

# Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

## I. Introduction

### I.1. Intérêt

- Détermination de **structures** : produits naturels, synthèse organique
- Etude de macromolécules : protéines, polysaccharides,...
- Etude de **processus dynamiques** : cinétiques, équilibres
- Médecine : drug design, **IRM**

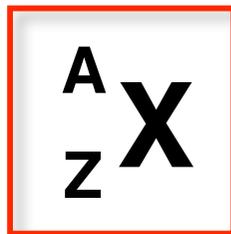
### I.2. Un peu de théorie

Le noyau doit posséder un moment magnétique :  $\mu = \gamma I \rightarrow I$  (**nombre de spin**)  $\neq 0$

( $\gamma$  = cte gyromagnétique)

A : nbre de masse  
(protons + neutrons)

Z : n° atomique  
(nbre de protons)



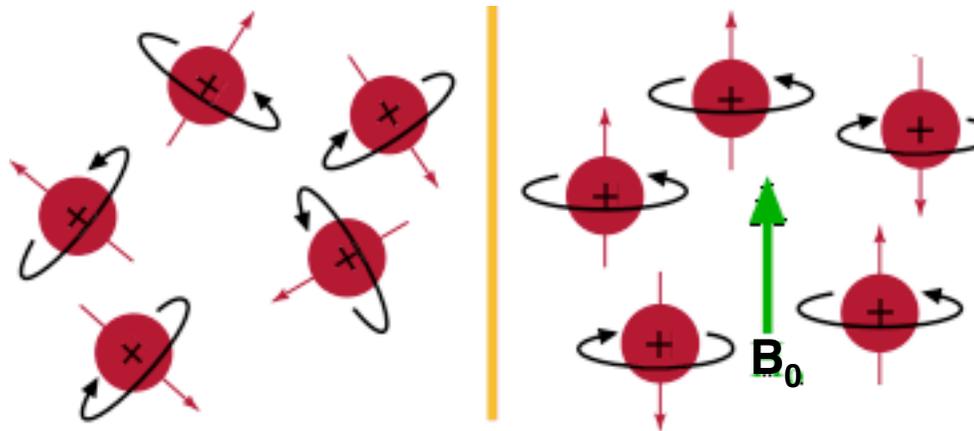
A et Z pairs  $\rightarrow I = 0$  :  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$

A pair, Z impair  $\rightarrow I = n$  :  $^{14}\text{N}$ ,  $^2\text{H}$  ( $I = 1$ )

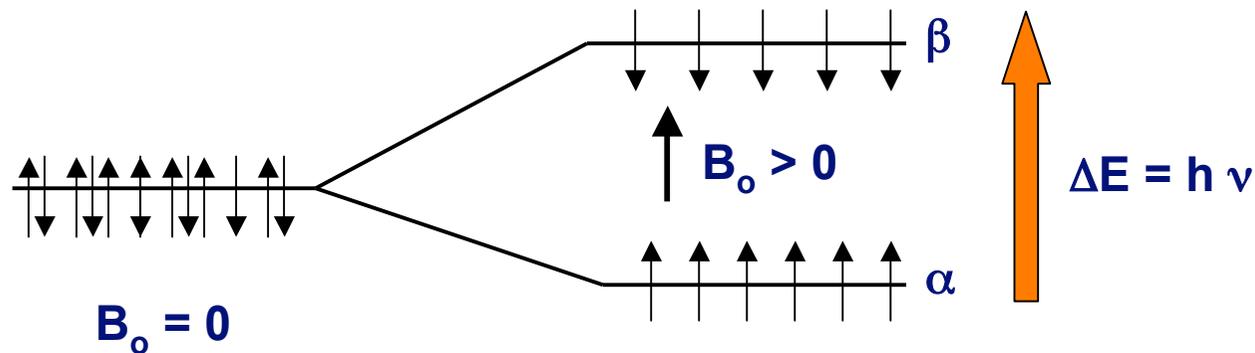
A impair  $\rightarrow I = n/2$  :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ )

Les états de spin du noyau sont quantifiés, **m (nombre quantique magnétique)** peut prendre les valeurs  $m = +l, l - 1, \dots - l + 1, -l$ ,  
soit pour  $l = 1/2$  :  $m = + 1/2, m = - 1/2$

En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques des noyaux sont orientés de manière aléatoire



Lorsqu'on applique un champ magnétique  $B_0$ , les moments s'alignent avec  $B_0$  // ou anti //  $\rightarrow$  2 niveaux énergétiques  **$\alpha$  et  $\beta$**  (levée de dégénérescence)



$$E = -\mu B = -\gamma m \frac{h}{2\pi} B_0 \rightarrow \left. \begin{array}{l} E_\alpha = -\frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \\ E_\beta = +\frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \end{array} \right\} \Delta E = h \nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

Différence de population sur les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  donnée par la **distribution de Boltzmann** :

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

$B_0 = 9,5 \text{ T}$  (400 MHz pour  $^1\text{H}$ ) :  $\Delta E = 2,68 \cdot 10^{-25} \text{ J}$  et  $N_\alpha / N_\beta = 1,000065$

$\nu = \gamma/2\pi B_0$  **fréquence de résonance** : l'irradiation à cette  $\nu$  permet de modifier les populations ( $N_\alpha = N_\beta$ ) puis retour à la distribution normale :  
 → seule une très faible quantité de spins est responsable du signal RMN

$\gamma$  constante gyromagnétique caractéristique d'un noyau donné :

$$\gamma^{13\text{C}} = 6,728 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$$

$B_0 = 9,5 \text{ T} \rightarrow 400 \text{ MHz pour } ^1\text{H}, 100 \text{ MHz pour } ^{13}\text{C}$

$$\gamma^1\text{H} = 26,752 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$$

$\Delta E$ , donc  $N_\alpha / N_\beta$ , donc sensibilité  $\nearrow$   $|q| B_0 \nearrow$  et  $|q| \gamma \nearrow$

Tous les noyaux  $^1\text{H}$  devraient résonner à la même fréquence  $\nu = \gamma/2\pi B_0$

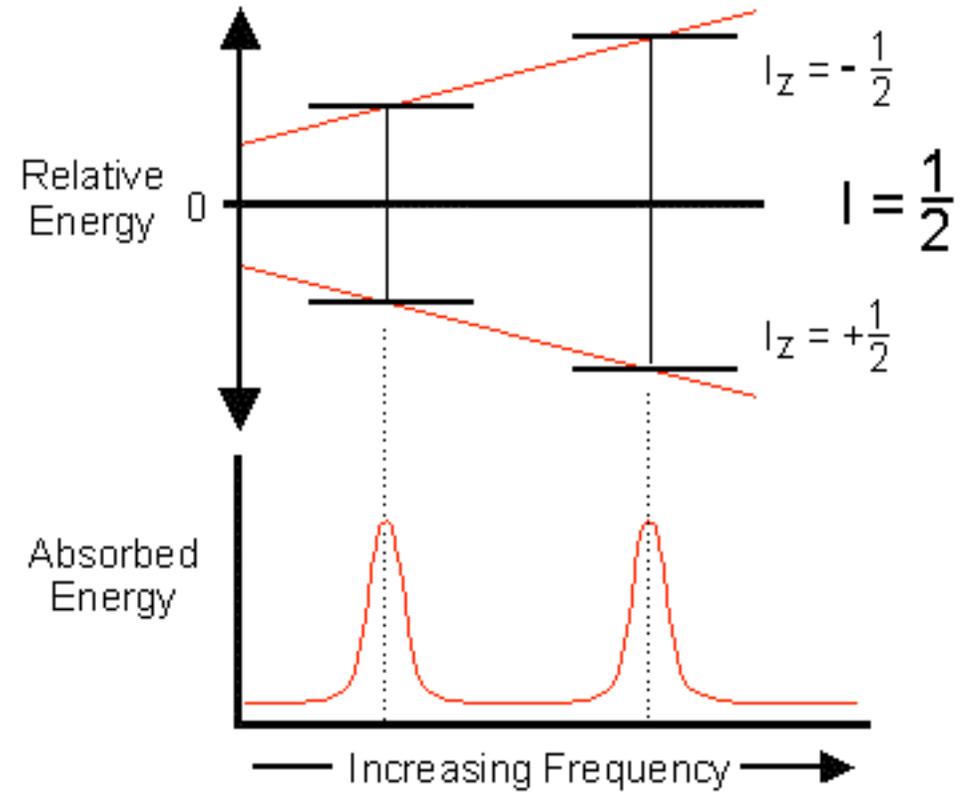
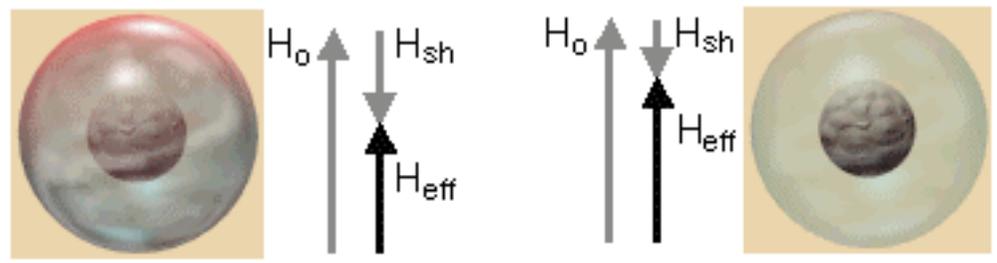
Mais les électrons autour des noyaux vont générer un faible champ opposé à  $B_0$  (**blindage**) et les noyaux vont en réalité être soumis à un champ  $B_{\text{eff}} = B_0 (1 - \sigma)$

