

RMN

Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

2019-2020

Présenté par D^R Harzallah .L

Laboratoire de chimie analytique

plan

I. Introduction

II. Théorie élémentaire

III. Principe de la Détermination des spectres en RMN

IV. Appareillage

V. Paramètres caractéristiques en RMN

VI. Interprétation d'un spectre RMN

Conclusion

Bibliographie

HISTORIQUE

- **ISIDOR ISAAC RABI** découvre le phénomène de RMN en **1938** et le mesure par une méthode de jets atomiques. (Prix Nobel de physique en **1944**).
- **FELIX BLOCH ET EDWARD MILLS PURCELL** ,de manière indépendante, réalisent en **1946** les premières mesures du magnétisme nucléaire par induction magnétique, méthode à la base des méthodes actuelles de détection RMN. (le prix Nobel de physique en **1952**).
- En **1950**; **W. PROCTOR ET W. DICKINSON** découvrent indépendamment le phénomène de déplacement chimique découverte fondamentale pour l'essor des applications de la RMN en chimie organique.
- En **1959**, **E.R. Andrew** démontre que la rotation d'un échantillon autour d'un axe particulier, l'angle magique, permet l'obtention de spectres résolus en RMN des solides (RMN MAS).

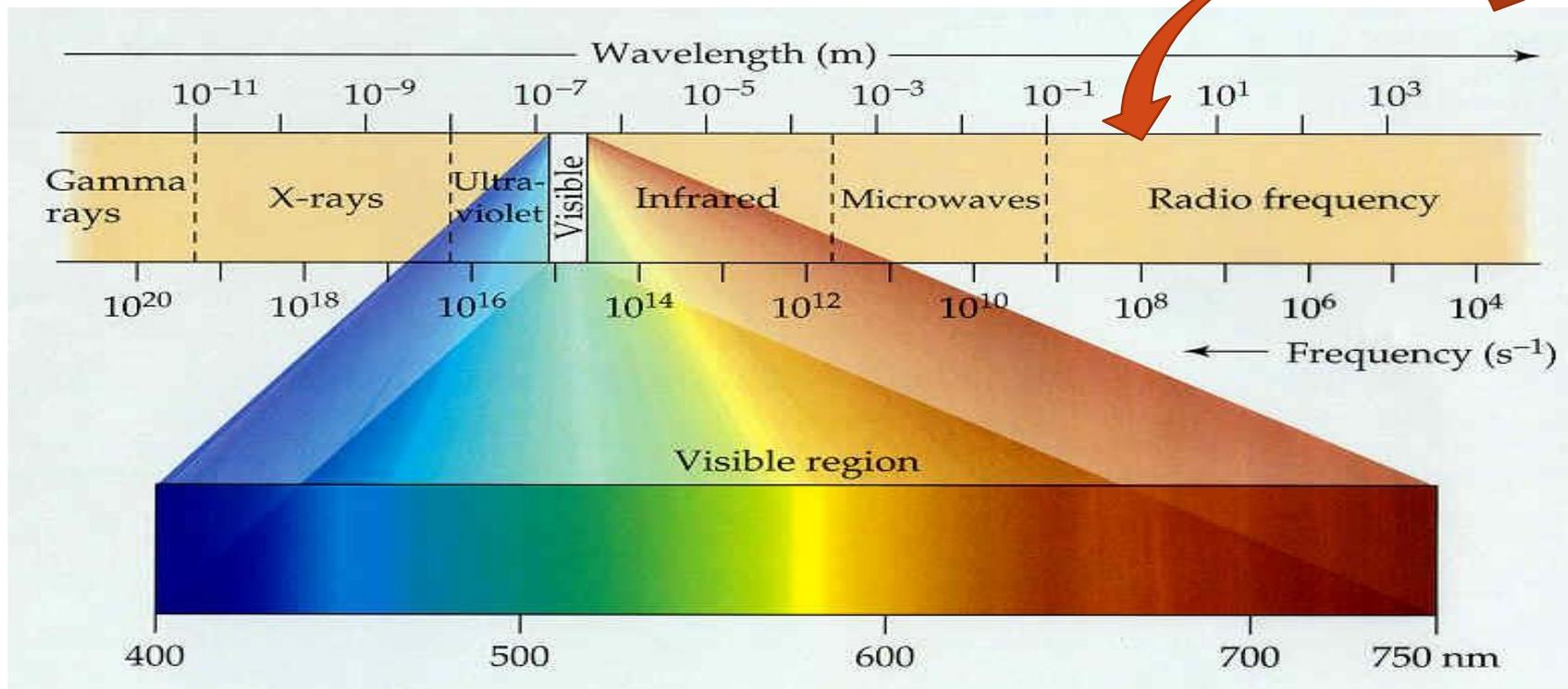
I. Introduction

la Résonance Magnétique Nucléaire, RMN, est l'une des méthodes spectroscopiques d'analyse de la matière basée sur l'absorption d'un rayonnement lumineux (gamme des fréquences radio) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort.

I. Introduction

La fréquence de la radiation est de l'ordre de centaine de MHz

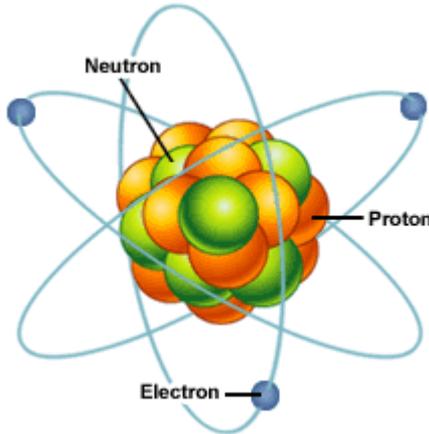
Domaine RMN



II.THEORIE ELEMENTAIRE

1.Notion de spin nucléaire

Rappel :Caractéristiques du noyau:



Atome= électrons + noyau

Protons + Neutrons



X: noyau atomique

A: masse atomique

Z: nombre de charge (protons)

A-Z : nombre de neutrons

Spin nucléaire :

Les protons et les neutrons se répartissent à l'intérieur du noyau en couches, où ils s'associent par paires, de telle sorte que les spins de deux protons (ou de deux neutrons) associés soient opposés

Le nombre quantique de spin « I » peut prendre plusieurs valeurs selon le nombre de masse et le nombre de charge

➤ Trois cas peuvent alors se produire :

1. Les noyaux ayant un nombre de masse et un nombre de charge pairs ne sont pas doués de spin. (**spin=0**)

Exemple: $^{12}_6\text{C}$, ^4_2He , $^{16}_8\text{O}$, $^{28}_{14}\text{Si}$, $^{32}_{16}\text{S}$

2. le spin des noyaux de nombre de masse pair et de nombre Atomique impair est **un nombre entier**.
C'est le cas de deutérium ^2_1H et de l'azote $^{14}_7\text{N}$

3. Les noyaux de nombre de masse impair ont un spin qui est multiple impaire de $\frac{1}{2}$ C'est le cas de:
 ^1_1H et $^{13}_6\text{C}$ dont le spin a une valeur de $\frac{1}{2}$, mais aussi de $^{11}_5\text{B}$ de spin $\frac{3}{2}$ et de $^{17}_8\text{O}$ de spin $\frac{5}{2}$.

Seuls les noyaux de spin non nul sont actifs en RMN

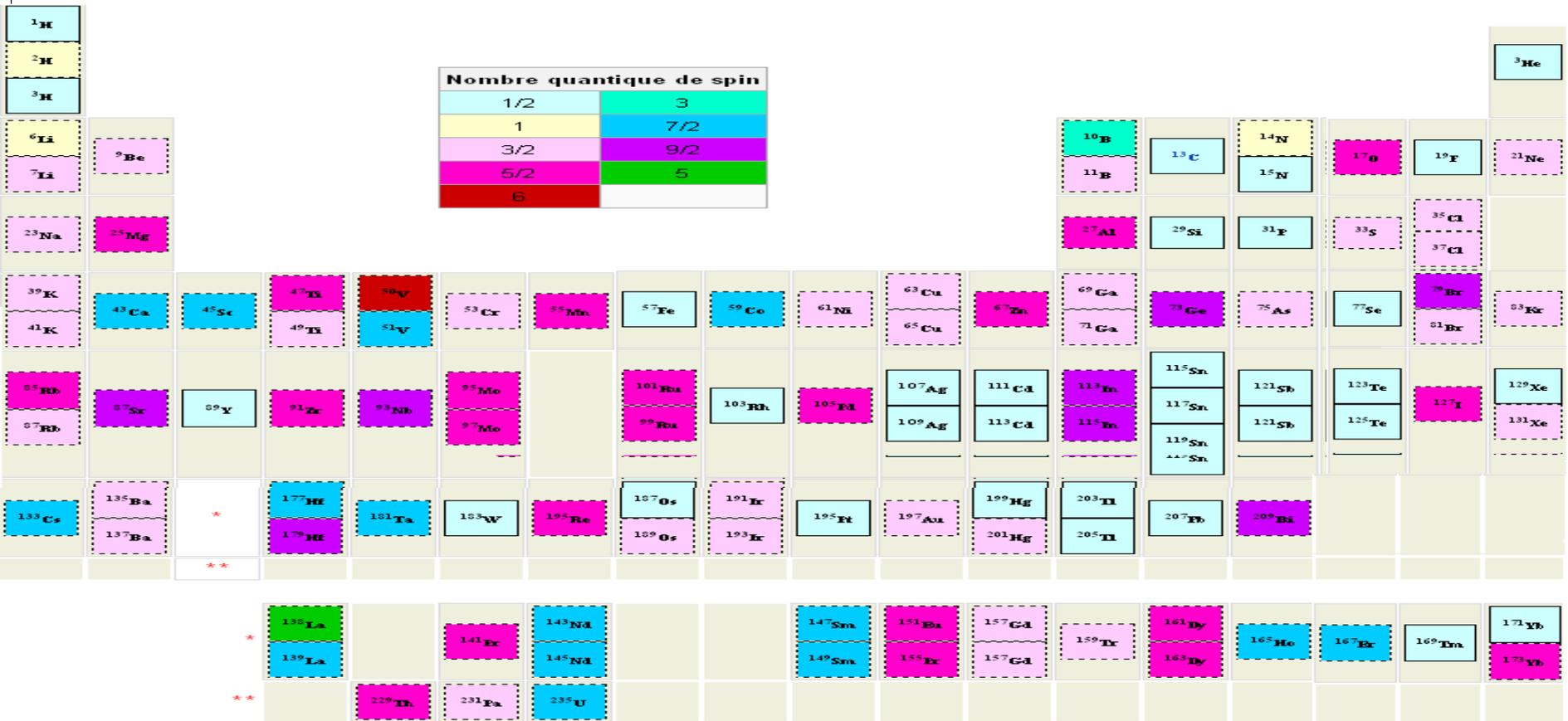


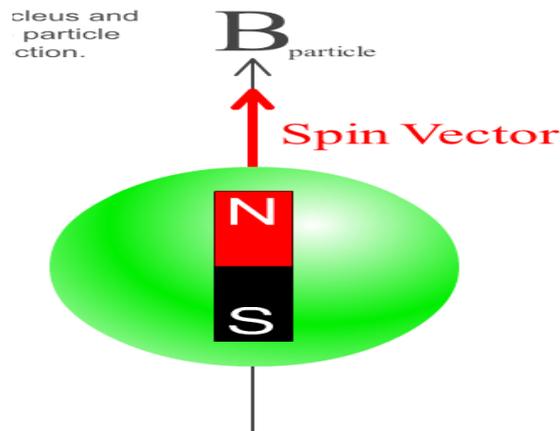
Tableau périodique montrant les différents isotopes naturels de spin **non nul** et donc potentiellement actifs en RMN.

