



UE5C : Sciences Analytiques – Techniques spectrales

Spectrométrie de radiofréquence

Résonance Magnétique Nucléaire

université
PARIS-SACLAY

FACULTÉ DE
PHARMACIE

Ali TFAYLI

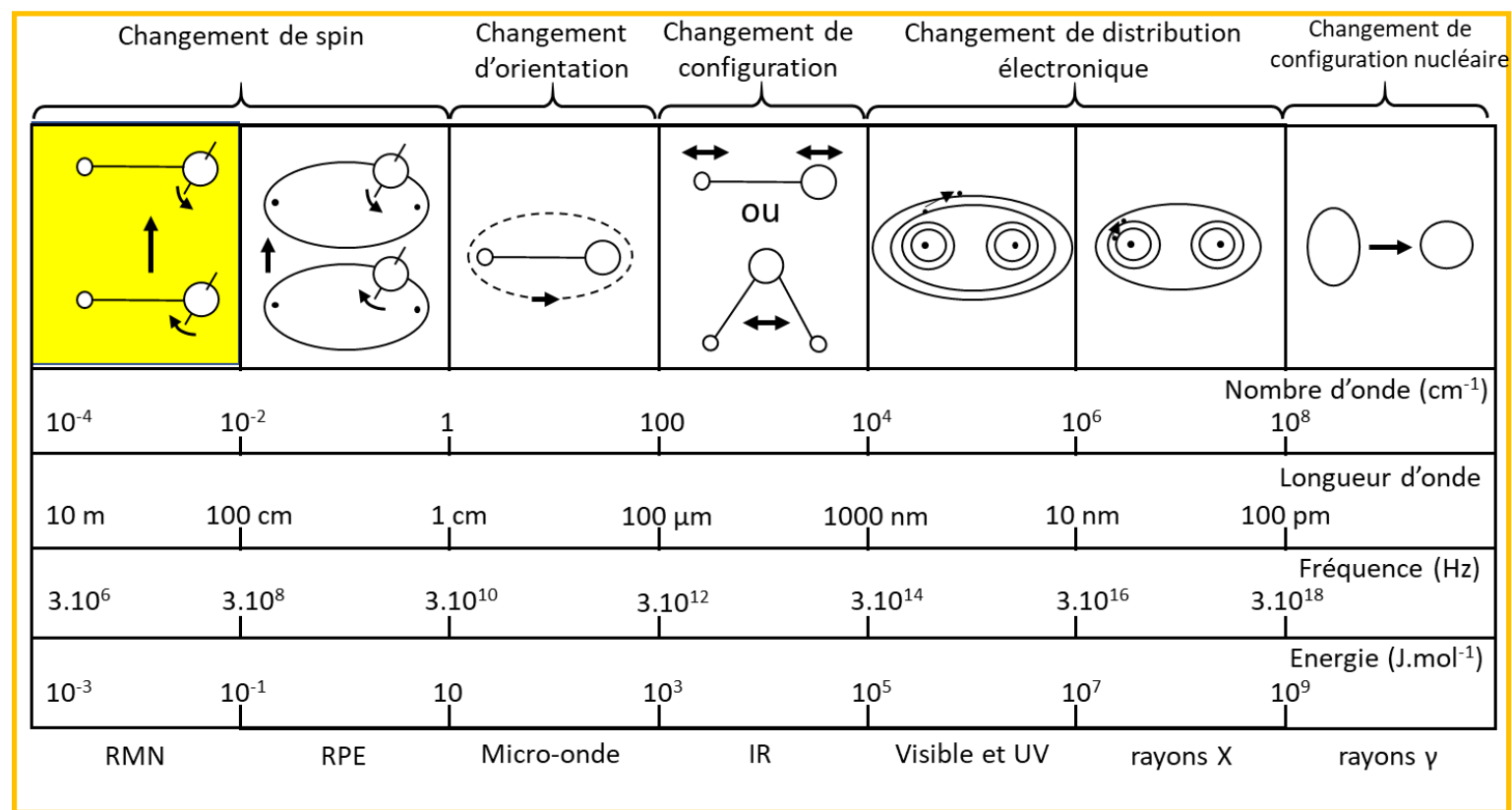
ali.tfayli@universite-paris-saclay.fr

cours 5

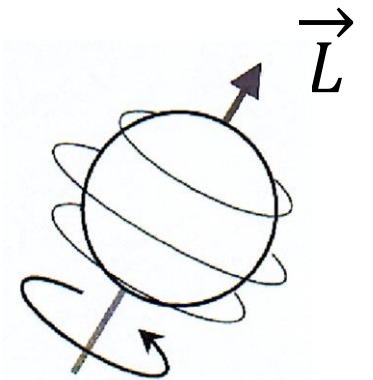
Spectrométrie de radiofréquence: Résonance Magnétique Nucléaire

Origine des spectres

- Rayonnement très peu énergétique (λ en mètres)



- Variation de spin du noyau des atomes.
 - Lié à la rotation des particules sur elles mêmes (protons, neutrons)
 - Nombre quantique de spin « I »
 - Moment cinétique associé à sa rotation
 - Couplage des spins des nucléons pour réaliser le spin nucléaire



Spin nucléaire

- 3 possibilités

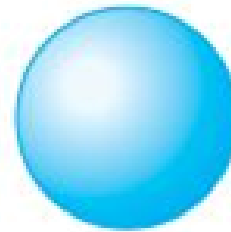
- Noyaux à nombre pair de protons et de neutrons
 - Couplage des spins 2 à 2 => résultante des moments angulaires nulle, le noyau n'est pas doué de spin:
 - Noyaux à numéro atomique (Z) et nombre de masse (A) pair:

Pas de spin

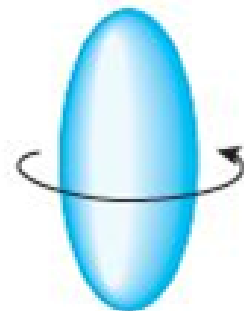


- Noyaux à nombre impair de nucléons de chaque type
 - Nombre de spin entier, généralement 1 :

Difficile à observer en RMN



No spin
 $I = 0$



Spinning ellipsoid
 $I = 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$

(suite)

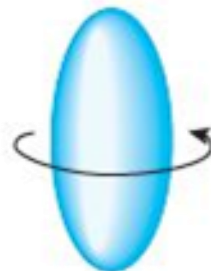
- Noyaux à nombre de masse (A) impair
 - Le spin est dû au nucléon non apparié
 - Compte tenu de la répartition en plusieurs niveaux énergétiques on observe des valeurs $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$...