et résonneront à  $\nu = \gamma/2\pi B_{\text{eff}}$

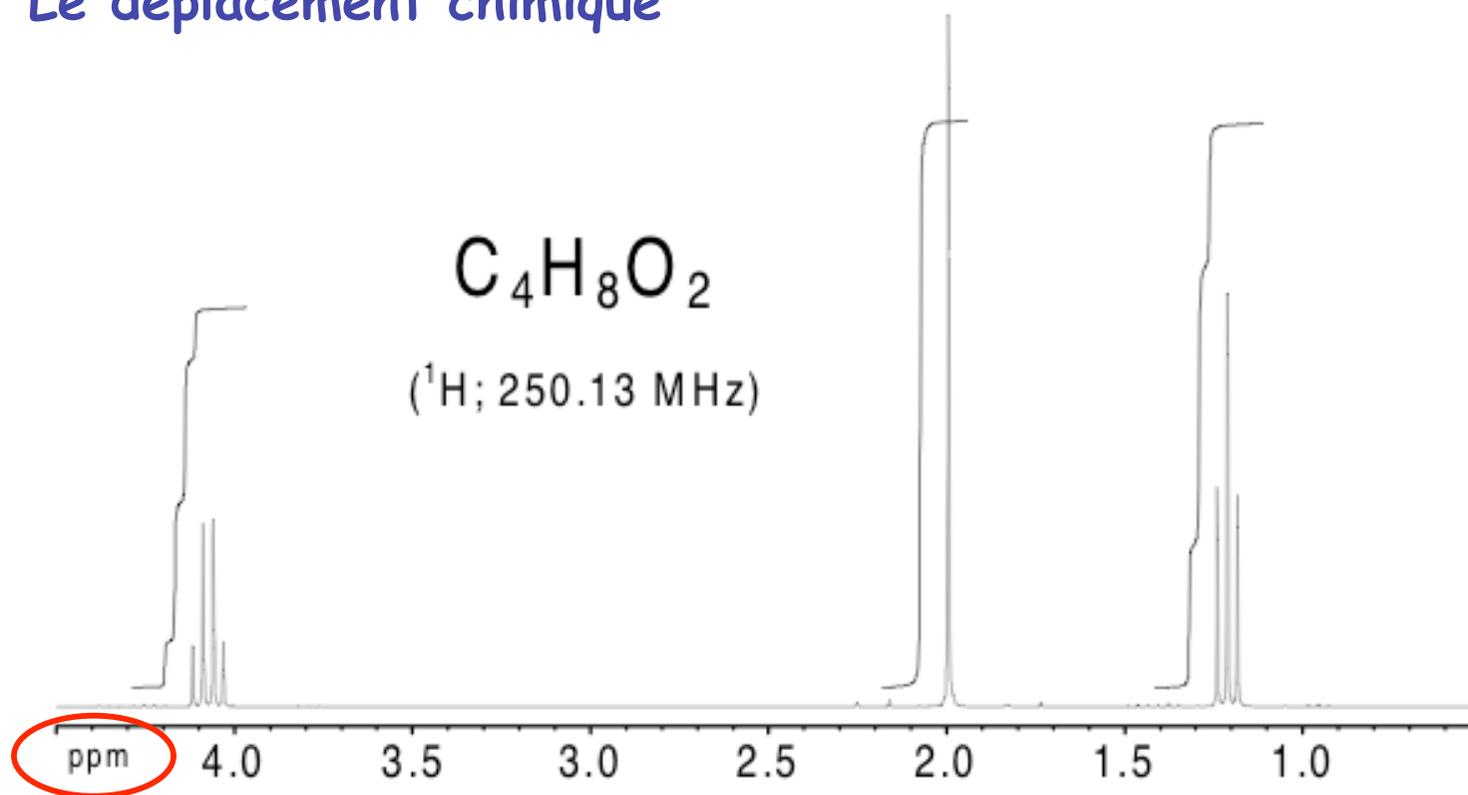
$\sigma$  : constante d'écran

$\rightarrow$  Seuls les noyaux ayant un même environnement (**équivalents**) résonneront à la même fréquence

More Shielding    Less Shielding



## II. Le déplacement chimique



→  **$\delta$  déplacement chimique** est exprimé en parties par million (ppm)

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{\text{réf.}}}{\nu_0}$$

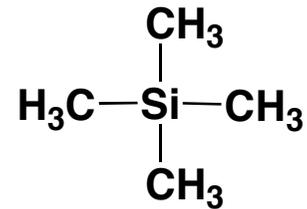
fréquence de résonance du noyau

$\nu_{\text{réf.}}$  : fréquence d'un noyau de référence

fréquence "théorique" d'après  $B_0$

## II.1. Référence = TMS

**TMS** : tétraméthylsilane

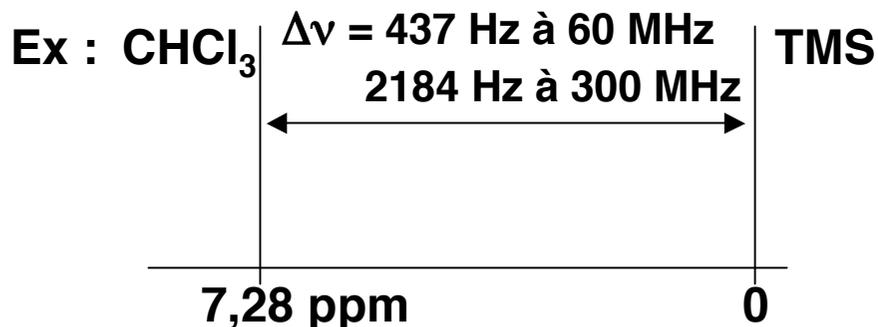


Les 12 noyaux  $^1\text{H}$  sont équivalents :  $\delta = 0$  ppm

La grande majorité des noyaux  $^1\text{H}$  des molécules organiques sont moins blindés que les noyaux du TMS  $\rightarrow \delta > 0$  ( $0 < \delta < 10$  ppm)



La fréquence de résonance varie avec  $B_0$  (selon le spectromètre) **mais pas  $\delta$**