2. Propriétés cinétiques et magnétiques dues au spin

Le spin est associé à un **moment cinétique** \vec{I} qui résulte de la rotation du noyau sur lui-même.

le noyau de **spin non nul**, en tournant autour d'un axe, va créer un **champ magnétique**

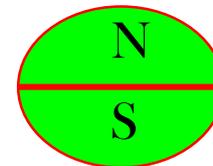
➤ On dit qu'il est doué **d'un moment magnétique « μ »** colinéaire avec le moment cinétique



Les moments cinétique et magnétique sont vecteurs colinéaires liés entre eux par le rapport gyromagnétique de spin nucléaire

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

Le noyau se comporte comme un micro ou un nano **aimant**

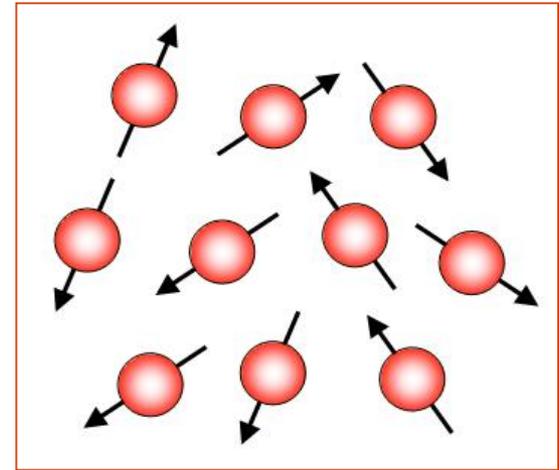


3.Comportement d'une particule douée de spin dans un champ magnétique :Théorie de BLOCH

En l'absence de champ magnétique:

les spins ont une orientation aléatoire qui varie en permanence.

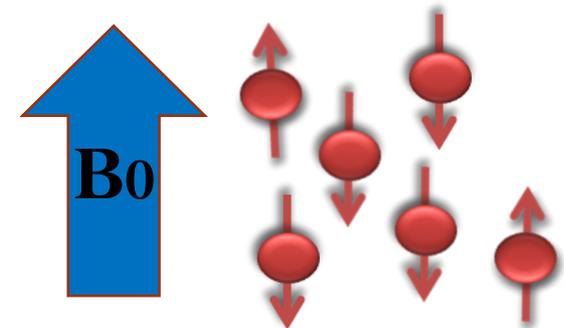
D'un point de vue énergétique les noyaux forment une population qui est dans un état dit *dégénéré*.



Application d'un champ magnétique intense (H_0 / B_0):

En présence d'un champ magnétique B_0 : **deux orientations** possibles:

- **Parallèle** au champ
- **Antiparallèle** au champ



On dit qu'il ya levée de la dégénérescence

Application d'un champ magnétique intense (H_0):

On remarque qu'il y a apparition de deux population avec chacune des spins opposés



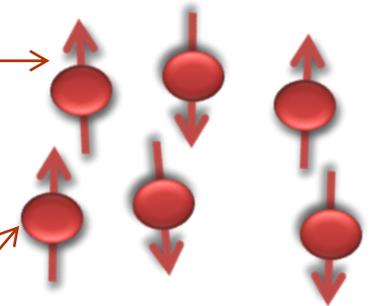
L'énergie potentielle est modifiée par couplage et sa valeur devient:

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

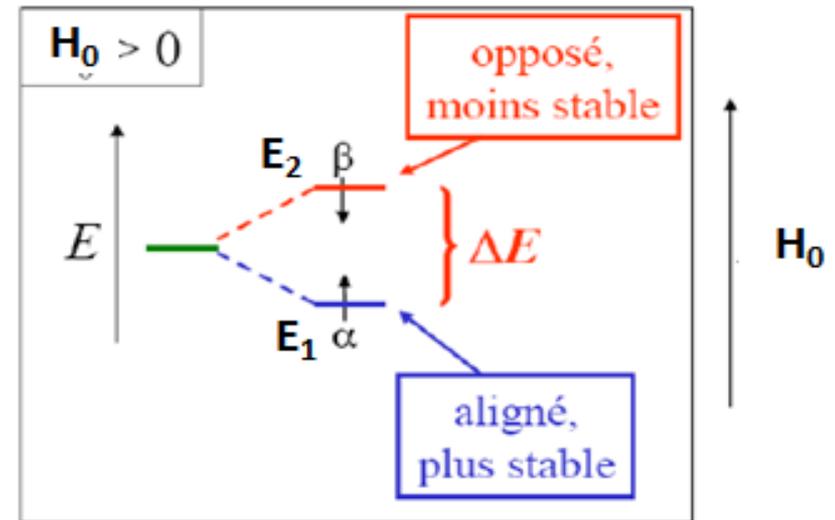
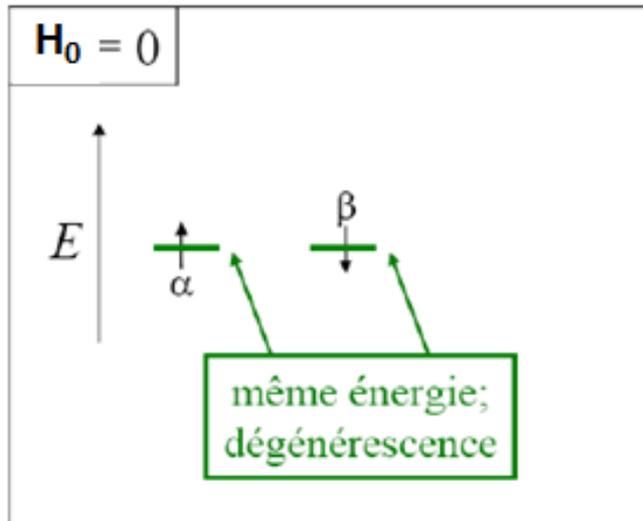
Cette énergie, par projection et pour un proton, se décompose en deux énergies:

$$E_\beta = +\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$E_\alpha = -\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0$$



Comportement d'une particule douée de spin dans un champ magnétique :Théorie de BLOCH

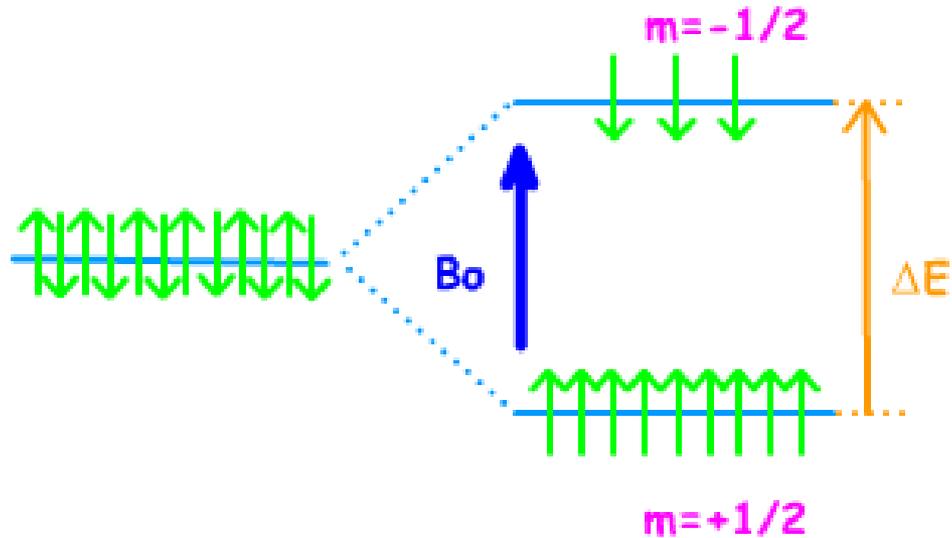


L'écart entre les deux niveaux d'énergie est proportionnel au champ B_0

$$E_1(\text{ou } E_\alpha) = -\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0 \quad \text{et} \quad E_2(\text{ou } E_\beta) = +\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

Occupation des niveaux d'énergie



Statistiquement selon l'équation de Boltzmann, le niveau d'énergie le plus bas (le plus stable) est davantage peuplé