• Spin $\frac{1}{2}$: ${}^1_1\text{H}$ ${}^{13}_6\text{C}$ ${}^{15}_7\text{N}$ ${}^{19}_9\text{F}$ ${}^{31}_{15}\text{P}$

• Spin $\frac{3}{2}$ ${}^{23}_{11}\text{Na}$

• Spin $\frac{5}{2}$ ${}^{17}_8\text{O}$



Spinning ellipsoid
 $l = 1, \frac{3}{2}, 2, \dots$



Spinning sphere
 $l = \frac{1}{2}$

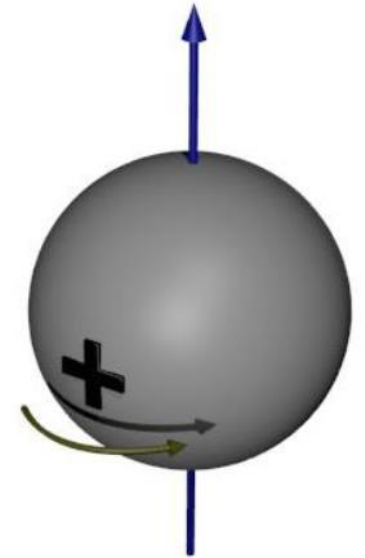
Spin et moment magnétique

- La rotation de la particule chargée sur elle même provoque:

1. L'existence d'un moment de spin \vec{L} (cinétique)
2. L'existence d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ colinéaire

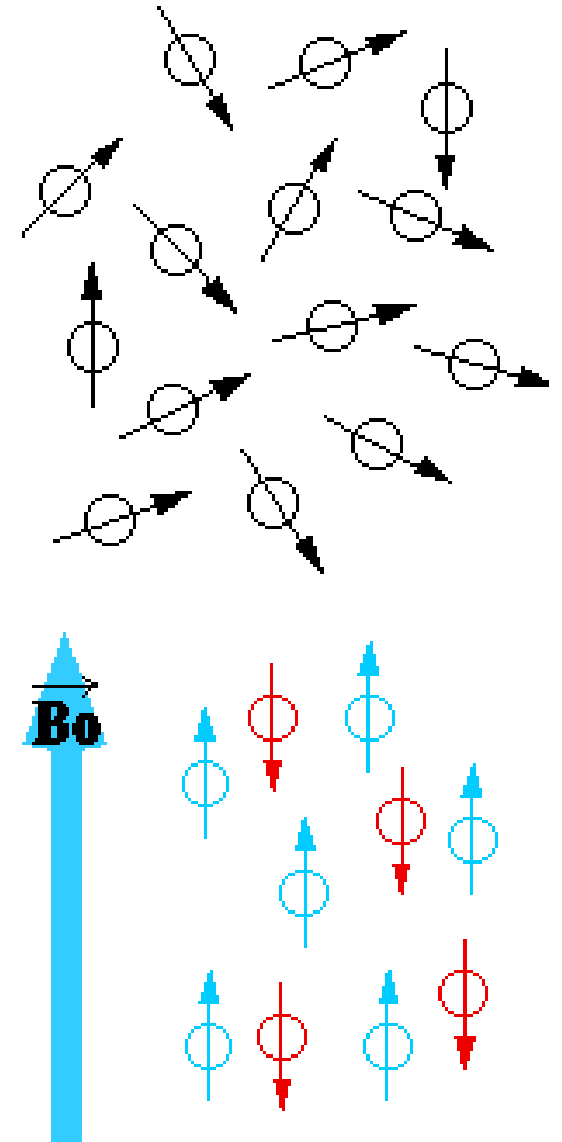
$$\vec{\mu} = \gamma \frac{h}{2\pi} \vec{L}$$

- γ est la constante gyromagnétique de l'isotope
 - (26,75 10^7 rad.T⁻¹.s⁻¹ dans le cas du proton)
 - h la constante de Planck (h \approx 6,62 \times 10⁻³⁴ J.s)



Application d'un champ magnétique externe.

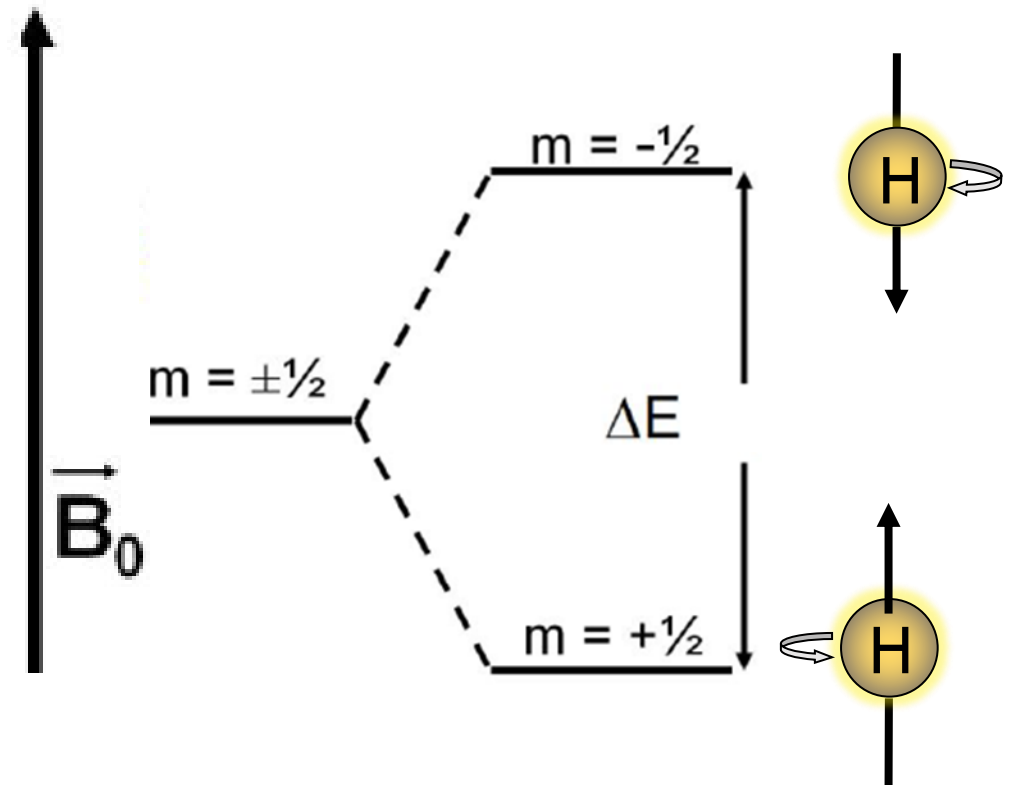
- En absence de champ magnétique extérieur, tous les états de spin possèdent la même énergie. Ils sont dits dégénérés
- Sous l'effet d'un champ magnétique externe (\vec{B}_0) les noyaux vont s'aligner
 - Parallèlement au champ (préférentiellement)
 - Anti-parallèlement au champ



Application d'un champ magnétique externe.

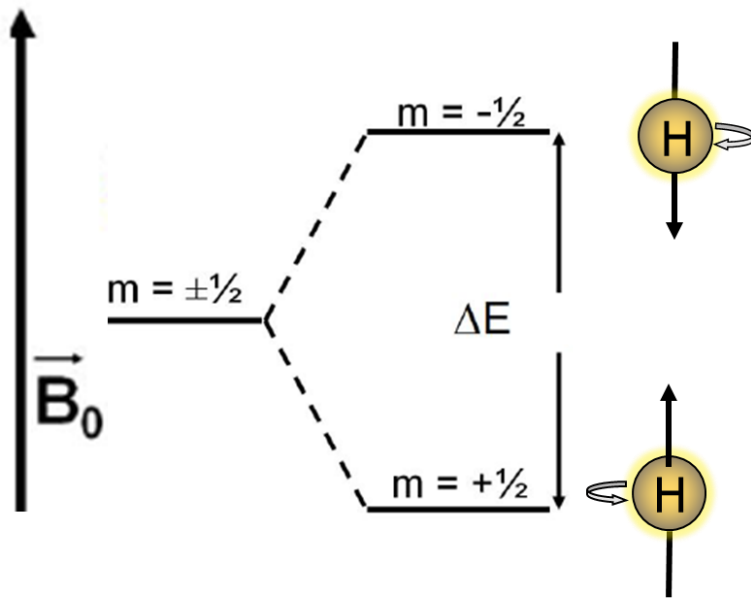
- Conventionnellement, ces deux états sont appelés : α pour $m = +\frac{1}{2}$ et β pour $m = -\frac{1}{2}$.
- La différence de peuplement entre les deux états est donné par la loi de Boltzmann:

ou N_α est l'état le plus peuplé et N_β le moins peuplé.