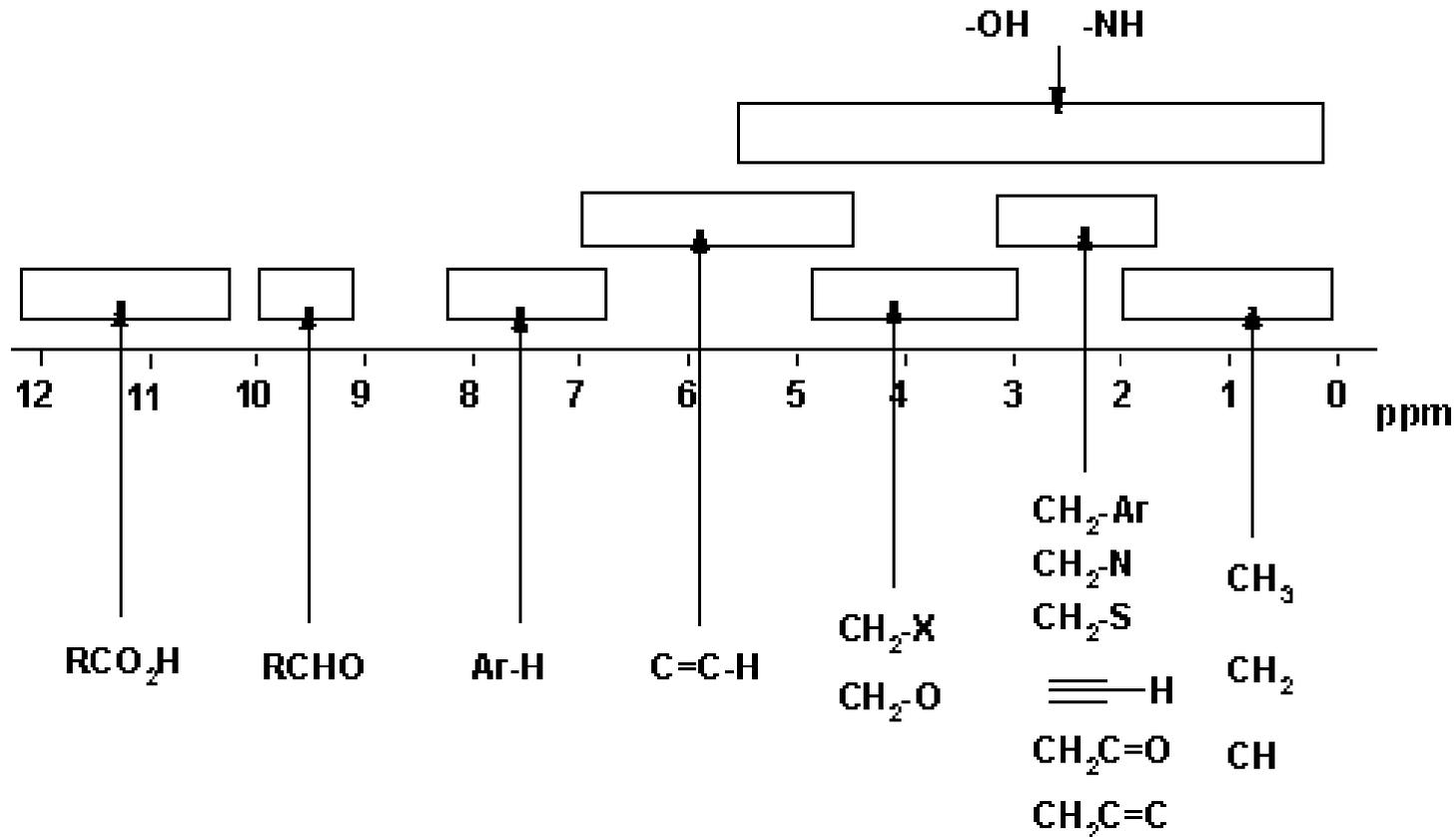


$$\delta = \frac{60\,000\,437 - 60\,000\,000}{60\,000\,000} \times 10^6 = 7,28 \text{ ppm}$$

$$\delta = \frac{300\,002\,184 - 300\,000\,000}{300\,000\,000} \times 10^6 = 7,28 \text{ ppm}$$

## II.2. Principaux facteurs influençant le déplacement chimique

- **électronégativité** des atomes voisins  $\nearrow$  (effet -I) :  $\searrow$  de la densité électronique  $\rightarrow$  déblindage
- effets d'**anisotropie** (champs magnétiques générés par liaisons  $\pi$ )



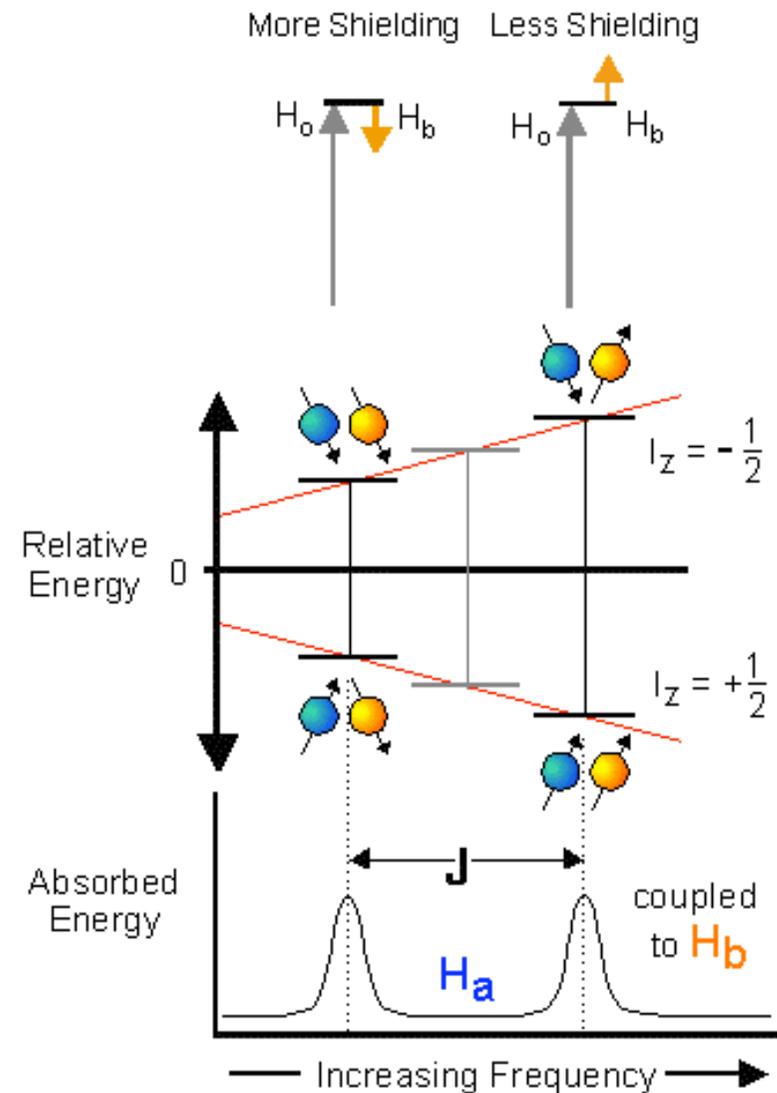
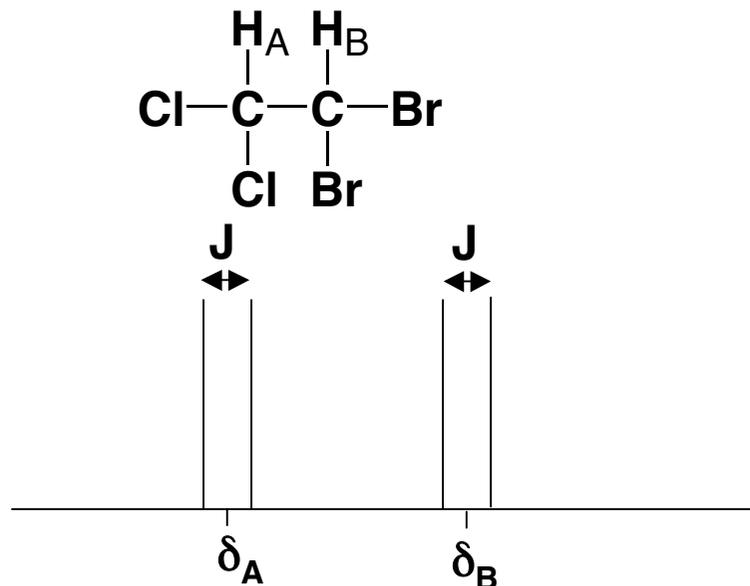
### III. Le couplage spin-spin

Soient deux noyaux A et B de spins  $\neq 0$  voisins :

L'orientation des spins de A dans  $B_0$  peut influencer le champ magnétique local autour de B par l'intermédiaire des électrons des liaisons, et vice-versa

→ A et B sont couplés avec une **constante de couplage J** (en Hz)

Ex :