Exemple: pour ^1H , on trouve $R = 0,999964$ si :

$$T = 300 \text{ K}$$

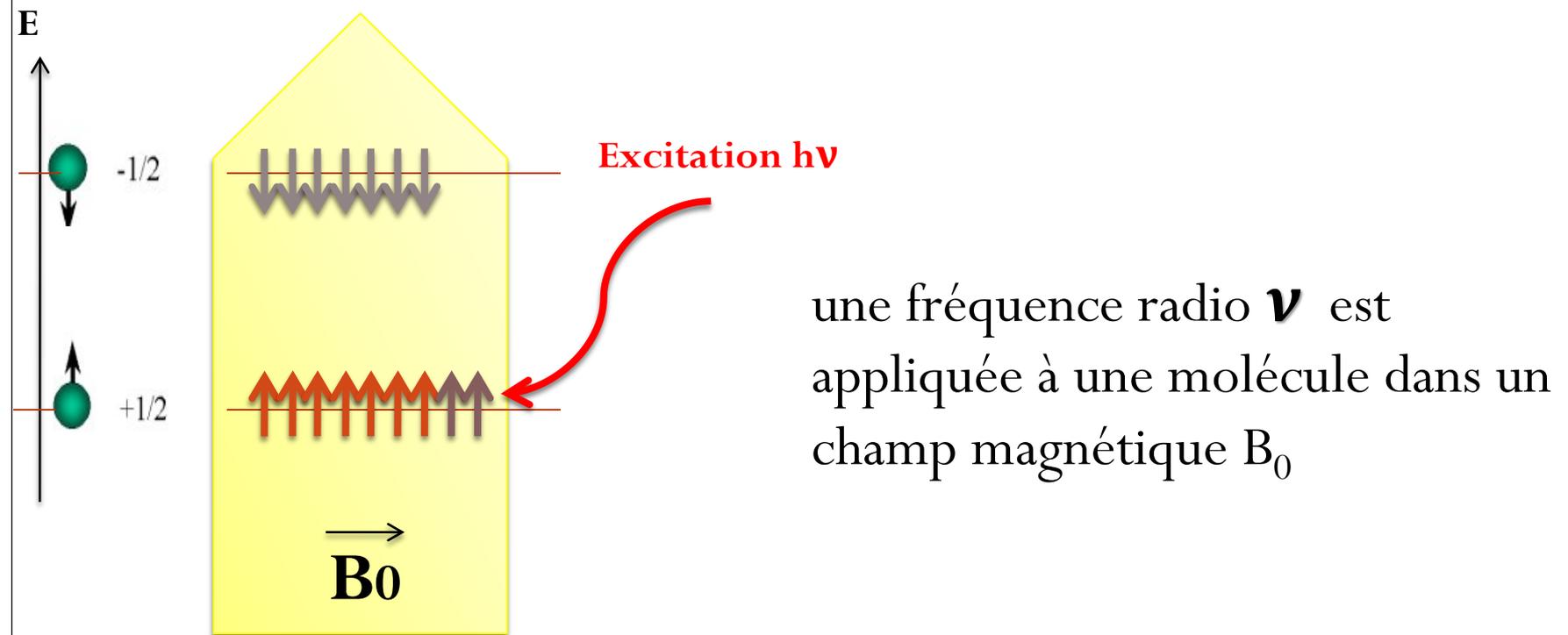
$$H_0 = 5,3 \text{ T}$$

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{at}^{-1}.$$

$$R = \frac{N_2}{N_1} = \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} \right]$$

III. Principe de la détermination des spectres en RMN

-1-LA POLARISATION



-2-LA RESONANCE

L'absorption du quantum d'énergie $h \nu = \Delta E$, fourni par un champ électromagnétique \mathbf{B}_0 de radiofréquence ν , fait passer le noyau de l'état fondamental (parallèle) α à l'état excité β (antiparallèle);

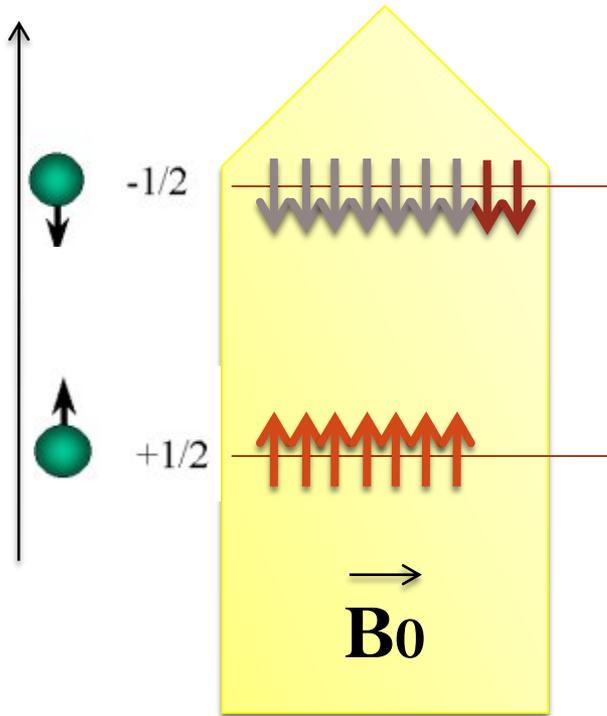
ce noyau est dit en résonance

La résonance est obtenue pour la radiofréquence ν

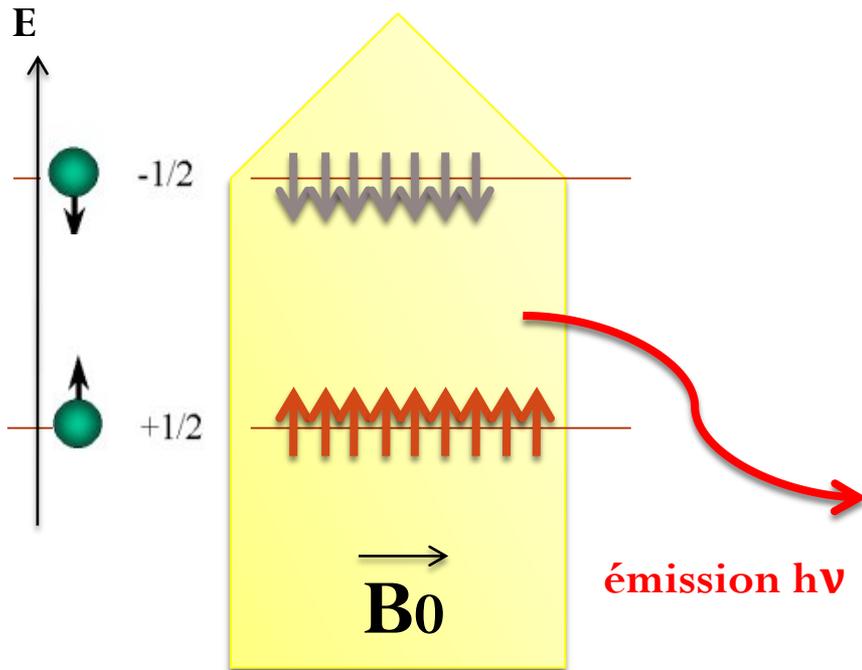
$$h \nu = \Delta E = \gamma \cdot h / 2\pi \cdot B_0$$

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

Relation de Larmor



-3-LA RELAXATION



Après absorption d'énergie, les noyaux excités tendent à retrouver la distribution d'équilibre de Boltzmann, par relaxation

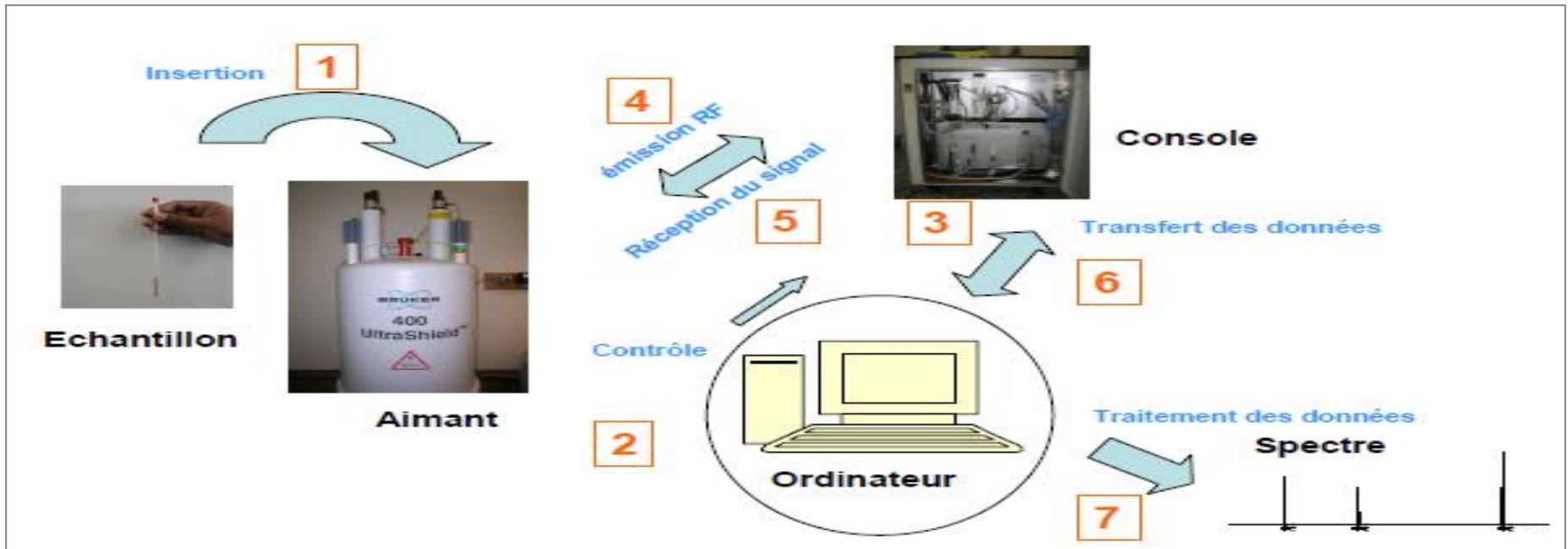
Lorsque l'excitation cesse, le retour à l'équilibre se fait avec rétablissement de la répartition initiale de la population des deux états de spin.

IV.Appareillage



- Un aimant
- Porte-échantillon
- Un émetteur et un récepteur de RF
- Enregistreur et intégrateur

Mise en œuvre expérimentale: comment ça marche?



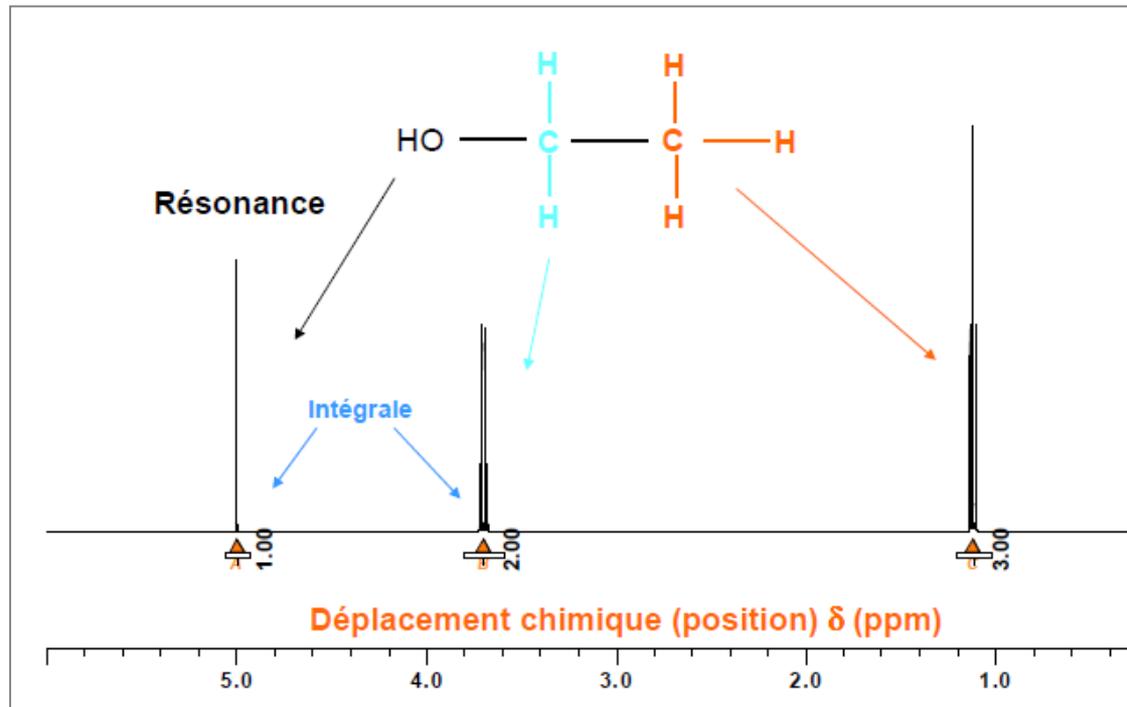
-L' Echantillon placé dans un champ magnétique uniforme et constant B_0 de fréquence ν

-Lorsque $\nu = \nu_0$ (fréquence propre), il y a transition (résonance).