$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

Fréquence de résonance



- L'écart d'énergie entre les deux états dépend de l'intensité du champ magnétique externe:

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

- La fréquence de la radiation électromagnétique capable de provoquer cette transition est donnée par

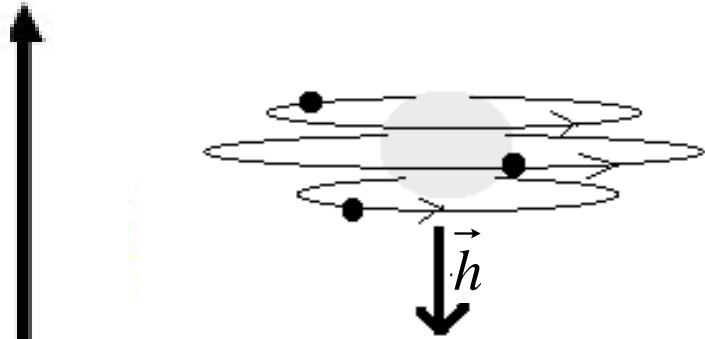
- ν_0 est la **fréquence de résonance ou fréquence de Larmor.**

$$\nu_0 = \gamma \frac{B_0}{2\pi}$$

B_0 et fréquence de résonance.

- ν_0 dépend de B_0 et de γ , pour caractériser les appareils on donne la fréquence de résonance du proton
 - Appareil classique à 60 MHz : $B_0 = 1,4$ T
 - Appareil à cryo-aimant 600 MHz : $B_0 = 14$ T

Constante d'écran



Les électrons proches du noyau (provenant des liaisons covalentes ou des atomes voisins) sont en mouvement et génère un champ h opposé à B_0

Diminution de l'effet du champs magnétique perçu : c'est l'**effet d'écran** ou **blindage**

- La présence d'électrons autour des noyaux crée un champ magnétique induit (\vec{h}) opposé à \vec{B}_0

$$\vec{B}_{local} = \vec{B}_0 + \vec{h}$$

- Le champ induit est proportionnel à \vec{B}_0

$$\vec{h} = -\sigma \vec{B}_0$$

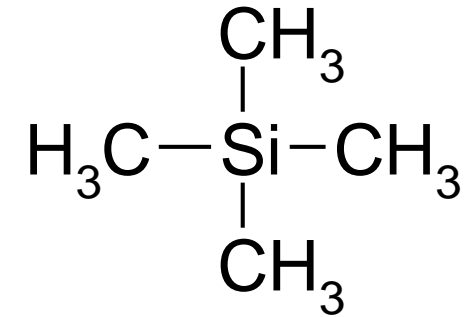
- σ est appelée « constante d'écran »
 - σ dépend de la densité électronique au voisinage du noyau.
 - La fréquence de résonance d'un noyau dépend de son environnement au sein de la molécule

$$\nu = \gamma(1-\sigma) \frac{B_0}{2.\pi}$$

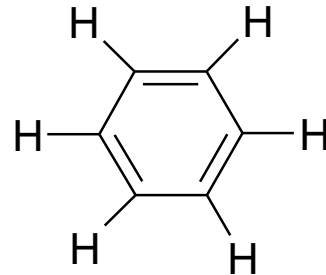
Noyaux « isochrones » ou « chimiquement équivalents »

- Possèdent le même environnement électronique:

- Protons du tétraméthylsilane (TMS)



- Protons du benzène



- Tous les protons donnent un signal à la même fréquence.

Déplacement chimique

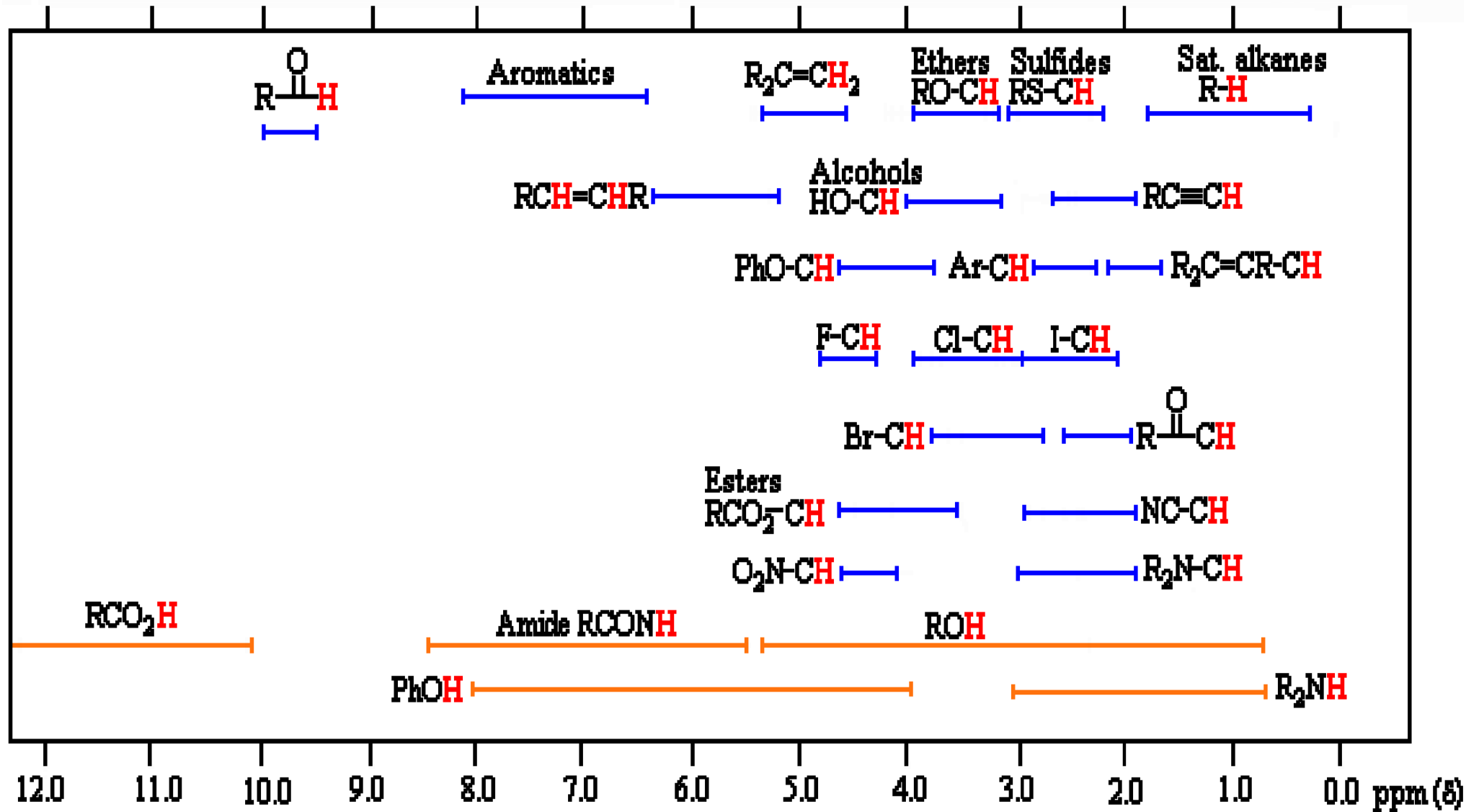
- Différence de fréquence de résonance entre un noyau et celui d'un composé de référence rapporté à la fréquence du champ B_0