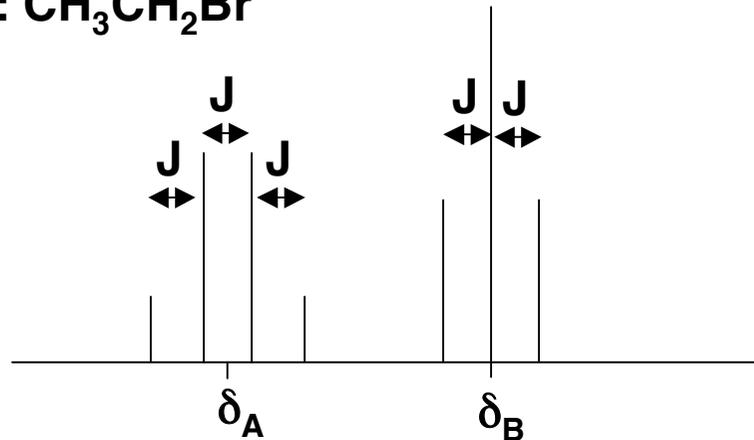
### III.1. Multiplicité du signal

Si couplage avec plusieurs noyaux n, la multiplicité du signal sera :

$$(2nI + 1) \text{ raies}$$

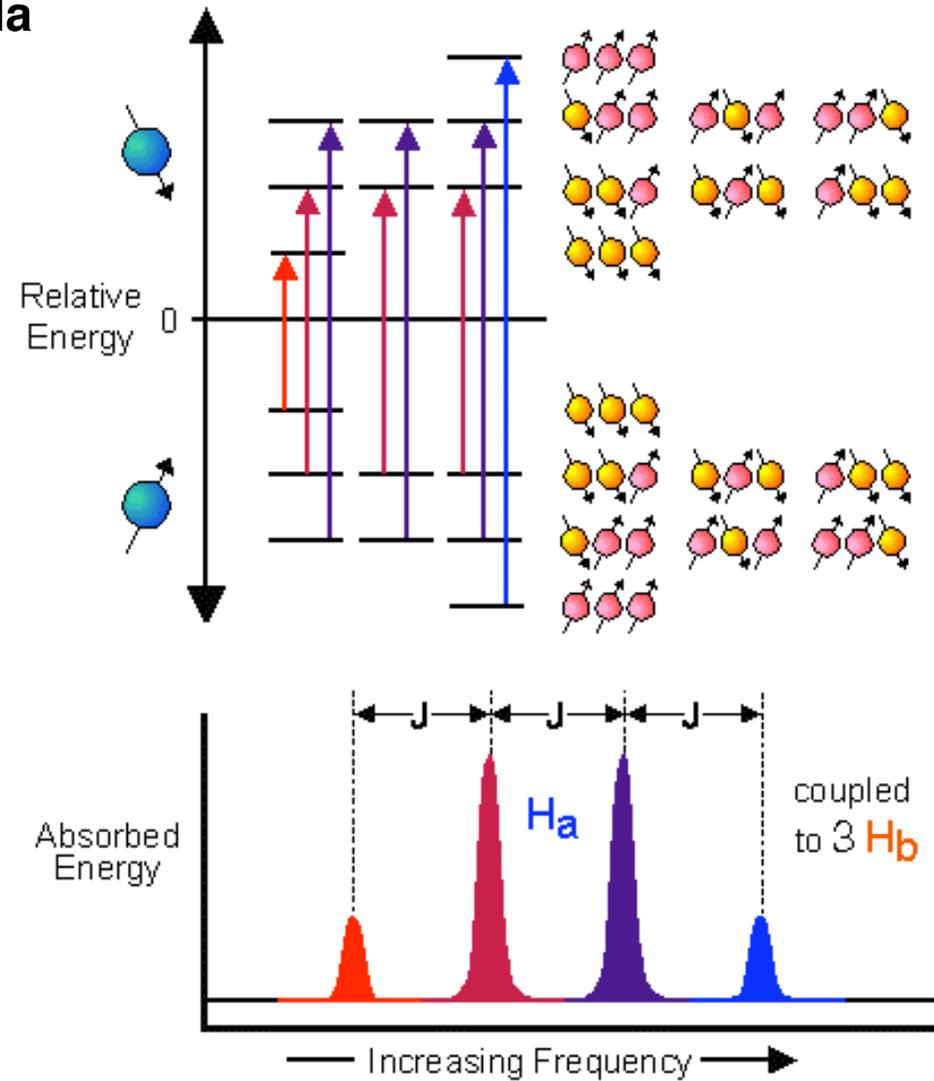
Soit n + 1 raies pour les noyaux  $^1\text{H}$

Ex:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$



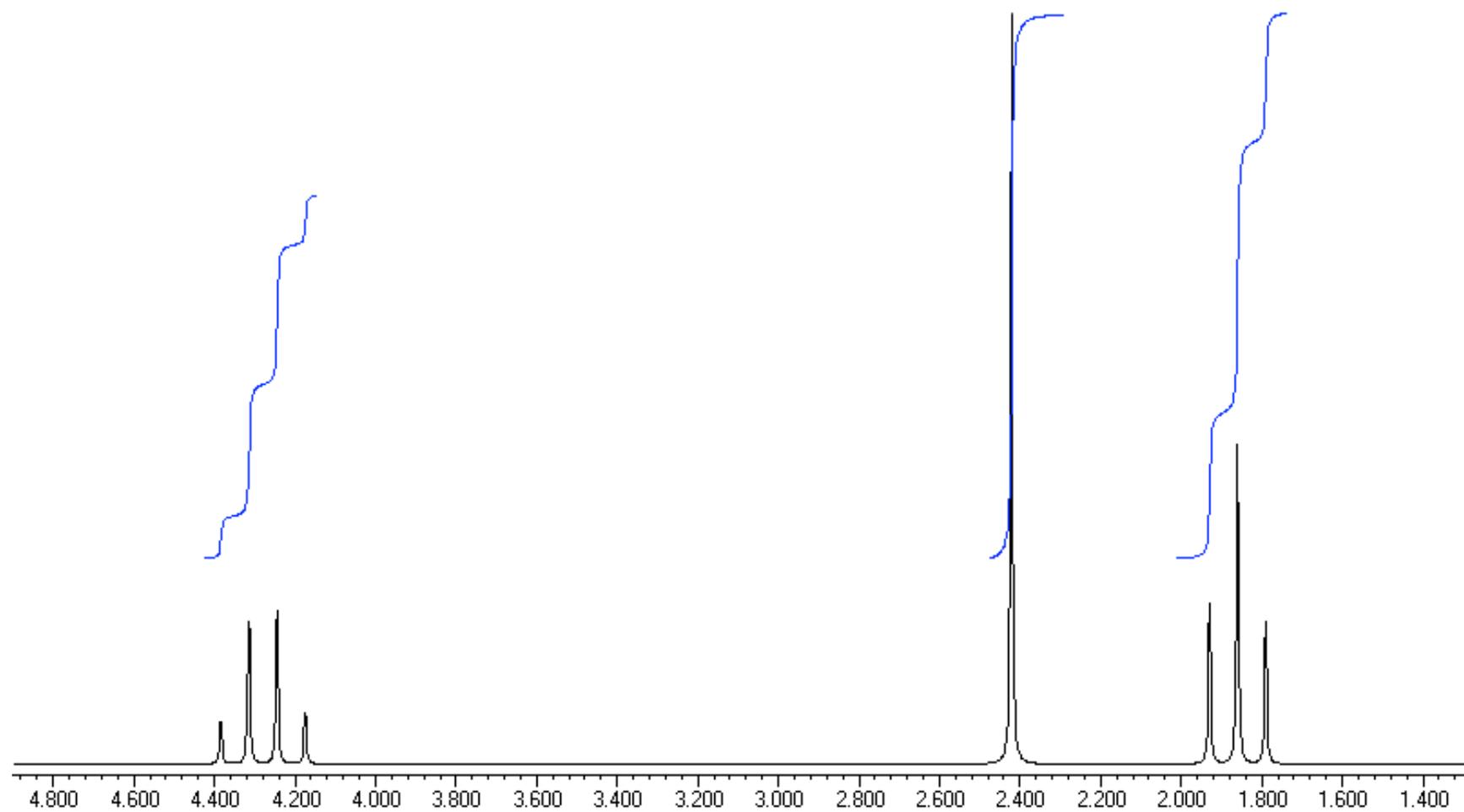
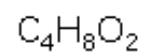
Intensité relative des raies :  
triangle de Pascal

1  
1 1  
1 2 1  
1 3 3 1  
1 4 6 4 1  
1 5 10 10 5 1  
...