-Lors du retour à l'équilibre, le basculement des moments magnétiques de spin induit un courant électrique, enregistré, puis amplifié.

V. Paramètres caractéristiques en RMN (cas du proton)

Comment se présente un spectre RMN?



Un spectre RMN se **présente sous forme de massifs**, les massifs sont constitués **d'un ou plusieurs pics** ou « bâtonnets » appelés résonances, plus ou moins réguliers, inégalement espacés.

- Ce spectre RMN montre les signaux des noyaux des atomes d'hydrogène de l'éthanol.
- Il s'agit d'un spectre RMN ^1H (symbole de l'hydrogène) de l'éthanol, ou spectre proton

Un spectre RMN présente différents pics : tous les protons n'ont pas la même fréquence de résonance. Pourquoi?



Chaque proton a un environnement chimique différent

a) Constante d'écran

Au sein d'une molécule, l'environnement électronique de chaque noyau crée un rempart qui le protège de l'effet du champs extérieur \mathbf{H}_0 .

La circulation des électrons de liaisons crée un très faible champs induit \mathbf{h} qui s'oppose au passage De H_0 à travers la molécule.

Ce champ est proportionnel au champ extérieur H_0 , et de sens opposé.

Le champ local (effectif) devient donc:

$$\mathbf{H}_{\text{effectif}} = \mathbf{H}_0 - \mathbf{h} = \mathbf{H}_0 - \sigma\mathbf{H}_0 = (1 - \sigma)\mathbf{H}_0$$

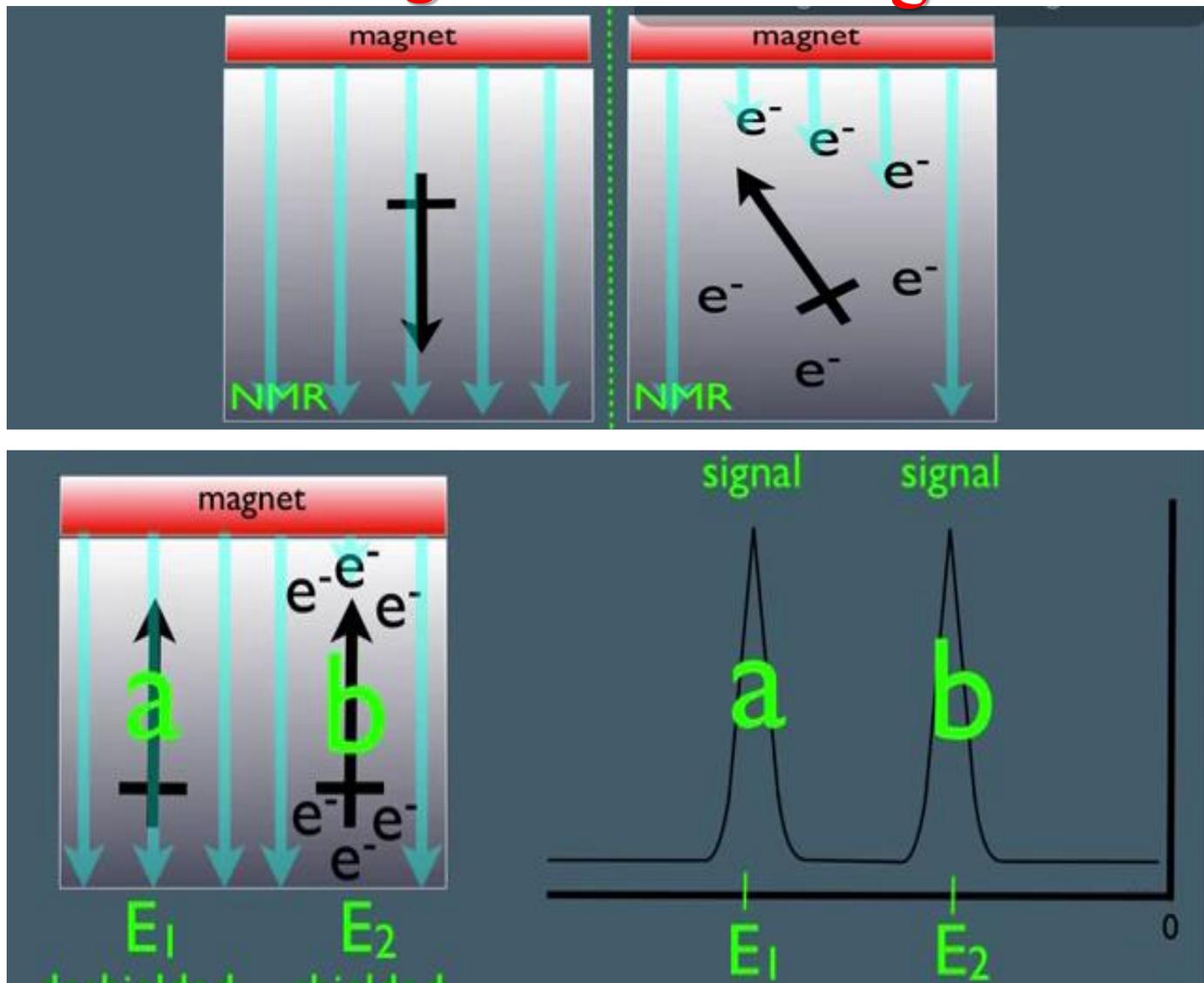
σ : constante d'écran (valeur très faible, de l'ordre de 10^{-6}).

C'est l'effet écran magnétique appelé blindage.

b) Blindage:

Deblindage

blindage



c) Conséquence du blindage

Cet effet de **blindage** conduit à un décalage de la fréquence de résonance. C'est pourquoi, on repère les déplacements chimiques dans une échelle relative par rapport à une référence. (^1H → tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ noté TMS)

Le déplacement chimique noté δ_i exprimé en partie par million

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

ν_i : fréquence de résonance du noyau i

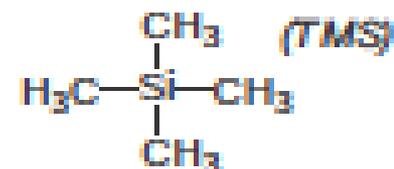
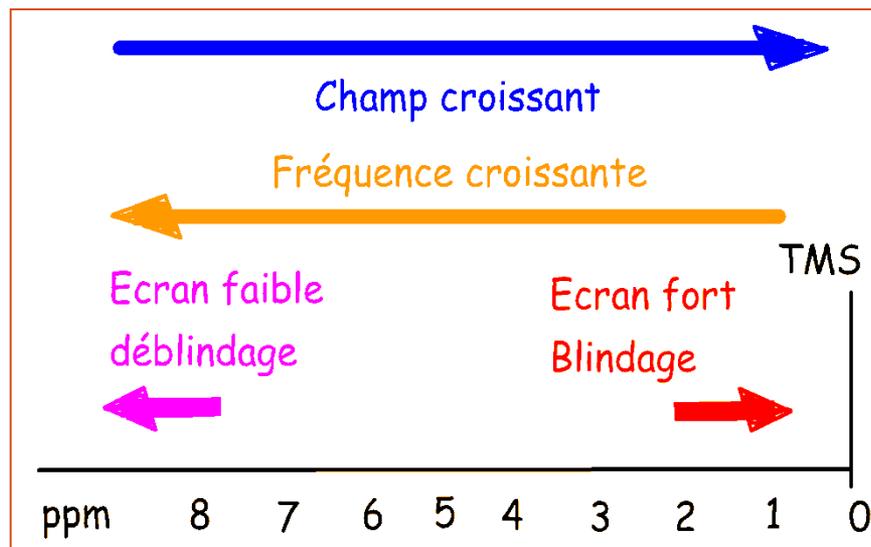
ν_{ref} : fréquence de résonance de la référence (TMS)

ν_0 : fréquence de l'appareil .

δ est caractéristique de l'environnement du proton.

→ Les noyaux de même environnement sont dits magnétiquement équivalents (même δ)

Si un signal sort à un champ voisin de celui de la référence (TMS) on dit qu'il sort à champ fort: le noyau est **blindé**



$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{V_i - V_{\text{ref}}}{V_0} \cdot 10^6$$

Si un signal sort à un déplacement chimique élevé, on dit qu'il sort à un champ faible: le noyau est **déblindé**

D) Déplacement chimique:

Intérêt:

Les déplacements chimiques donnent des indications sur l'environnement chimique du groupe auquel appartient le proton considéré → identifier les groupes de protons à partir de la valeur de δ .

Des tables donnent les plages de ces déplacements en fonction de divers environnements.