$$\delta = \frac{\nu_x - \nu_R}{\nu_0} = \sigma_R - \sigma_x$$

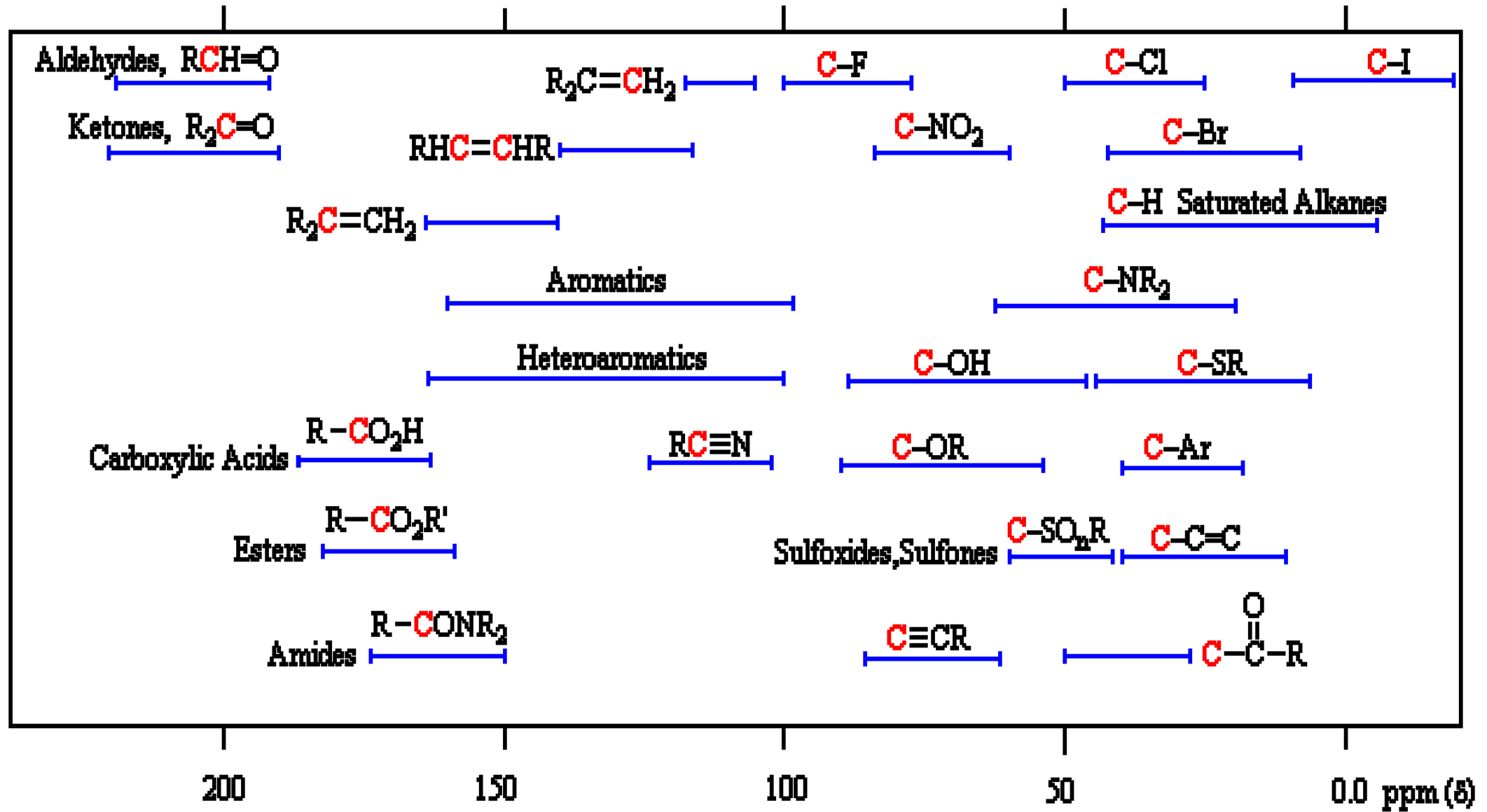
valeurs très faibles ($\approx 10^{-6}$) d'où une expression en ppm.

- δ est indépendant de la fréquence de l'appareillage (rapport de fréquences).

Déplacement chimique exemple du proton

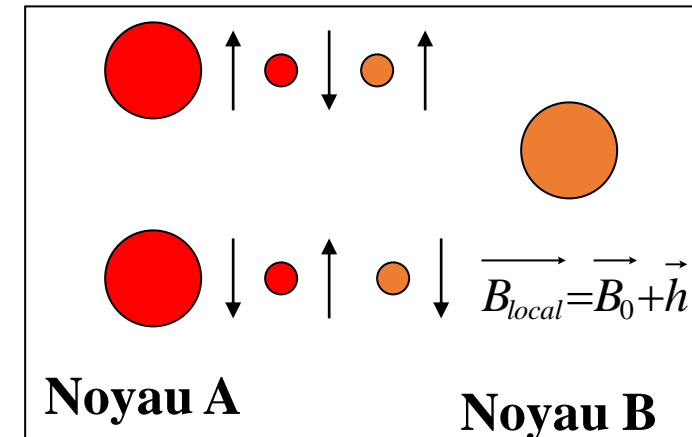


Déplacement chimique exemple du ^{13}C



Couplage spin-spin

- Interaction entre spins nucléaires par l'intermédiaire des spins des électrons de valence.
- Le spin du noyau A influence celui de l'électron engagé dans la liaison valence.
- L'électron correspondant au noyau B prend une orientation antiparallèle à l'électron de A
- L'existence de A sous forme des deux populations N_α et N_β amène à deux valeurs de h très peu différentes.
- D'où **2 fréquences de résonance séparées** d'une valeur « **J** » la **constante de couplage**



Le noyau A peut être considéré comme un petit aimant qui induit un champ local ΔB^\rightarrow au niveau du noyau B. Si ce champ local s'ajoute au champ B_0 lorsque A est parallèle à B^\rightarrow_0 , en revanche il se retranche de B_0 lorsque A est antiparallèle à B^\rightarrow_0 .

Le noyau B est donc soumis, suivant l'orientation de A, aux champs $B_0 - \Delta B$ ou $B_0 + \Delta B$ et il va résonner à deux fréquences différentes séparées par la constante J