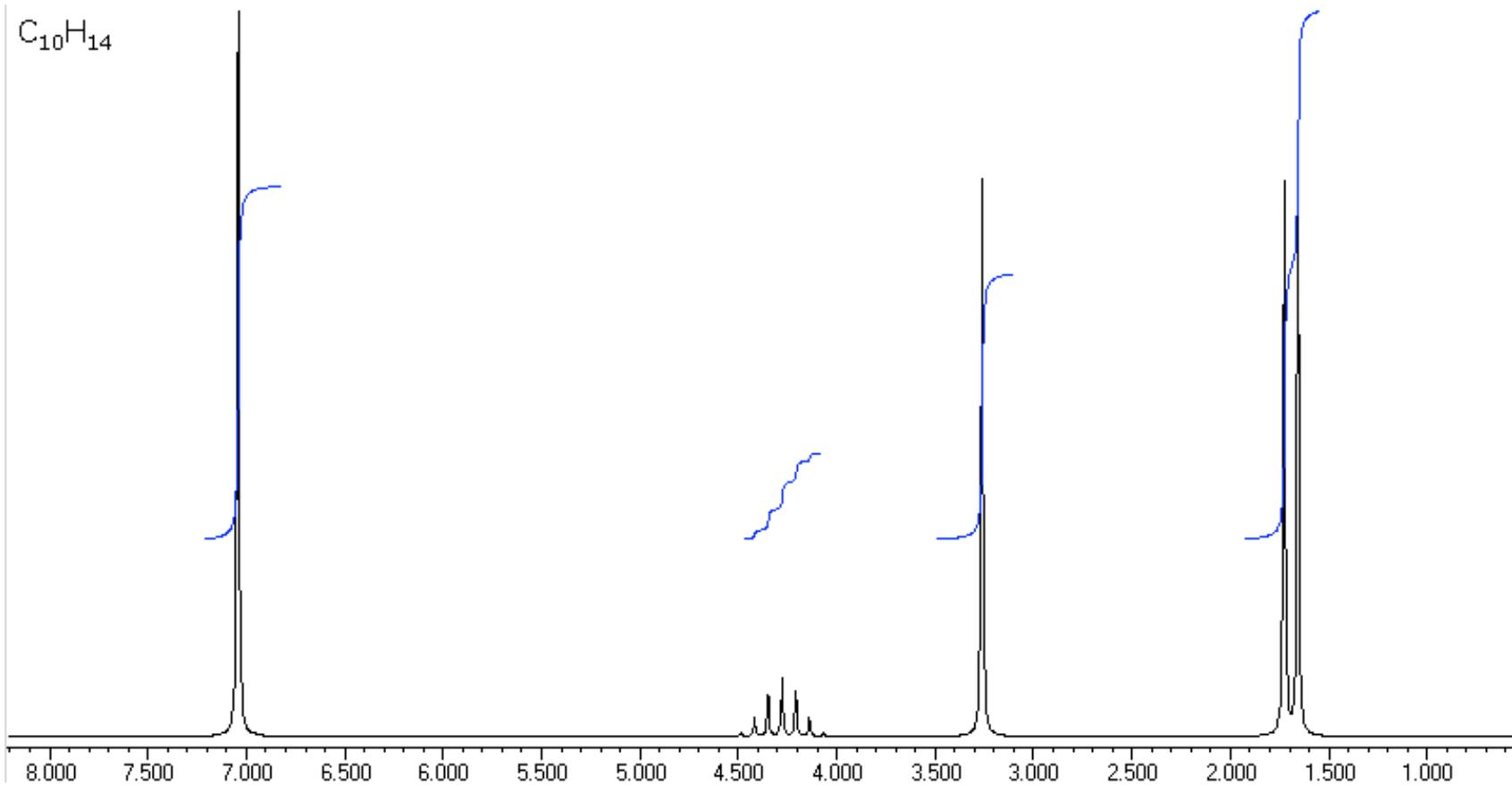


## IV. Interprétation de spectres

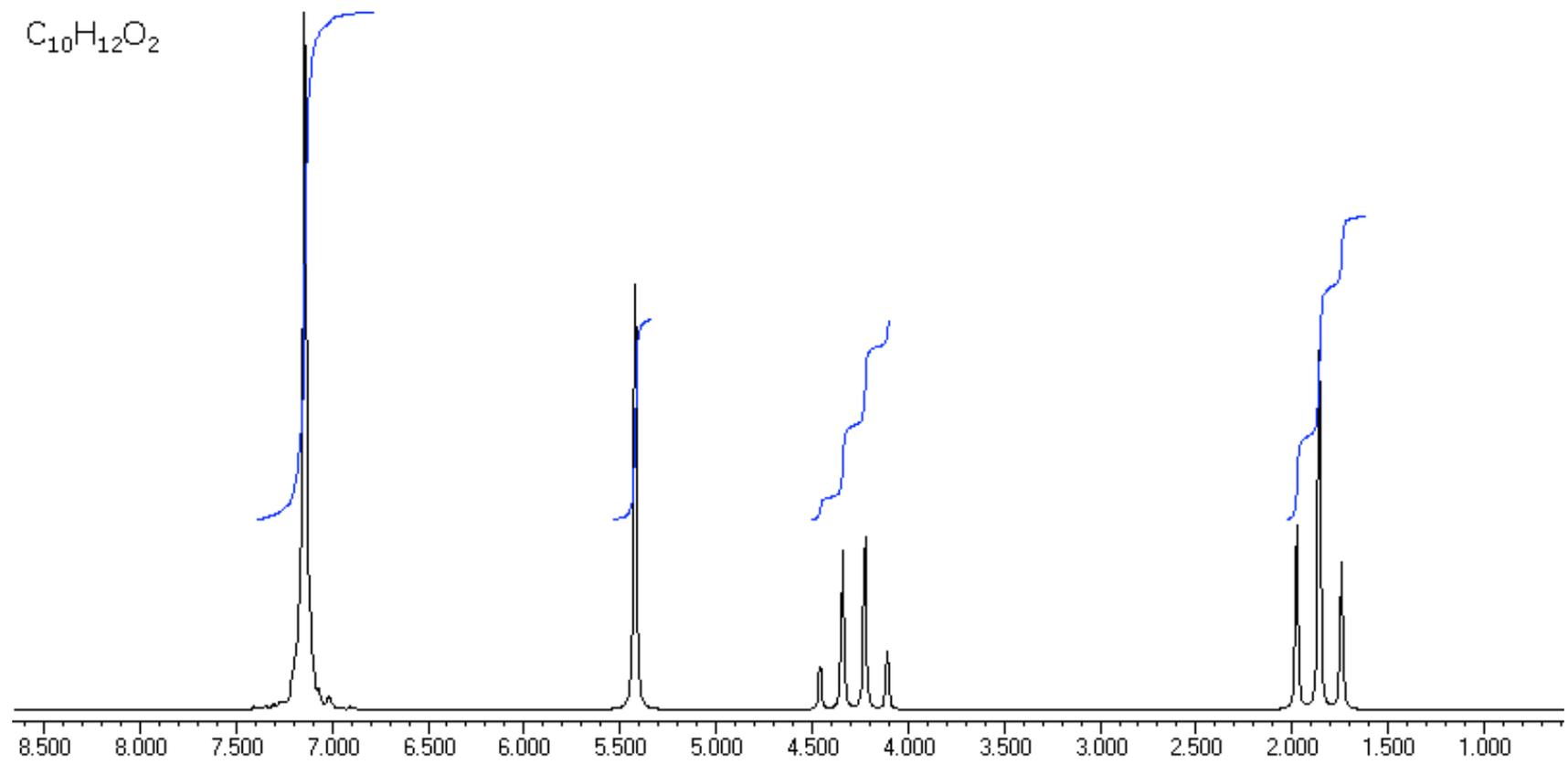
- autant de signaux que de groupes de noyaux équivalents
- **courbe d'intégration** : nombre de noyaux pour chaque signal
- **déplacement chimique** : reconnaître protons aliphatiques, aromatiques, éthyléniques, protons "échangeables" (OH, NH), H aldéhyde,...  
estimation possible grâce aux tables pour une analyse plus précise
- **multiplicité des signaux et valeurs des J** : groupes de noyaux voisins, "connectivité" entre protons (attention : si A est couplé avec B, alors B est couplé avec A et on doit retrouver J dans les deux signaux)