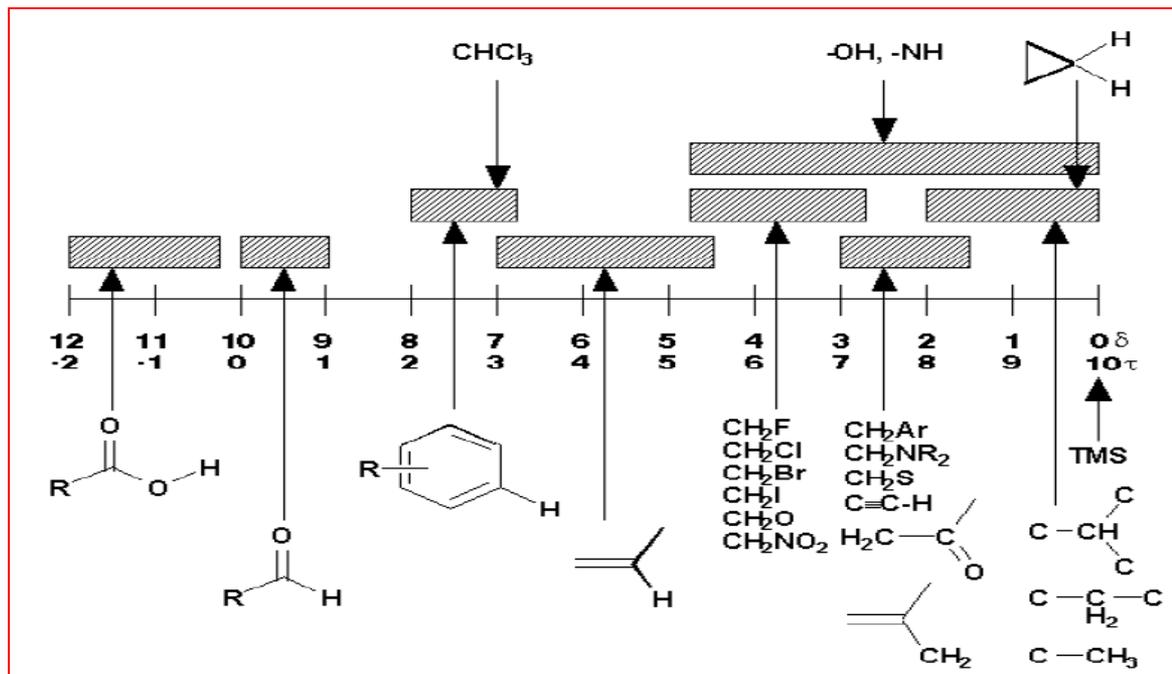


Table simplifiée d'attributions en RMN ^1H

E- La Courbe d'intégration

Comment prévoir le nombre de signaux sur un spectre?

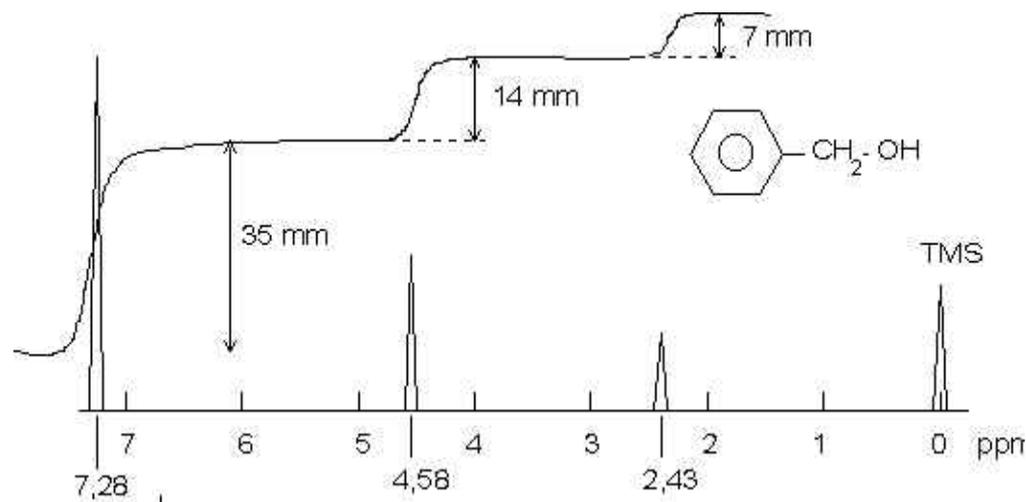


Autant de signaux que de protons ayant un environnement chimique différent : **protons** « équivalents », ou « isochrones »

L'absorption pour un signal est proportionnelle au nombre de noyaux entrant en résonance à la fréquence de ce signal.

**Courbe d'intégration =
courbe en palier**

**La hauteur du palier est
proportionnelle au nombre
de protons du signal**



Détermination du nombre n de H concernés par un signal

$$n = (h * N) / H$$

H : hauteur totale de la courbe d'intégration (ici : $35 + 14 + 7 = 56$ mm)

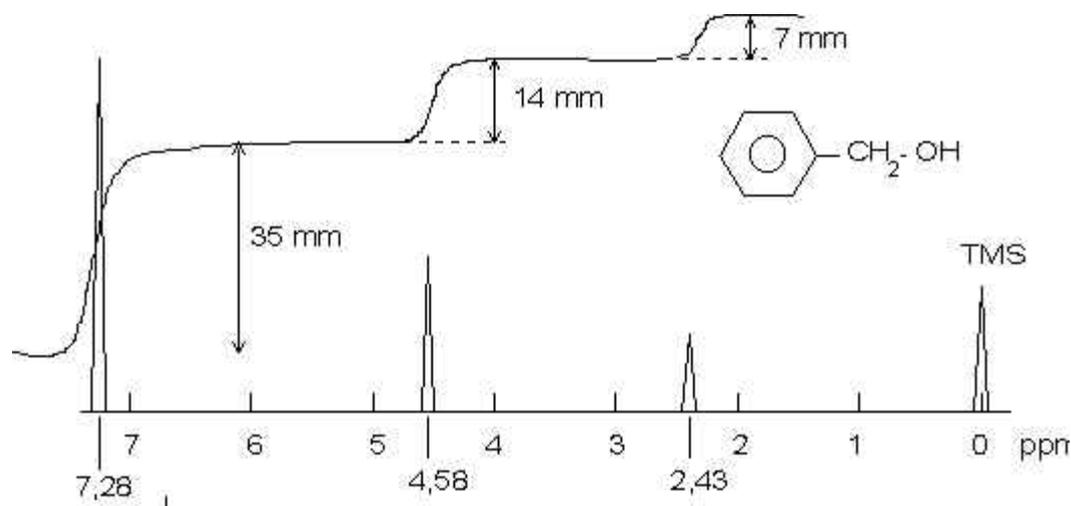
h : hauteur du palier étudié (par exemple: 35 mm)

N : le nombre de protons total de la molécule (ici : 8)

Le pic à 7,28 ppm correspond à : $35 * 8 / 56 = 5$ protons (ce sont les 5 H aromatiques)

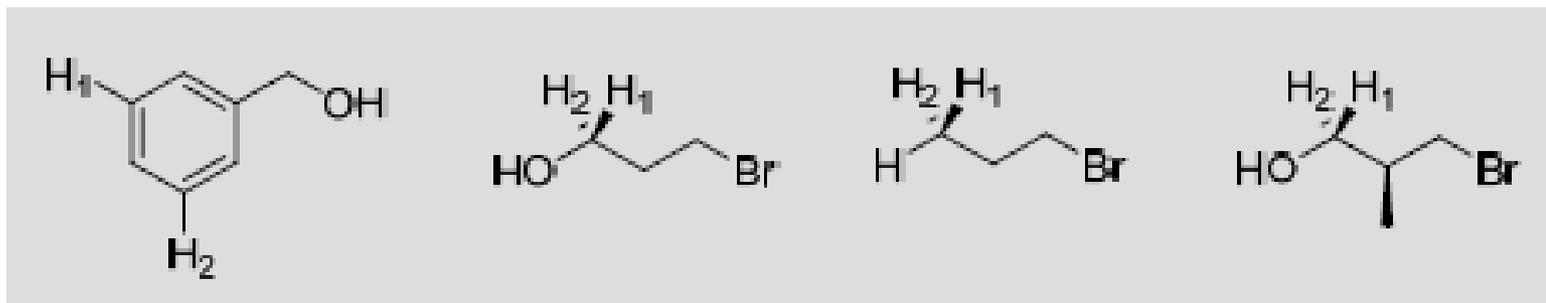
Le pic à 4,58 ppm correspond à : $14 * 8 / 56 = 2$ protons (protons du CH_2)

Le pic à 2,43 ppm correspond à : $7 * 8 / 56 = 1$ proton (proton de OH)



Notion de protons équivalents

Des protons équivalents sont **échangeables par des opérations de symétrie** (plan de symétrie, axe de rotation...)



Astuce:

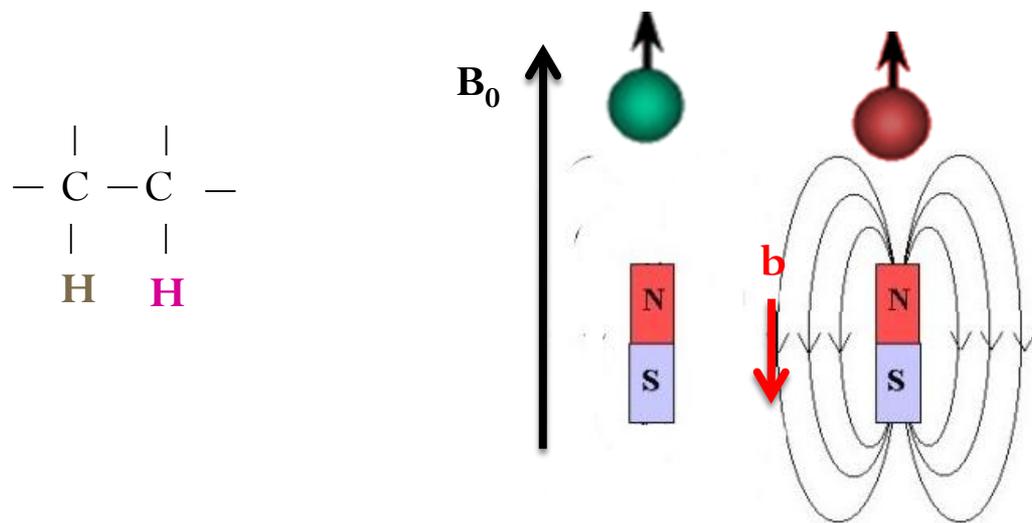
- Visualiser H₁ et H₂ comme étant deux éléments différents
- Représenter la molécule obtenue en inversant H₁ et H₂.
- Comparer les deux molécules obtenues
- Si elles sont diastéréoisomères, les deux protons ne sont pas équivalents. Sinon oui.