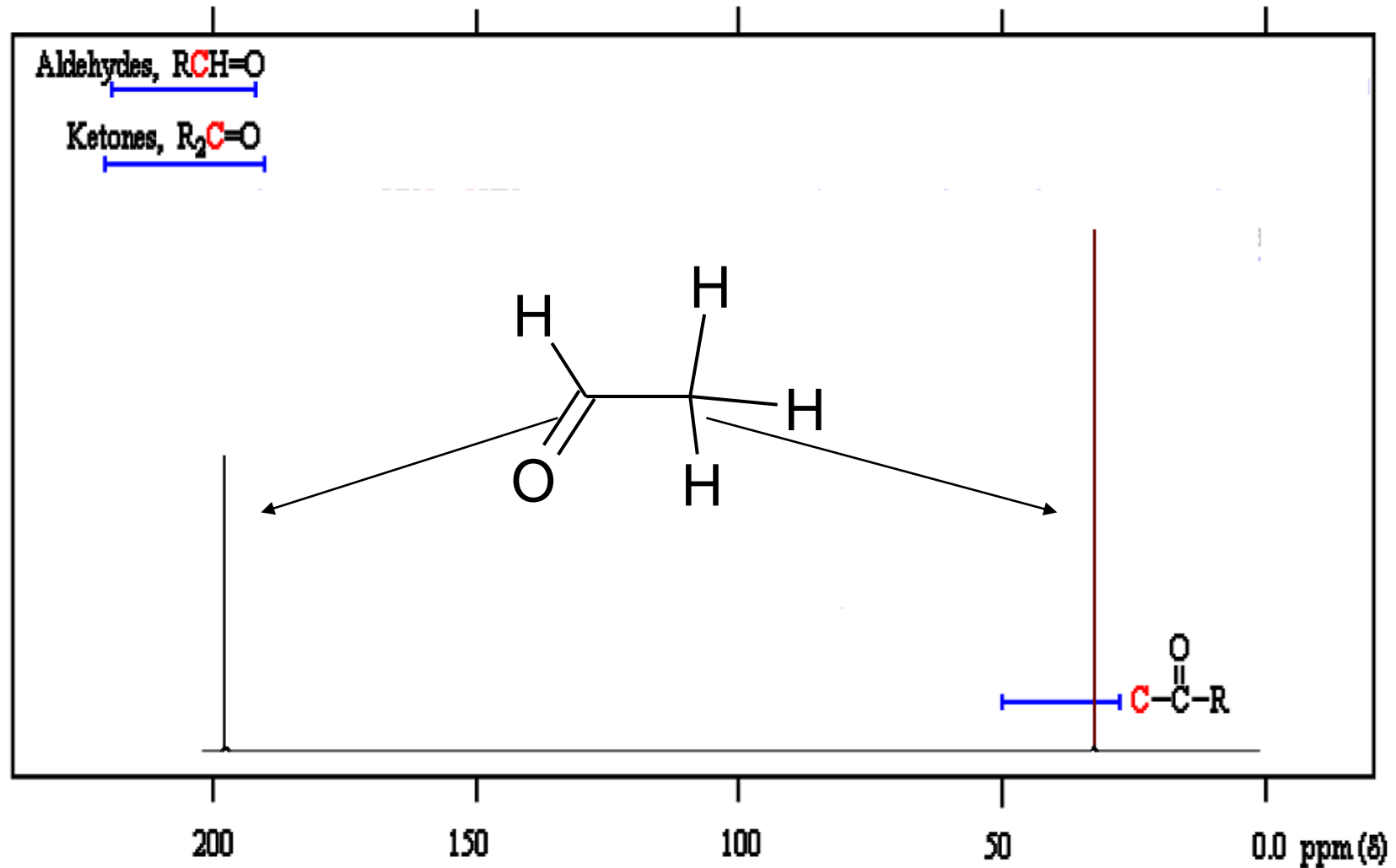
En pratique, à l'état liquide l'interaction directe entre les spins nucléaires est annulée par effet de moyenne dû aux mouvements intramoléculaires. Le couplage qui est observé sur les spectres est le résultat d'une interaction relayée par les spins des électrons de liaison.

Le moment magnétique du noyau A induit une légère polarisation des électrons (qui sont dotés d'un spin $\frac{1}{2}$). Cette polarisation est transmise aux électrons du noyau B impliqués dans la liaison AB. Ceux-ci influencent à leur tour sur le noyau B.

Couplage spin-spin

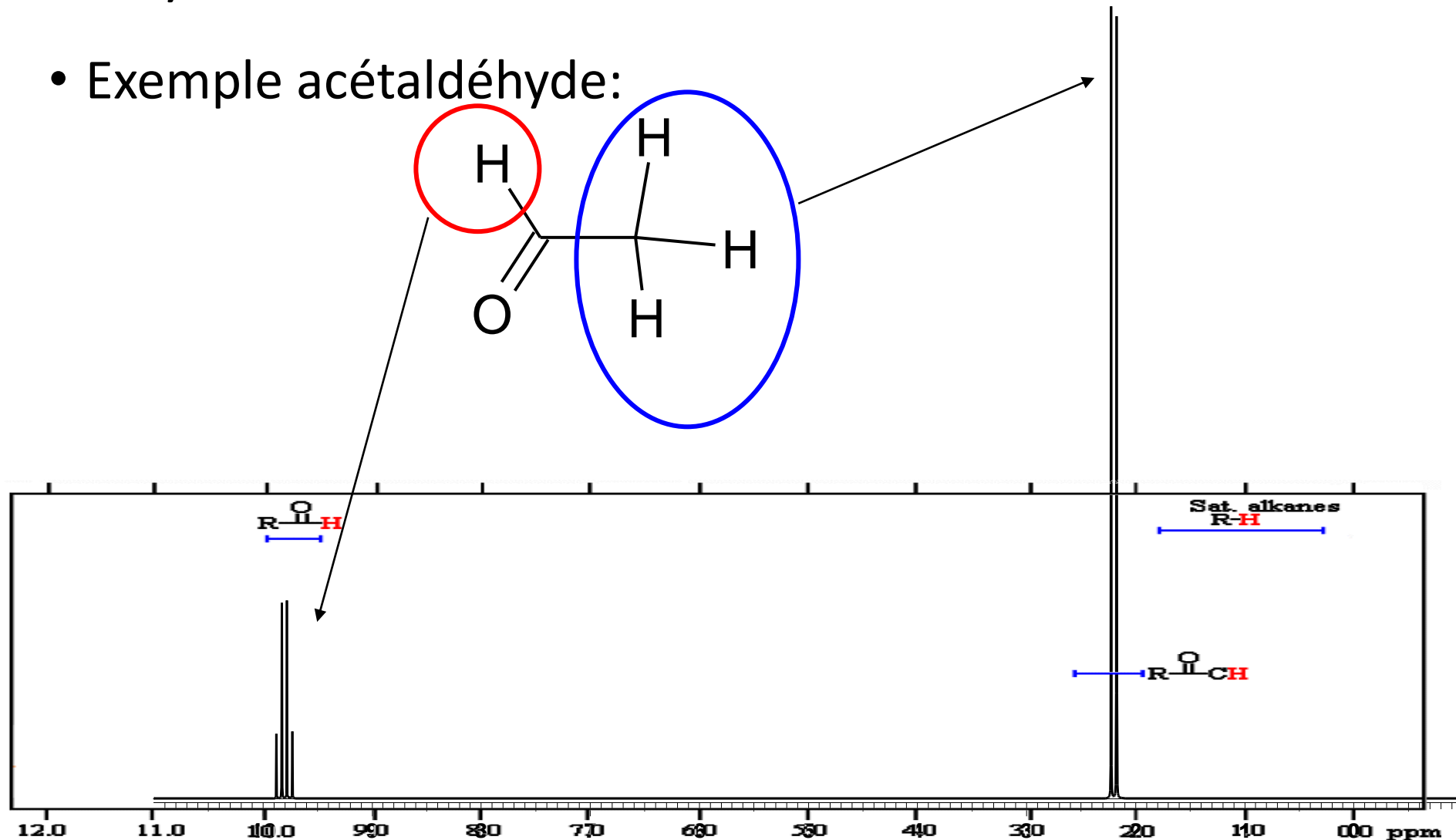
- Couplage (nJ) dit
 - 1J entre deux noyaux voisins
 - 2J entre deux noyaux géminés
 - 3J entre deux noyaux séparés de 3 liaisons
- Le couplage diminue avec n sauf si la liaison comporte des électrons π
- Le couplage 3J est facilement observé pour les protons
- La constante de couplage entre les ^{13}C est faible et les pics ne sont pas résolus.