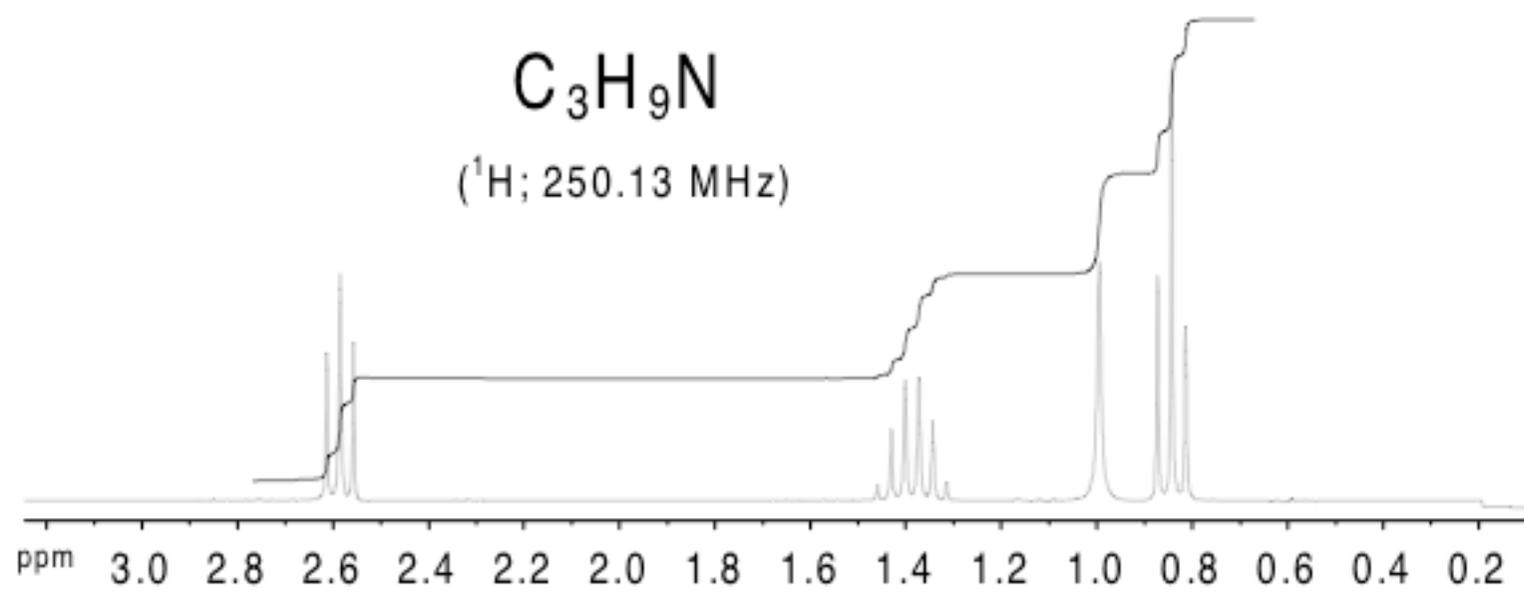
$C_{10}H_{14}$

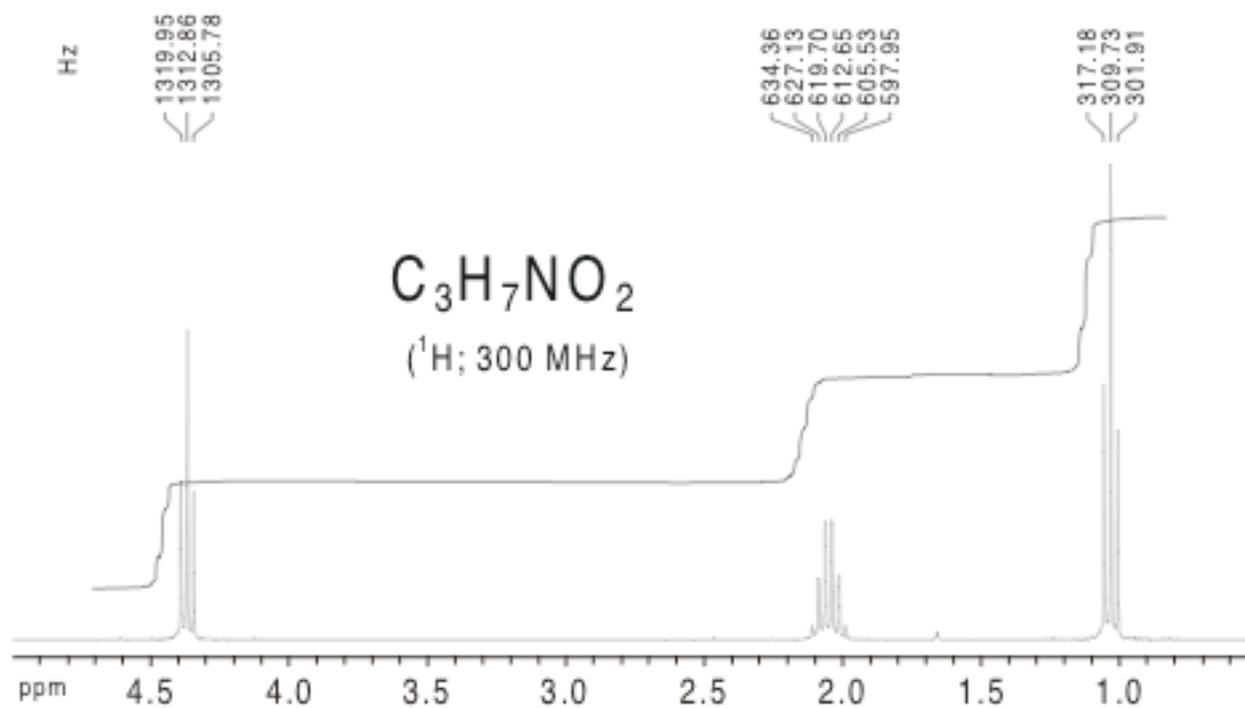