Couplage spin-spin

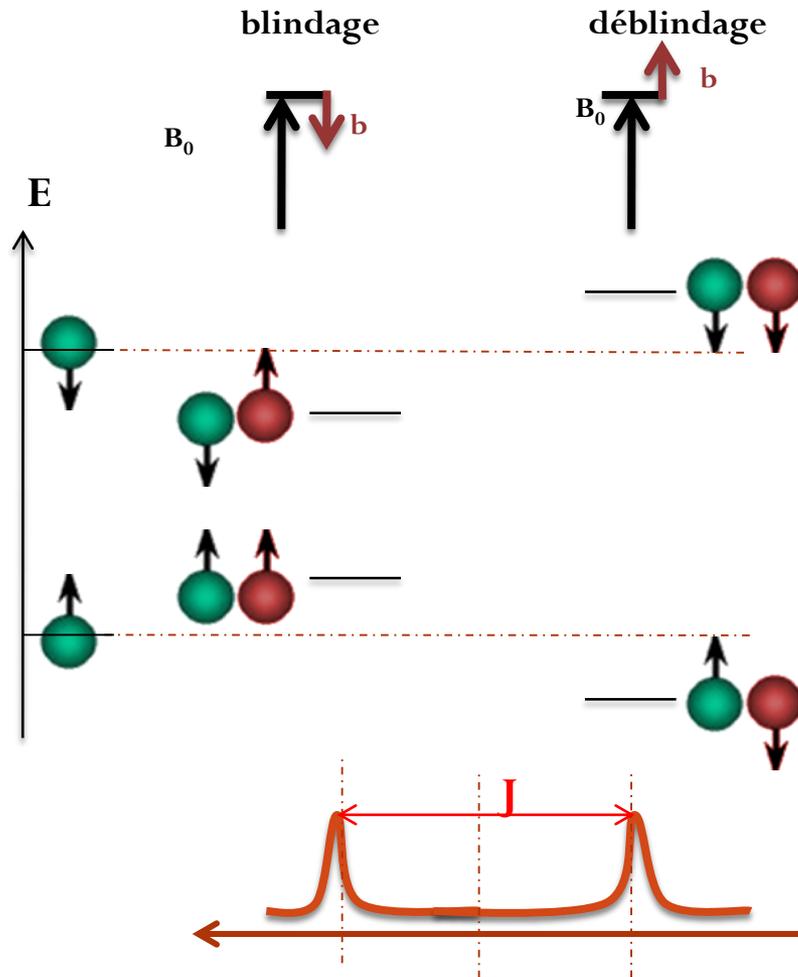
Responsable du **motif des signaux = multiplicité** : singulet, doublet, triplet...

Origine: **interaction avec le spin des noyaux voisins**

Exemple: interaction de deux protons H_a et H_b



Couplage spin-spin



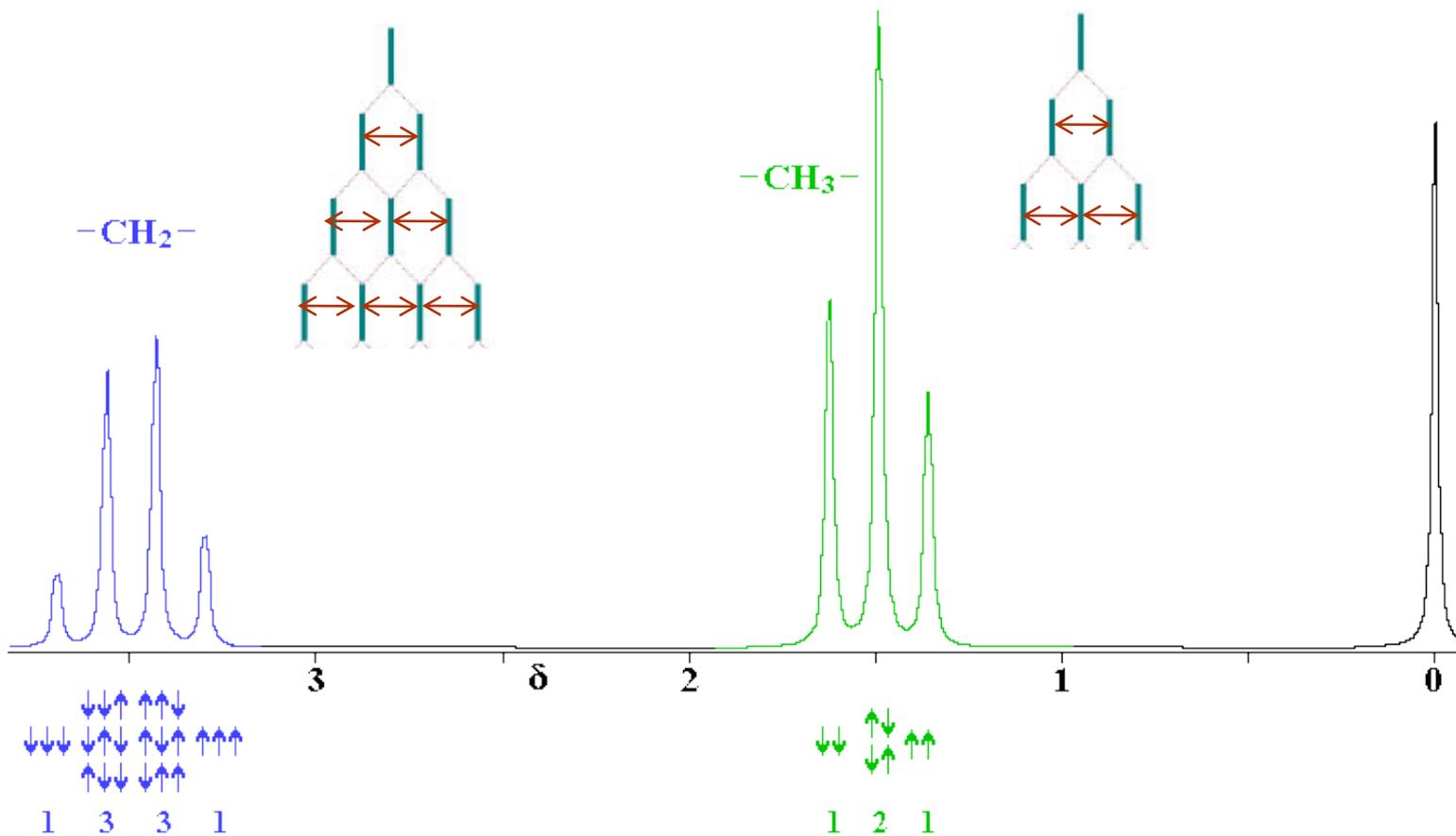
Du fait de l'interaction avec H_b , H_a présente deux fréquences de résonance : doublet

J = constante de couplage
(indépendante de B_0)

Ordre de grandeur: quelques Hz.

Couplage spin-spin

Exemple: cas du groupement $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$



Couplage spin-spin

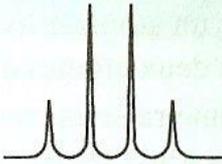
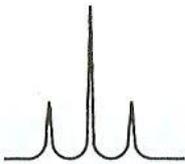
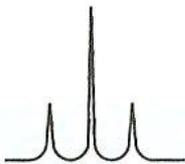
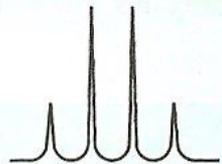
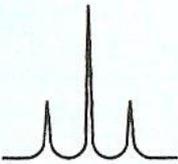
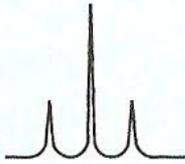
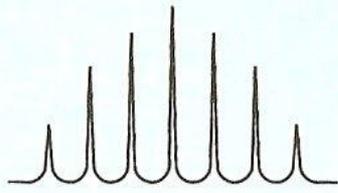
- Règle des $n+1$

Lorsqu'un proton H est couplé avec n protons équivalents, son signal est éclaté en $(n+1)$ raies

- Les intensités des pics sont données par le **triangle de Pascal**

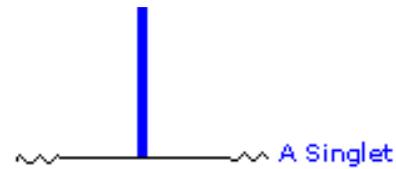
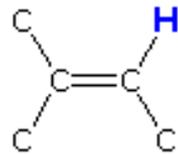
Protons équivalents	Nombre de raies	Nom du multiplet	Intensités relatives
0	1	Singulet (s)	1
1	2	Doublet (d)	1 1
2	3	Triplet (t)	1 2 1
3	4	Quadruplet (q)	1 3 3 1
4	5	Quintuplet (qn)	1 4 6 4 1

Couplage spin-spin : motifs usuels

motif de fragmentation pour H_A	structure	motif de fragmentation pour H_B	motif de fragmentation pour H_A	structure	motif de fragmentation pour H_B
	$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \\ H_A & H_B \end{array}$			$\begin{array}{c} H_A \\ \\ H_A-C- \\ \\ H_A \end{array} \begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ H_B \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_A \\ \\ -C- \\ \\ H_A \end{array} \begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ H_B \end{array}$			$\begin{array}{c} H_A & H_B \\ & \\ H_A-C & -C-H_B \\ & \\ H_A & \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_A & H_B \\ & \\ -C & -C- \\ & \\ H_A & H_B \end{array}$			$\begin{array}{c} H_A \\ \\ H_A-C-H_B \\ \\ H_A \\ \\ H_A-C- \\ \\ H_A \end{array} \begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ H_B \end{array}$	

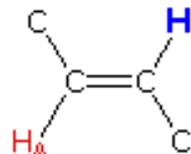
Couplage avec des protons non équivalents

No Coupled
Hydrogens



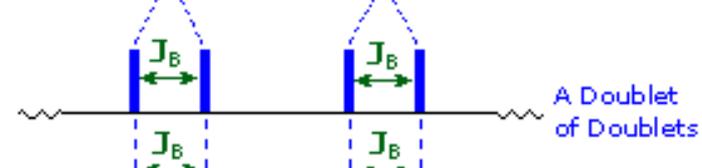
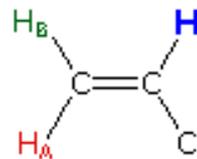
A Singlet

One Coupled
Hydrogen



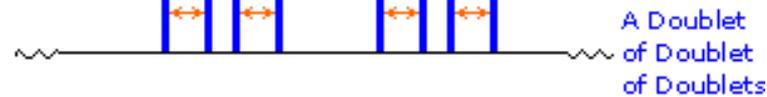
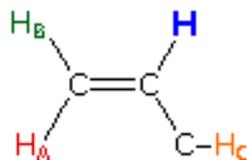
A Doublet

Two Coupled
Hydrogens



A Doublet
of Doublets

Three Coupled
Hydrogens



A Doublet
of Doublet
of Doublets

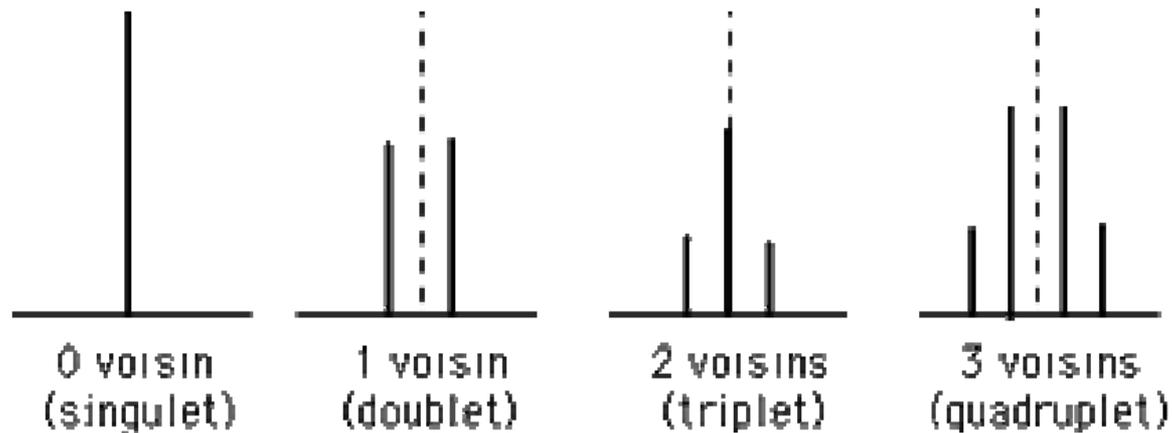
Paramètres caractéristiques en RMN (cas du proton)

Couplage spin-spin:

On distingue le couplage homonucléaires (noyau de même type) et hétéronucléaire (noyaux différents).

