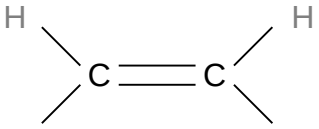
C. Relation entre couplage et structure

Imaginons un couplage vicinal ^3J H—C—C—H. L'influence du champ magnétique de chaque proton l'un sur l'autre varie en fonction de leur distance (ici à peu près constante) et de l'angle entre eux, selon une relation scalaire.

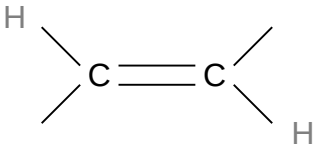


Ainsi, pour un angle de 90° entre les protons, le couplage devient nul. Cette méthode permet de déduire de manière très précise, la structure de la molécule.

De la même manière, un couplage vicinal dans un alcène aura une valeur différente avec un couplage cis $^3J_{cis}$ et un couplage trans $^3J_{trans}$.



$^3J_{cis}$ = 6 à 14 Hz

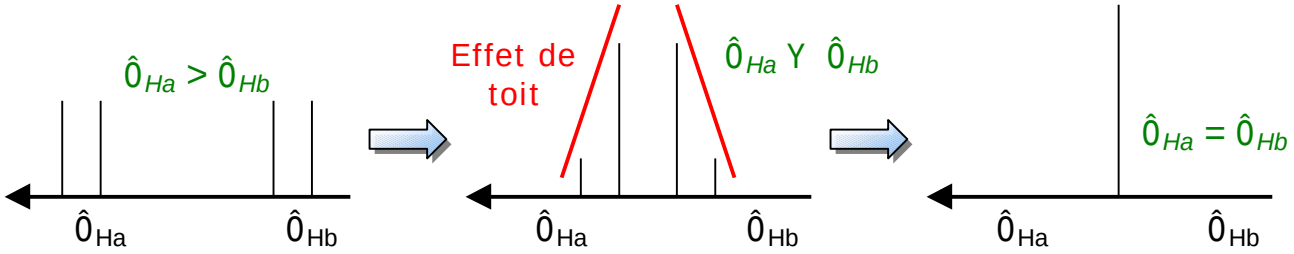


$^3J_{trans}$ = 11 à 18 Hz

D. Effet de toit

Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer

Lorsque deux atomes couplés entre eux ont des <u>déplacements chimiques proches</u>, le spectre observé se déforme. Plus le déplacement chimique est proche, et plus le spectre <u>ressemble à celui qu'on obtiendrait si les atomes avaient le même déplacement chimique</u>.



Create PDF with GO2PDF for free, if you wish to remove this line, click here to buy Virtual PDF Printer