Acétaldéhyde: RMN du carbone



Couplage spin-spin du **proton** à plusieurs noyaux

- Exemple acétaldéhyde:



Couplage spin-spin a plusieurs noyaux

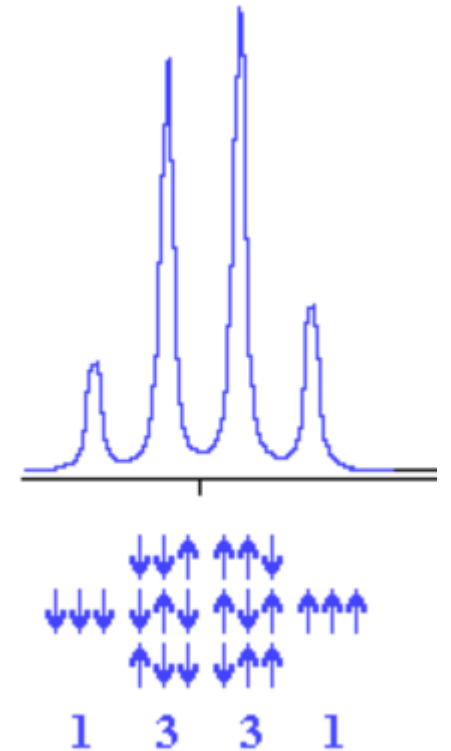
- Acétaldéhyde:

- Protons du méthyl à 2,2 ppm: couplage avec le proton H-C=O
 - spin 2 possibilités : \uparrow soit \downarrow => doublet
 - Signal important car 3 protons résonnent simultanément
- Proton H-C=O: couplage avec les protons du méthyl

- Soit $\uparrow\uparrow\uparrow$
- Soit $\uparrow\uparrow\downarrow$ ou $\uparrow\downarrow\uparrow$ ou $\downarrow\uparrow\uparrow$
- Soit $\downarrow\downarrow\uparrow$ ou $\downarrow\uparrow\downarrow$ ou $\uparrow\downarrow\downarrow$
- Soit $\downarrow\downarrow\downarrow$

⇒ Quadruplet avec intensité 1-3-3-1

Signal plus faible car dû a un seul proton.



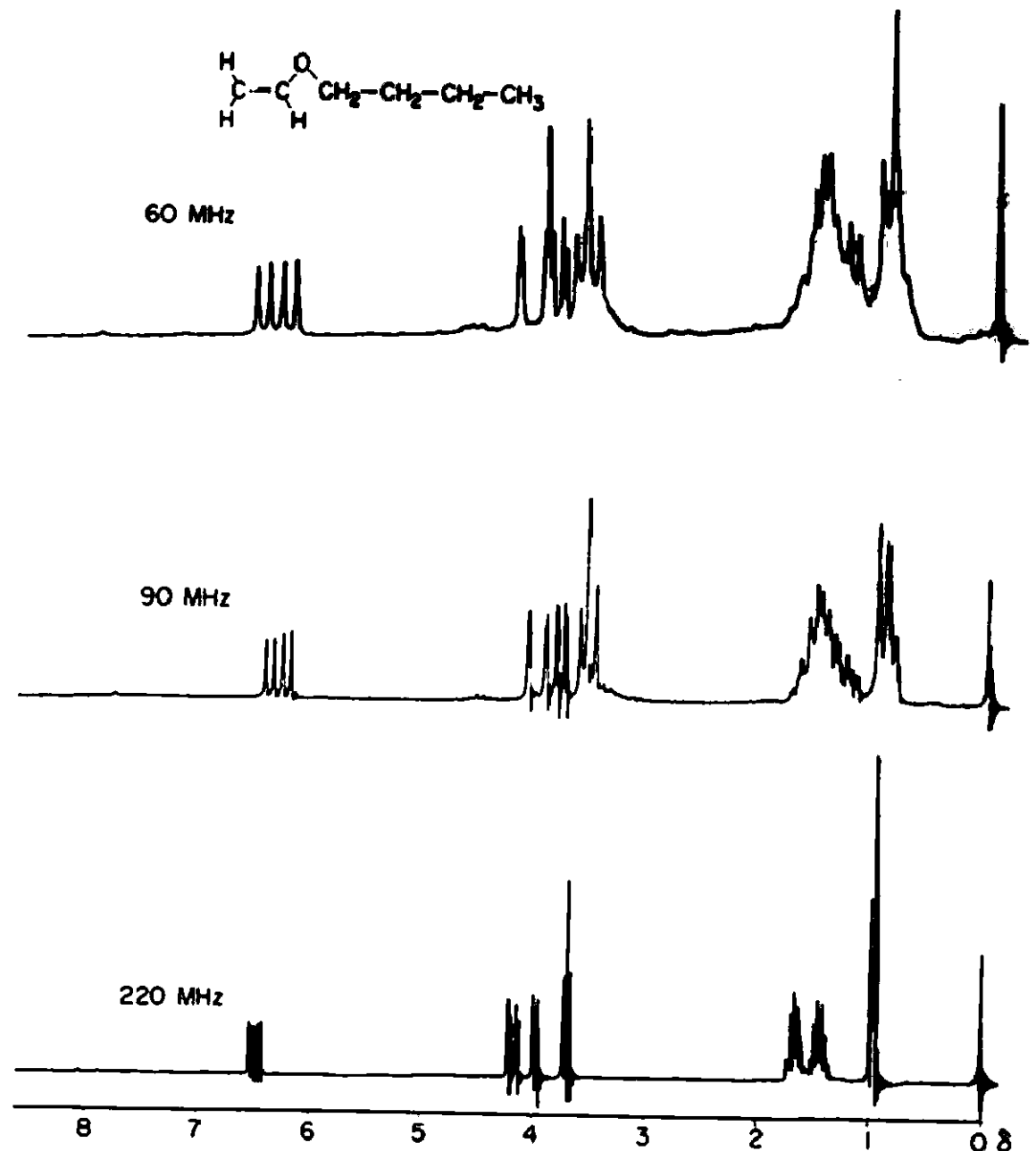
Couplage spin-spin a plusieurs noyaux

- D'une façon générale:
 - On mesure le déplacement chimique au centre du multiplet
 - D'intensité des relative des signaux est donnée par le triangle de Pascal.