Le couplage spin-spin est à l'origine de la décomposition du signal d'absorption d'un proton par les protons voisins qui apparait sous forme d'un multiplet

Remarque: en générale, le couplage s'atténue au delà de trois liaisons.



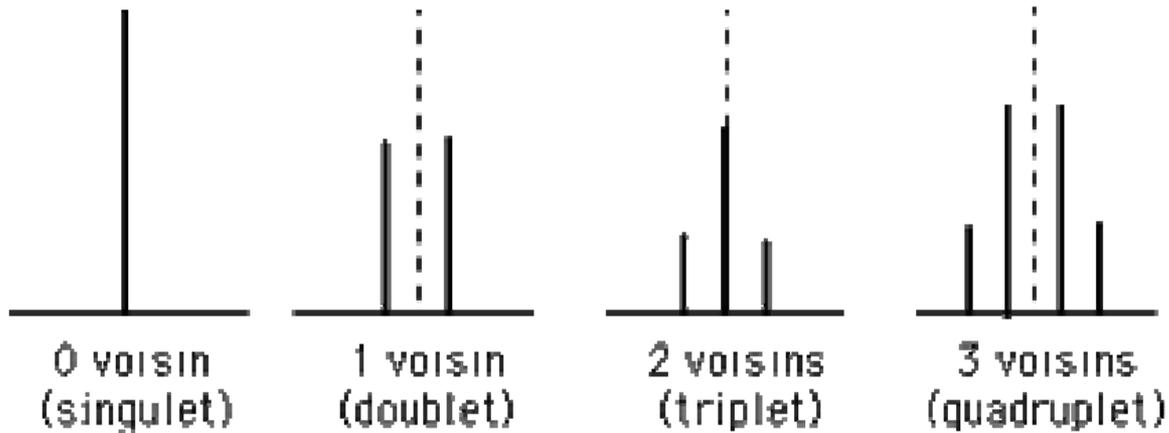
Paramètres caractéristiques en RMN (cas du proton)

Couplage spin-spin:

Sa multiplicité est déterminée par le nombre de protons voisins.

Ainsi: 1 proton voisin donne un doublet, alors que le couplage avec 2 protons voisins donne un triplet.

→ La **multiplicité** pour le H est donc $(n + 1)$ pics



Paramètres caractéristiques en RMN (cas du proton)

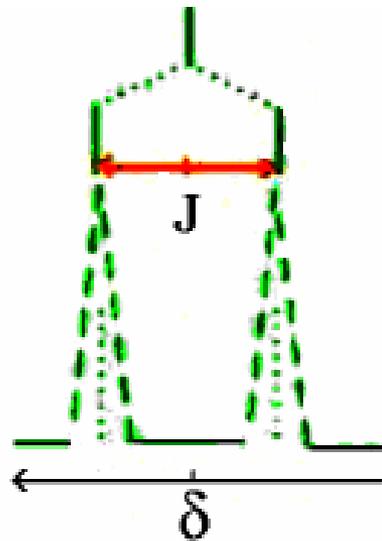
Couplage spin-spin:

nombre de voisins	nombre de pics et intensité relative	Nom du signal
0	1	singulet
1	1 - 1	doublet
2	1 - 2 - 1	triplet
3	1 - 3 - 3 - 1	quadruplet
4	1 - 4 - 6 - 4 - 1	quintuplet
5	1 - 5 - 10 - 10 - 5 - 1	sextuplet
6	1 - 6 - 15 - 20 - 15 - 6 - 1	septuplet

Paramètres caractéristiques en RMN (cas du proton)

La Constante de couplage:

Les pics d'un multiplet sont espacés d'une quantité J appelée **constante de couplage** : c'est la différence de fréquence entre les composants du pic, (exprimée en hertz). Sa valeur est indépendante du champ appliqué.



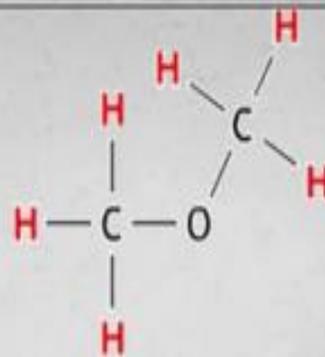
VI. Interprétation d'un spectre RMN

1. Exploitation de la **courbe d'intégration**: détermination du nombre de protons par pics.
2. Etude de la **multiplicité** des signaux. Reconnaître les motifs courants.
3. Se servir **des tables de déplacements chimiques** pour attribuer les signaux restants.

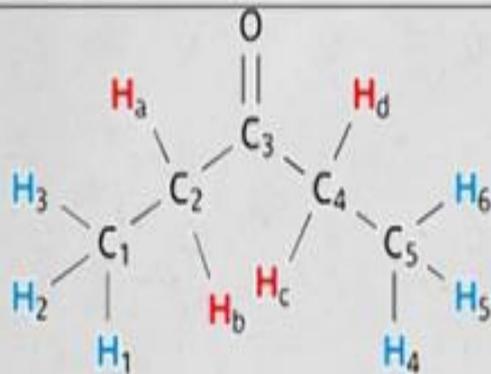
Protons équivalents

Des protons équivalents sont des protons qui possèdent un environnement chimique identique dans une molécule

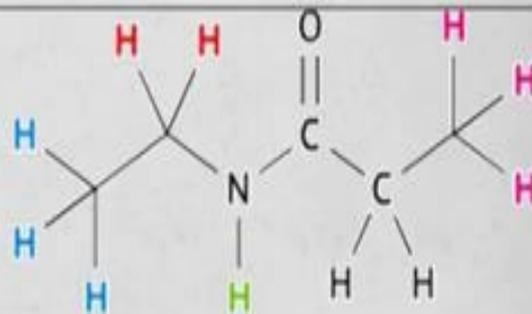
Des protons équivalents auront le même déplacement chimique et appartiendront donc au même signal



- Tous les protons sont équivalents : un seul signal en RMN.



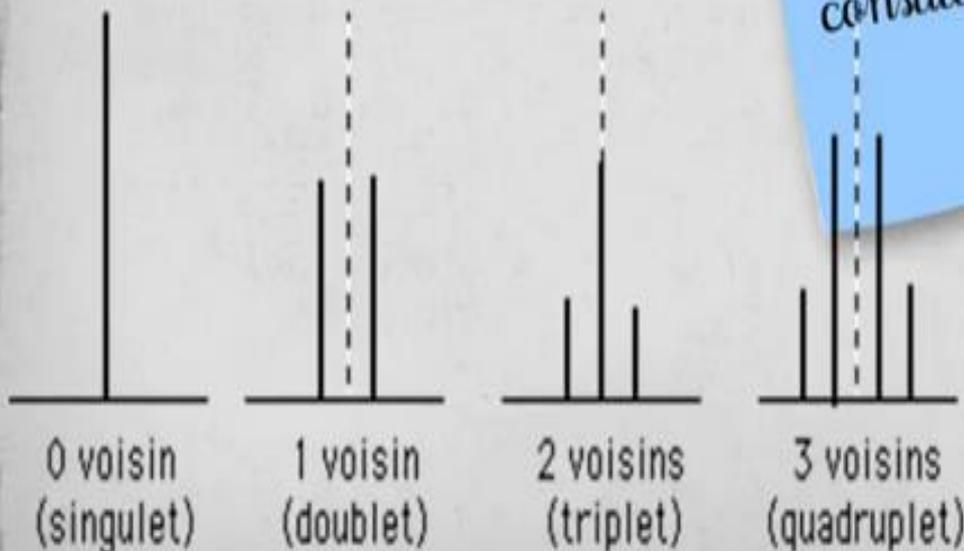
- Deux groupes différents de protons équivalents : deux signaux en RMN.