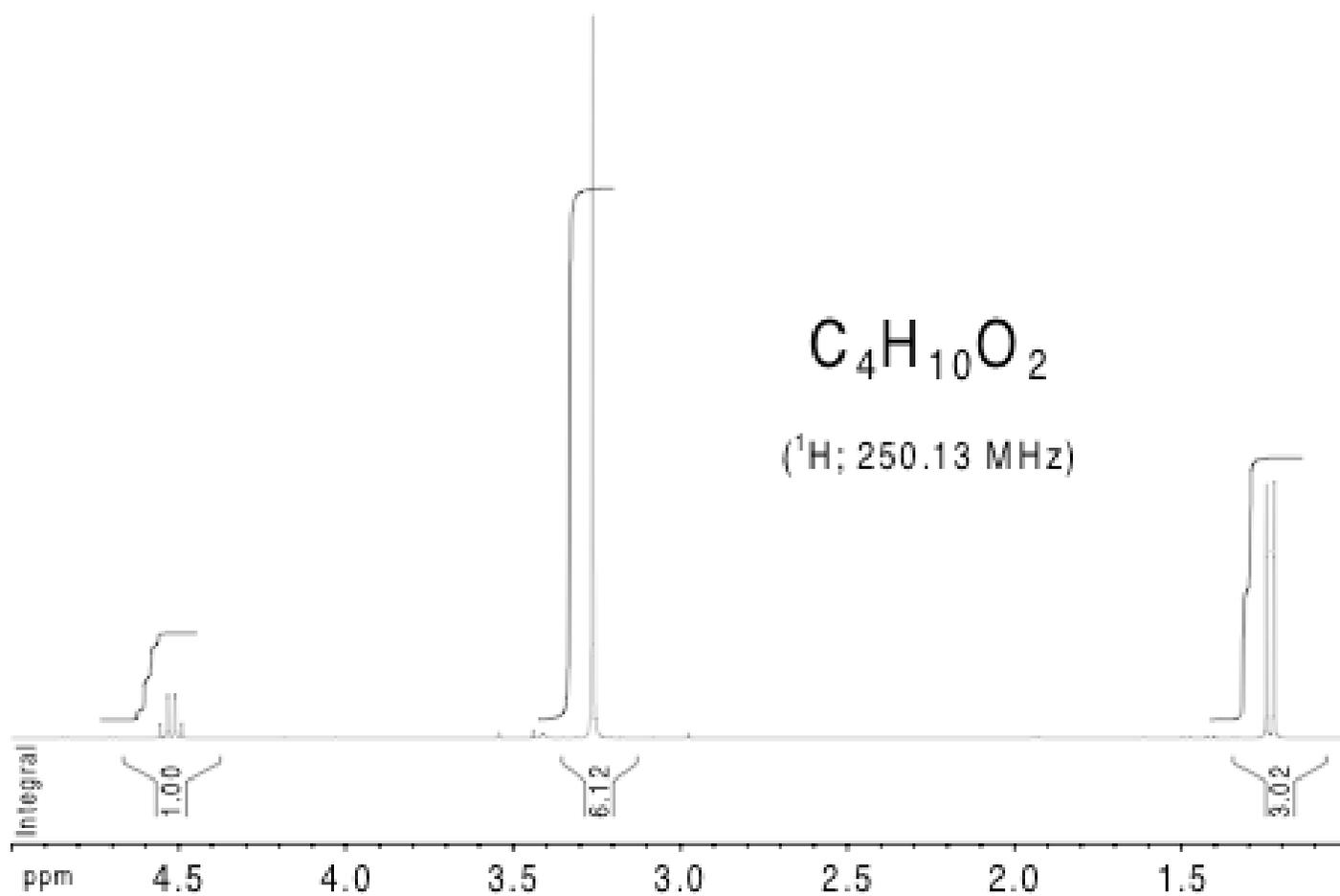
$C_{10}H_{12}O_2$



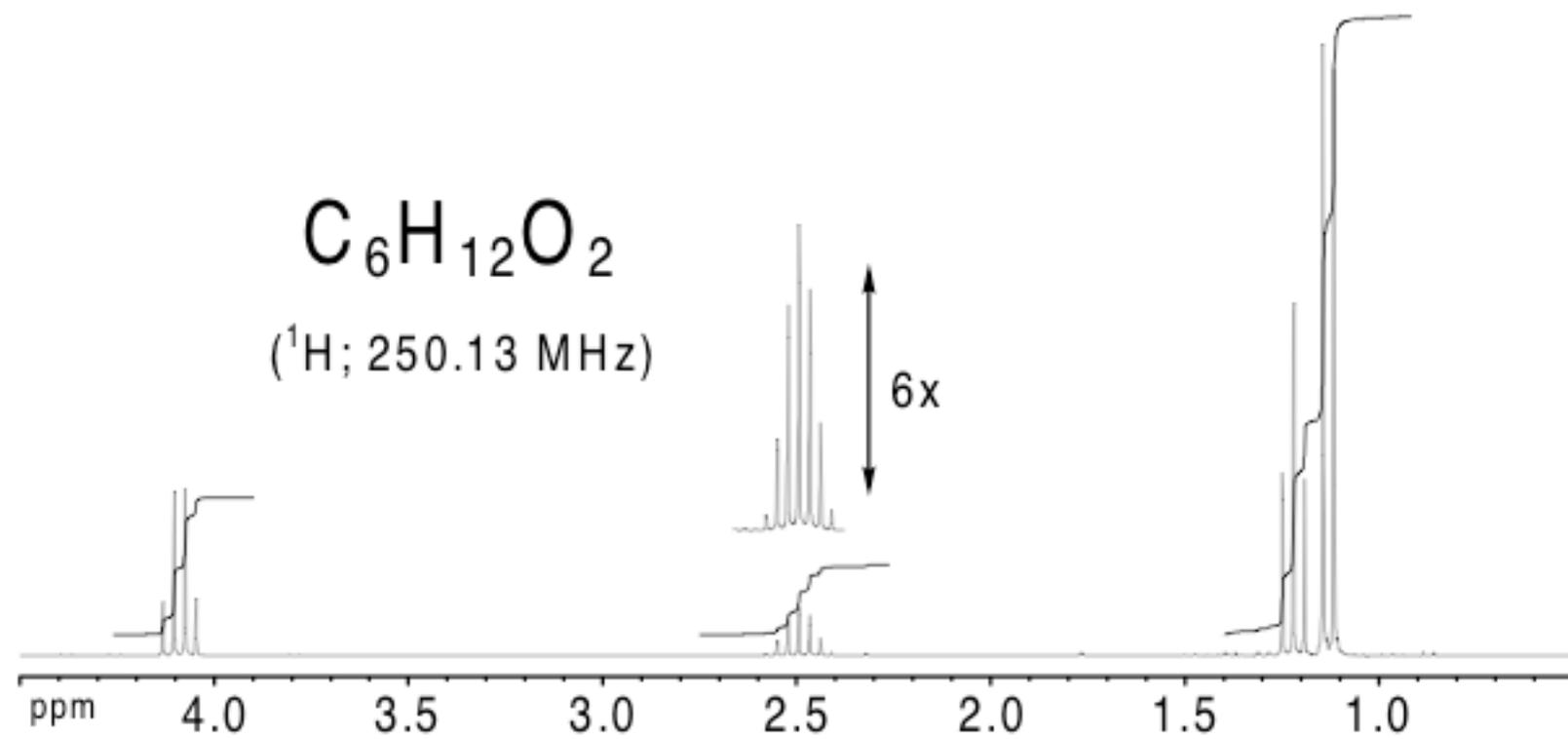
$C_3H_9N$   
( $^1H$ ; 250.13 MHz)