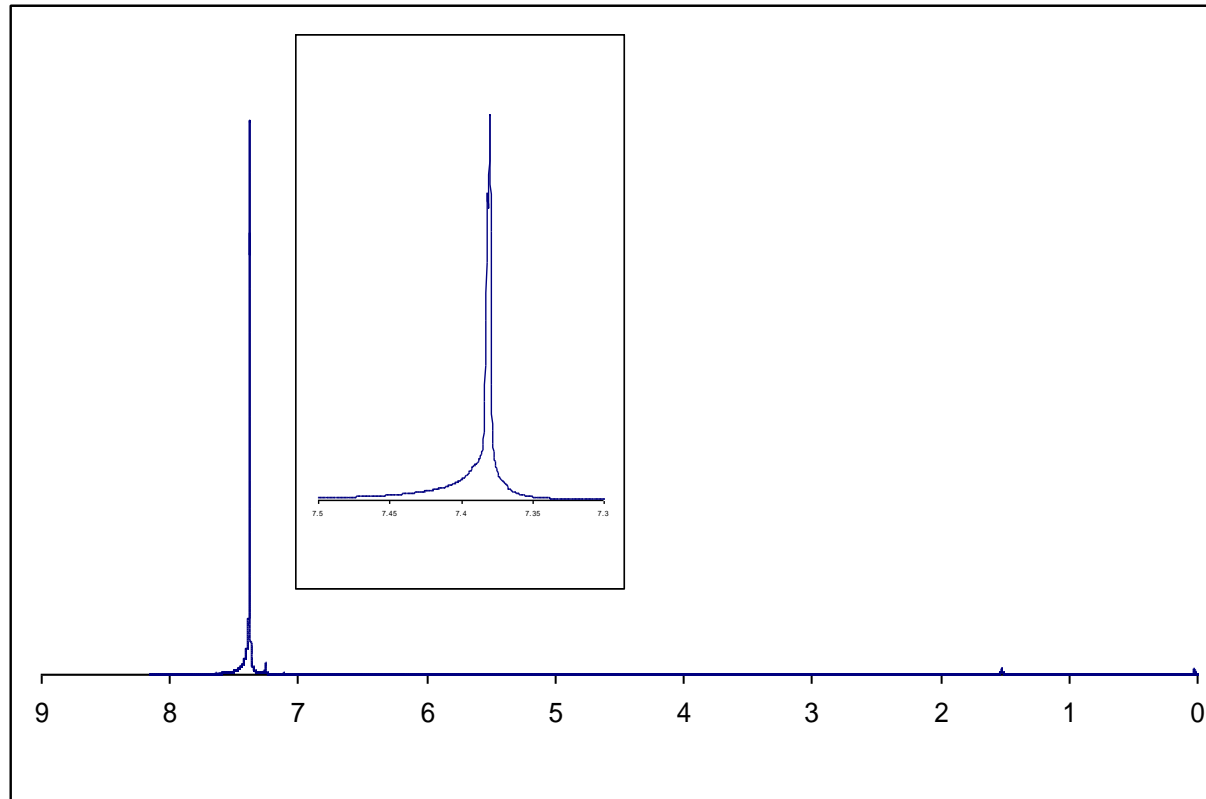
	Intensité des raies	Signal
n = 0	1	Singulet
n = 1	1 1	Doublet
n = 2	1 2 1	Triplet
n = 3	1 3 3 1	Quadruplet
n = 4	1 4 6 4 1	Quintuplet
n = 5	1 5 10 10 5 1	Sextuplet, Hexuplet

Couplage spin-spin

- La valeur de la constante de couplage est indépendante de la valeur du champ B_0 .
- Les appareils à fréquence élevée amènent à une simplification du spectre
- Les noyaux isochrones ne donnent pas de couplage.

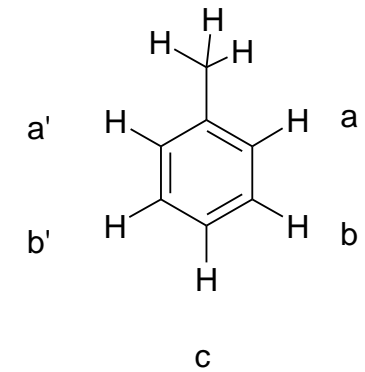
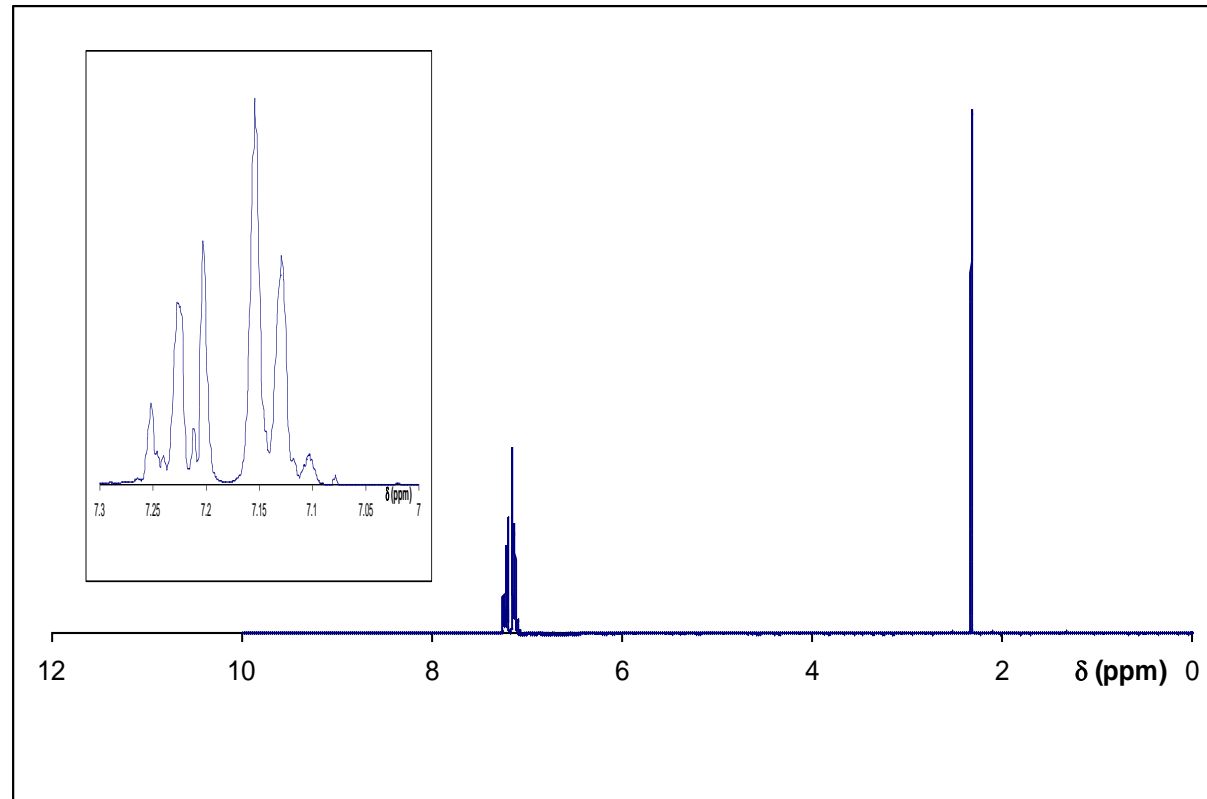


Aromatiques: benzène

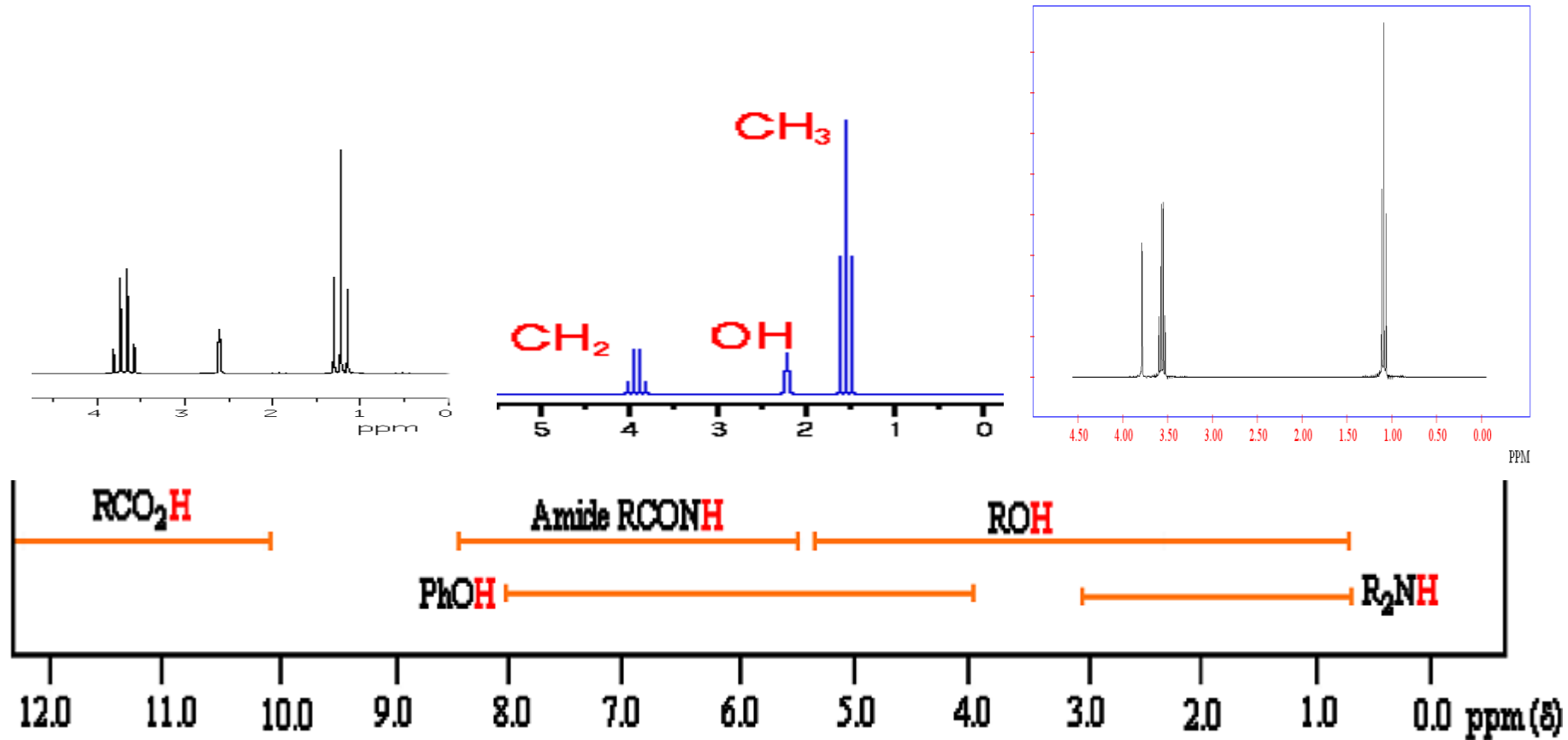


**Tous les protons
sont équivalents**

Toluène



Hydrogènes échangeables: éthanol

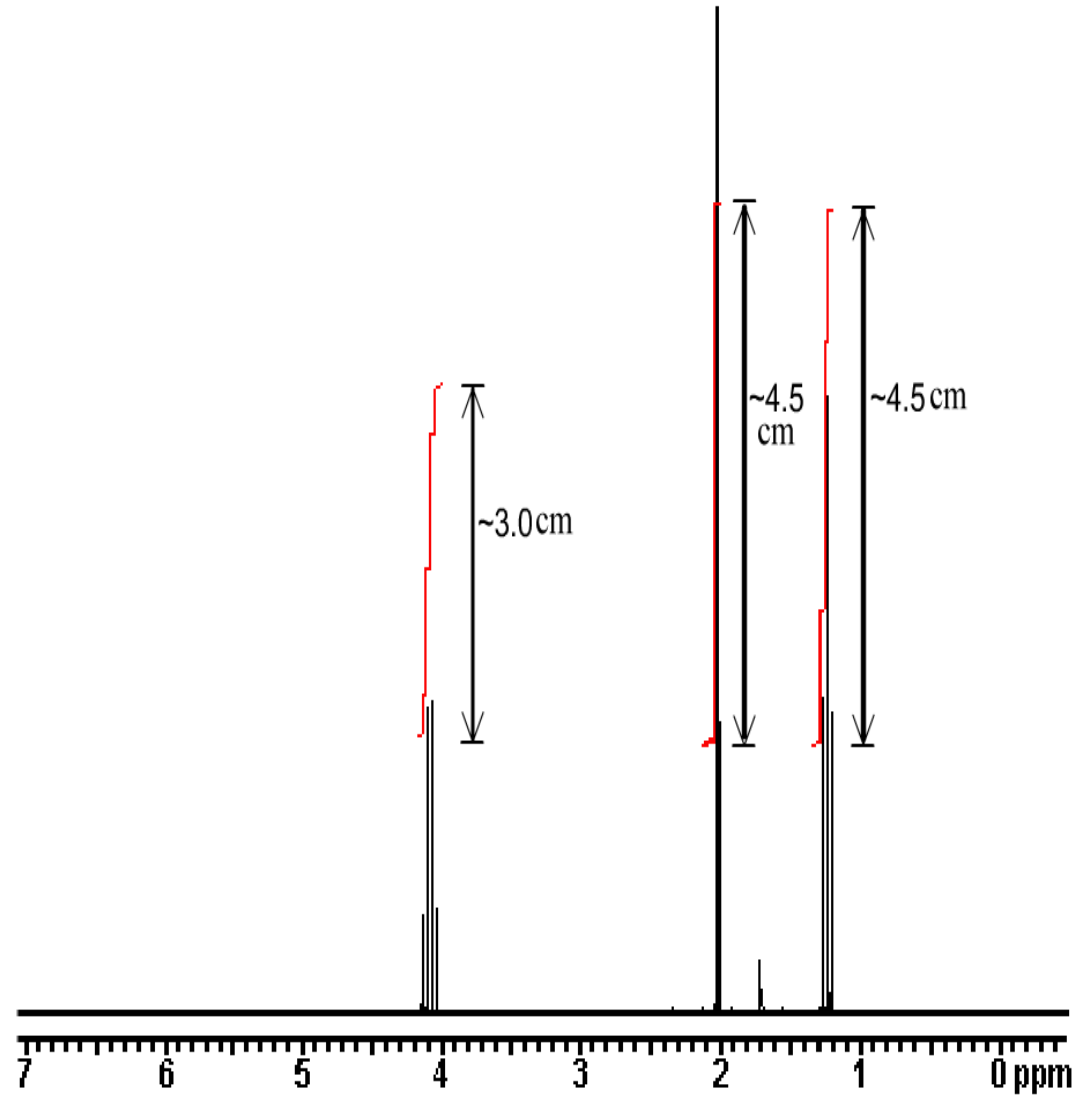


Échange entre l'hydrogène de l'alcool et le solvant

- => pic de position variable
- => pic plus large

Intégration

- Renseigne sur le nombre de protons à l'origine d'un multiplet



-
- Techniques de l'ingénieur, Spectrophotométrie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible, Dominique DI BENEDETTO, Philippe BREUIL, Réf : P2795 v2
 - Pharmacopée Européenne 7.0 (Tomes 1 & 2)
 - Chimie analytique, méthodes spectrales et analyse organique. M. Hamon, F. Pellerin, M. Guernet, G. Mahusier, Masson, 2^{ème} édition, ISBN 2-225-83507
 - Analyse chimique: Méthodes et techniques instrumentales, F. Rouessac, A. Rouessac, 8^{ème} édition. ISBN 978-2-10-074688-0
 - Chimie générale, John W. Hill et al. 2^{ème} édition, ERPI, ISBN 978-2-7613-2434-2