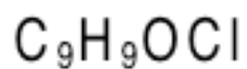




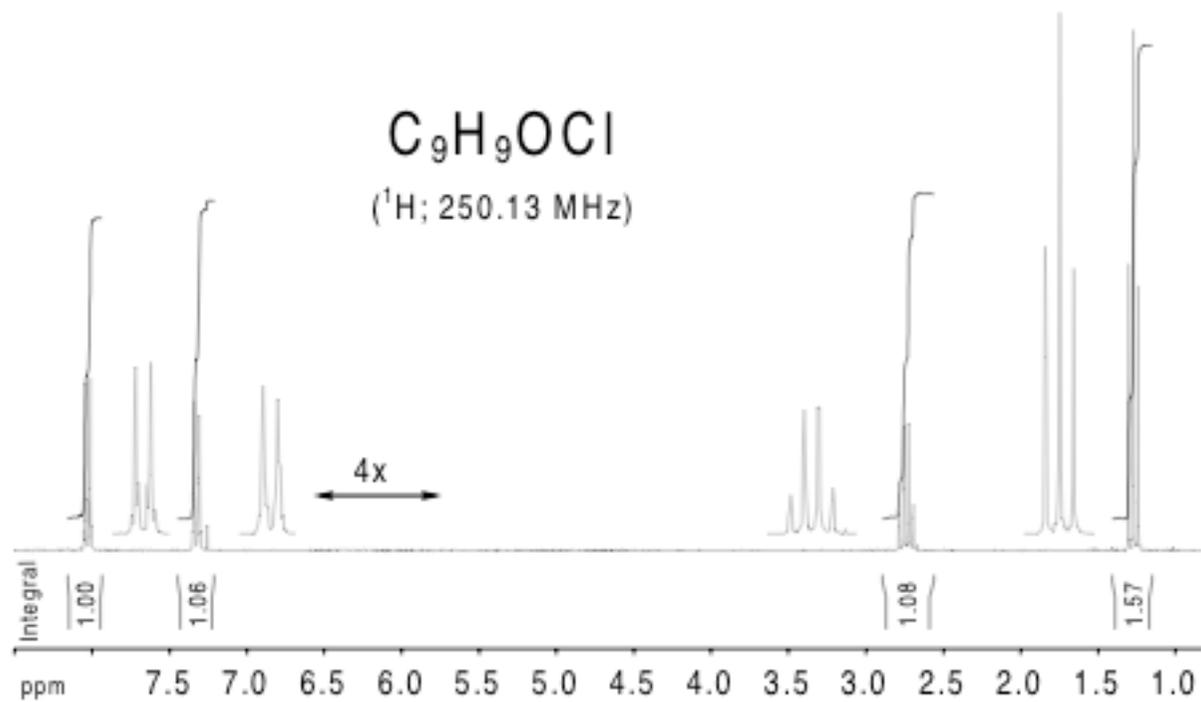


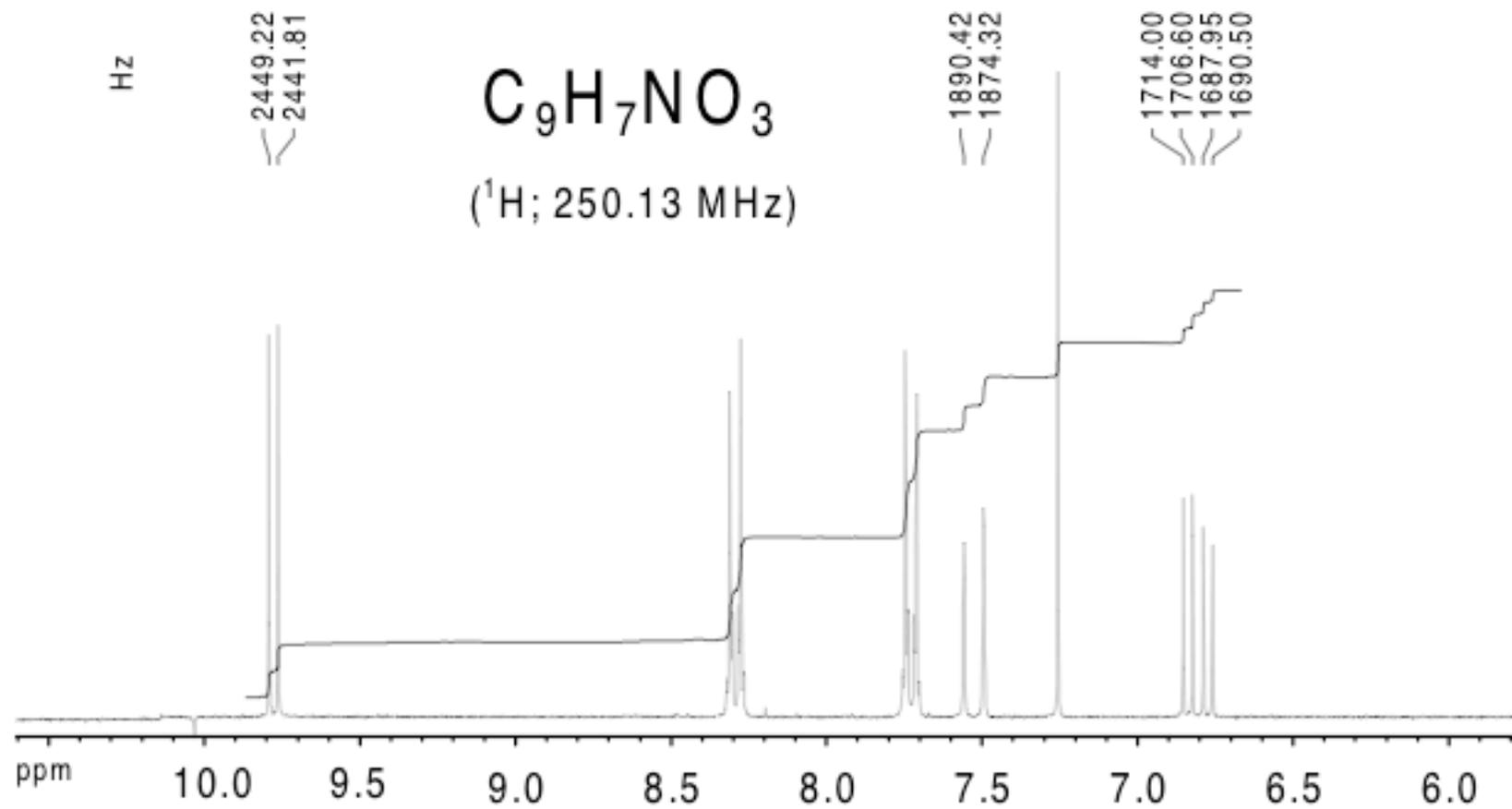
$C_6H_{12}O_2$   
( $^1H$ ; 250.13 MHz)





( $^1H$ ; 250.13 MHz)

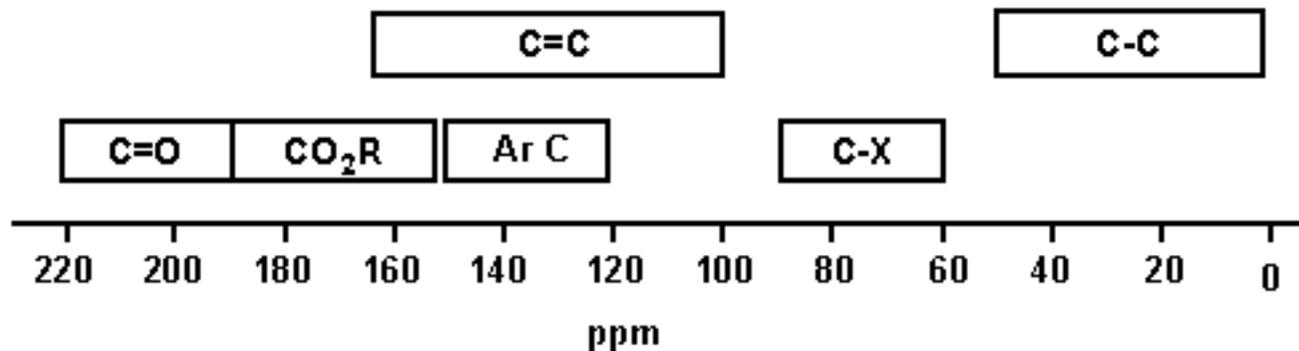




## V. Spectroscopie de RMN $^{13}\text{C}$

Noyau  $^{13}\text{C}$  :  $I = 1/2$  abondance naturelle = 1,1% et  $\gamma^{13}\text{C} = 6,728 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$   
→ RMN  $^{13}\text{C} \approx 6000 \text{ x moins sensible que RMN } ^1\text{H}$   $\gamma^1\text{H} = 26,752 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$

### V.1. Déplacement chimique en RMN $^{13}\text{C}$



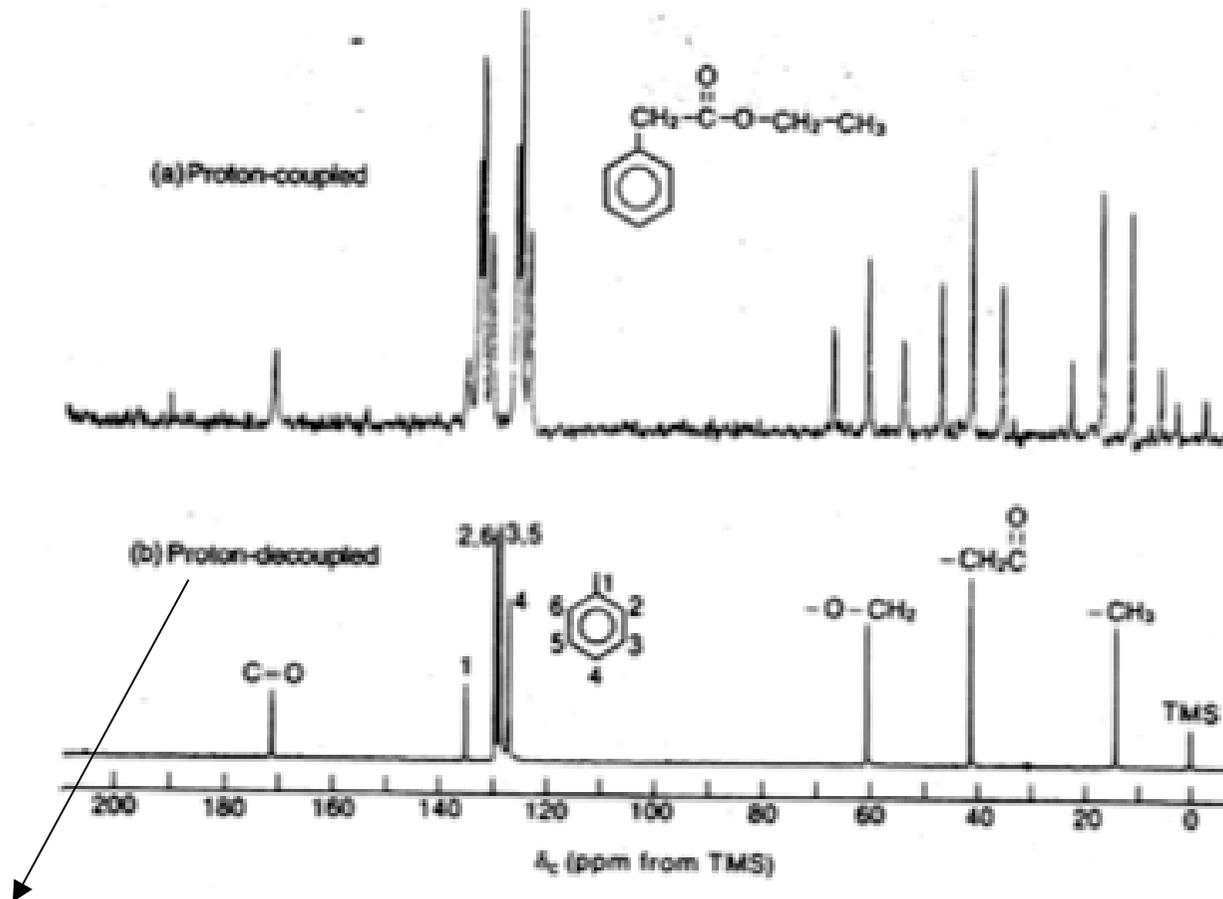
where X implies an electronegative heteroatom e.g. O

### V.2. Couplage spin-spin en RMN $^{13}\text{C}$

En RMN  $^1\text{H}$  : couplage  $^1\text{H} - ^1\text{H} \rightarrow$  couplage  $^{13}\text{C} - ^{13}\text{C}$  en RMN  $^{13}\text{C}$  ?

Non, probabilité de 2  $^{13}\text{C}$  voisins  $\approx 0,01\%$

couplage  $^{13}\text{C} - ^1\text{H} \rightarrow ^1J_{\text{C-H}} \approx 125 \text{ à } 250 \text{ Hz}$



découplage de spin (**découplage "large bande"**) : suppression des couplages  $^{13}\text{C} - ^1\text{H} \rightarrow$  simplification du spectre

<http://www.chemistry.ccsu.edu/glagovich/teaching/472/nmr/nmr.html>