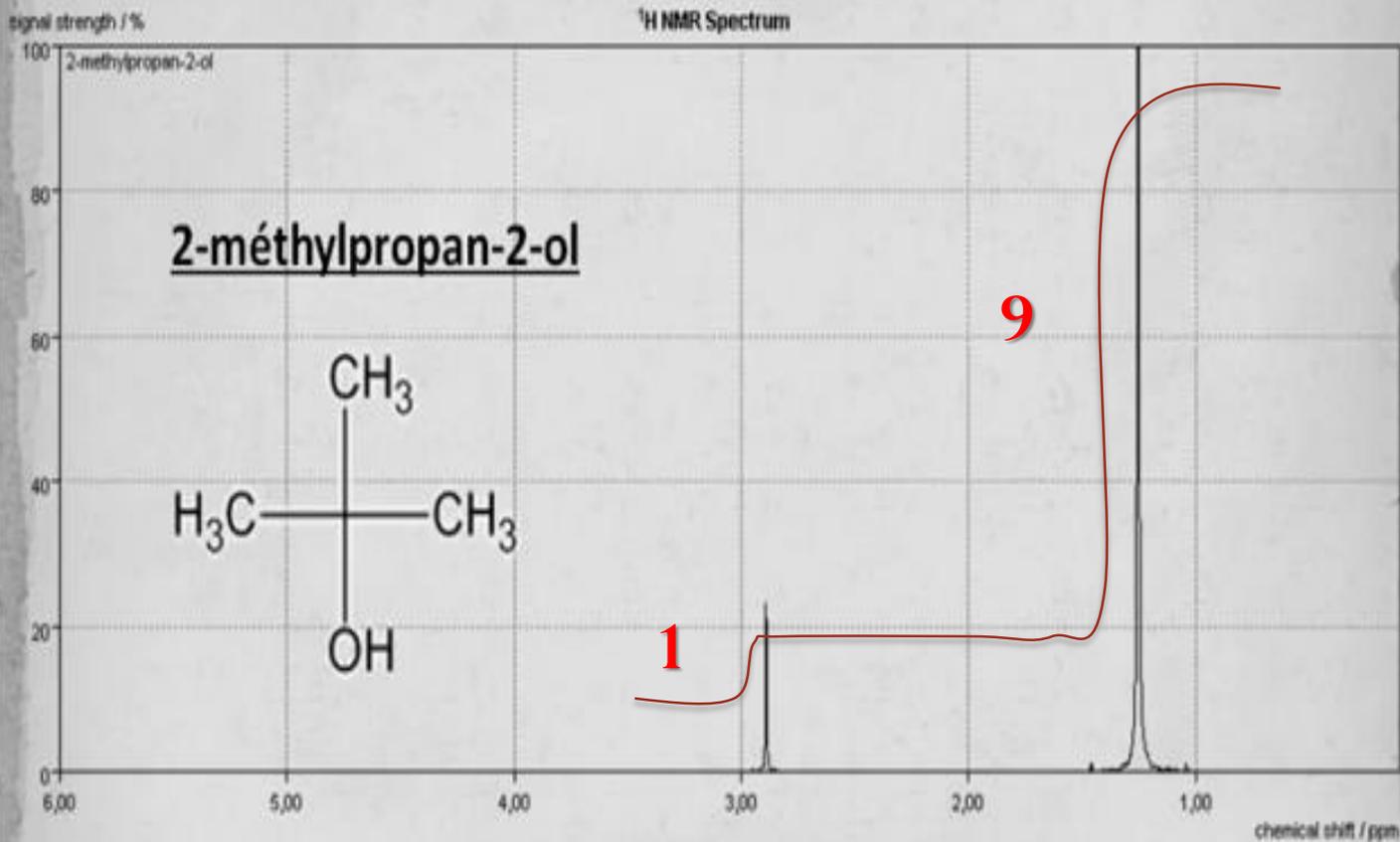


- Cinq groupes différents de protons équivalents : cinq signaux en RMN.

Règle des $(n+1)$ -uplets :

Un groupe de protons équivalents possédant n voisins (non équivalents à ce groupe de protons) conduit à un signal constitué de $(n+1)$ pics



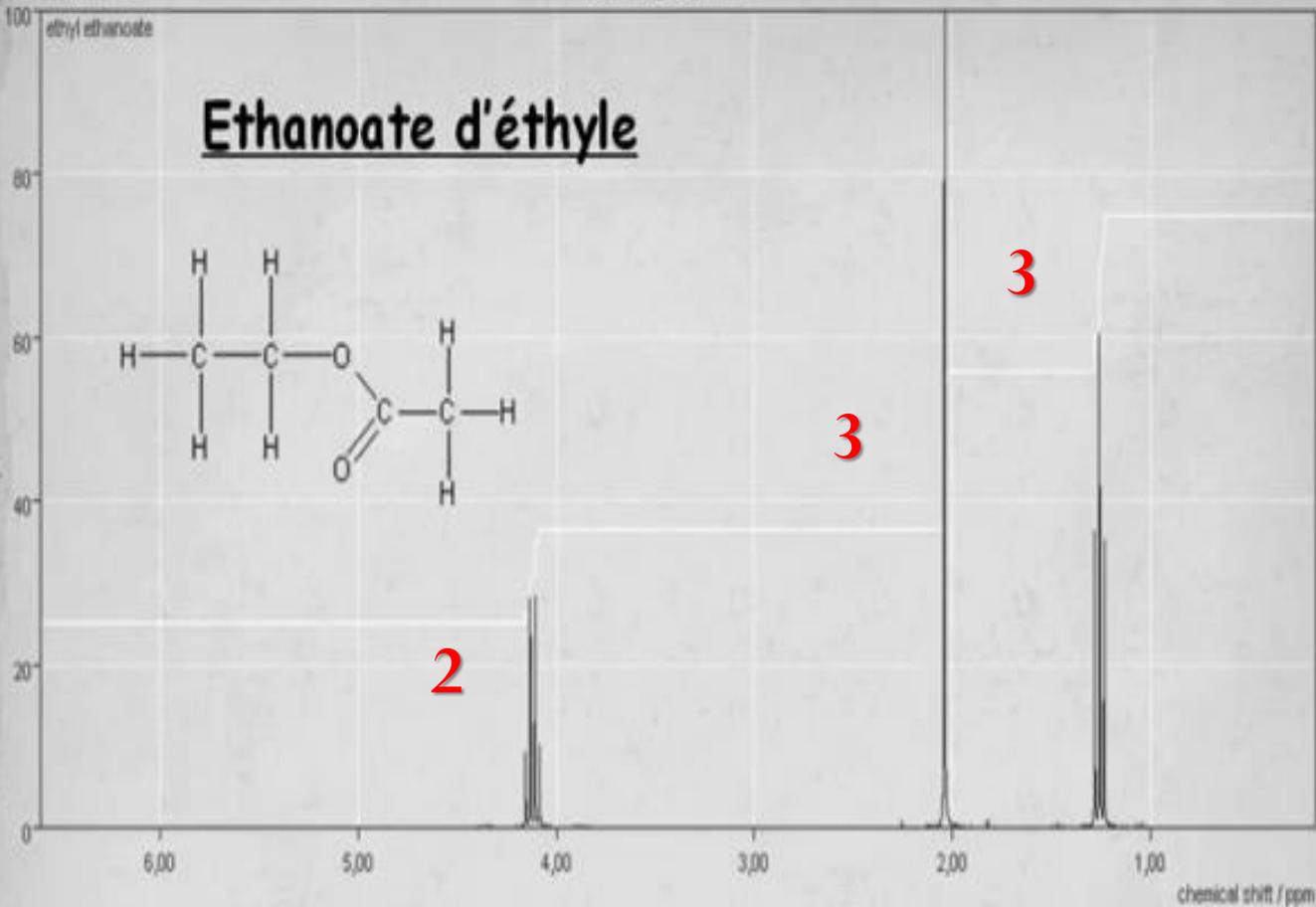
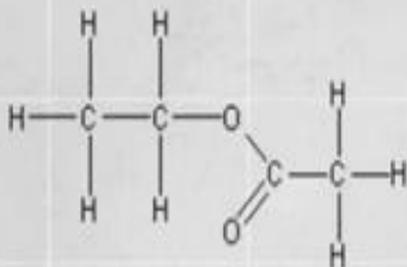


signal strength / %

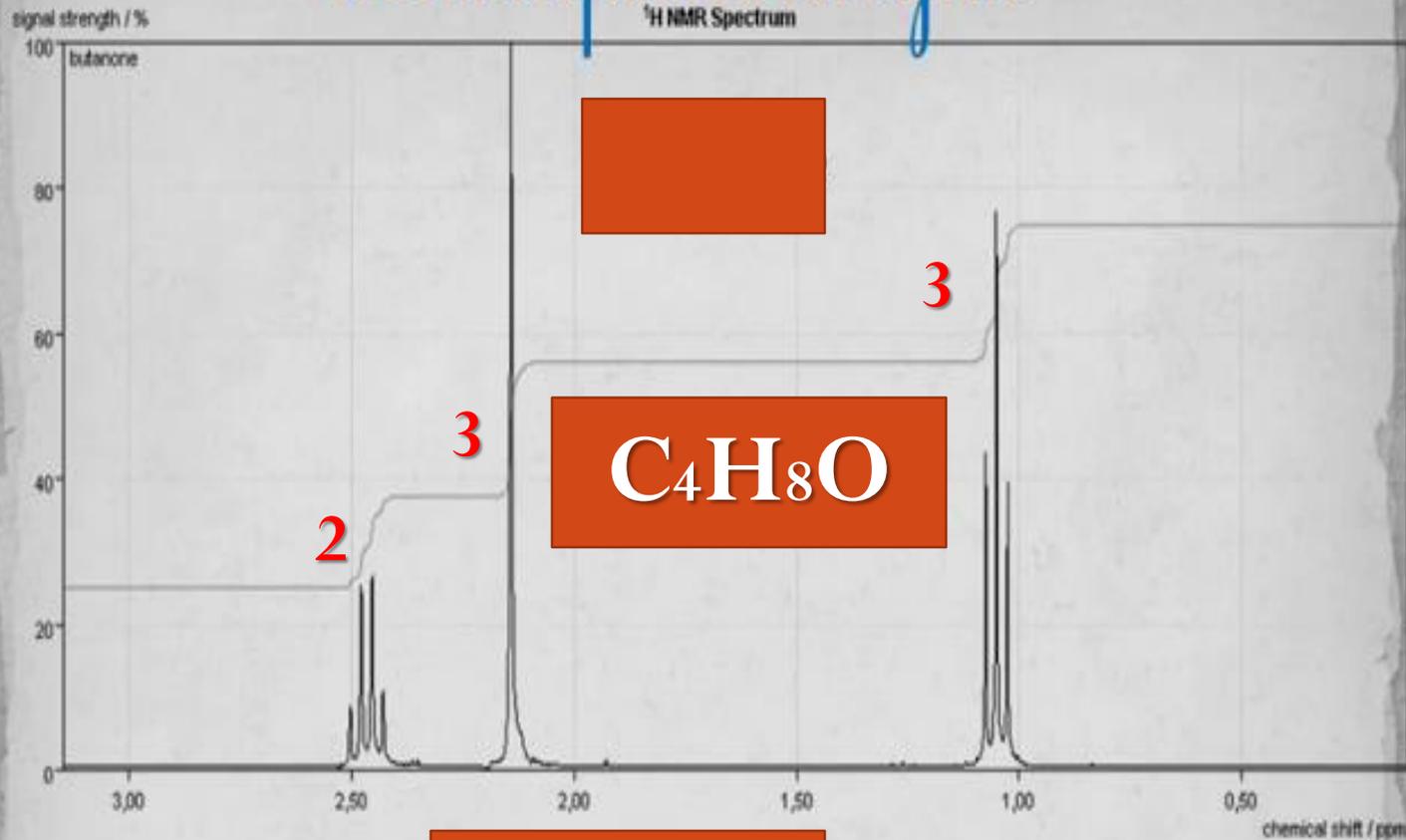
¹H NMR Spectrum

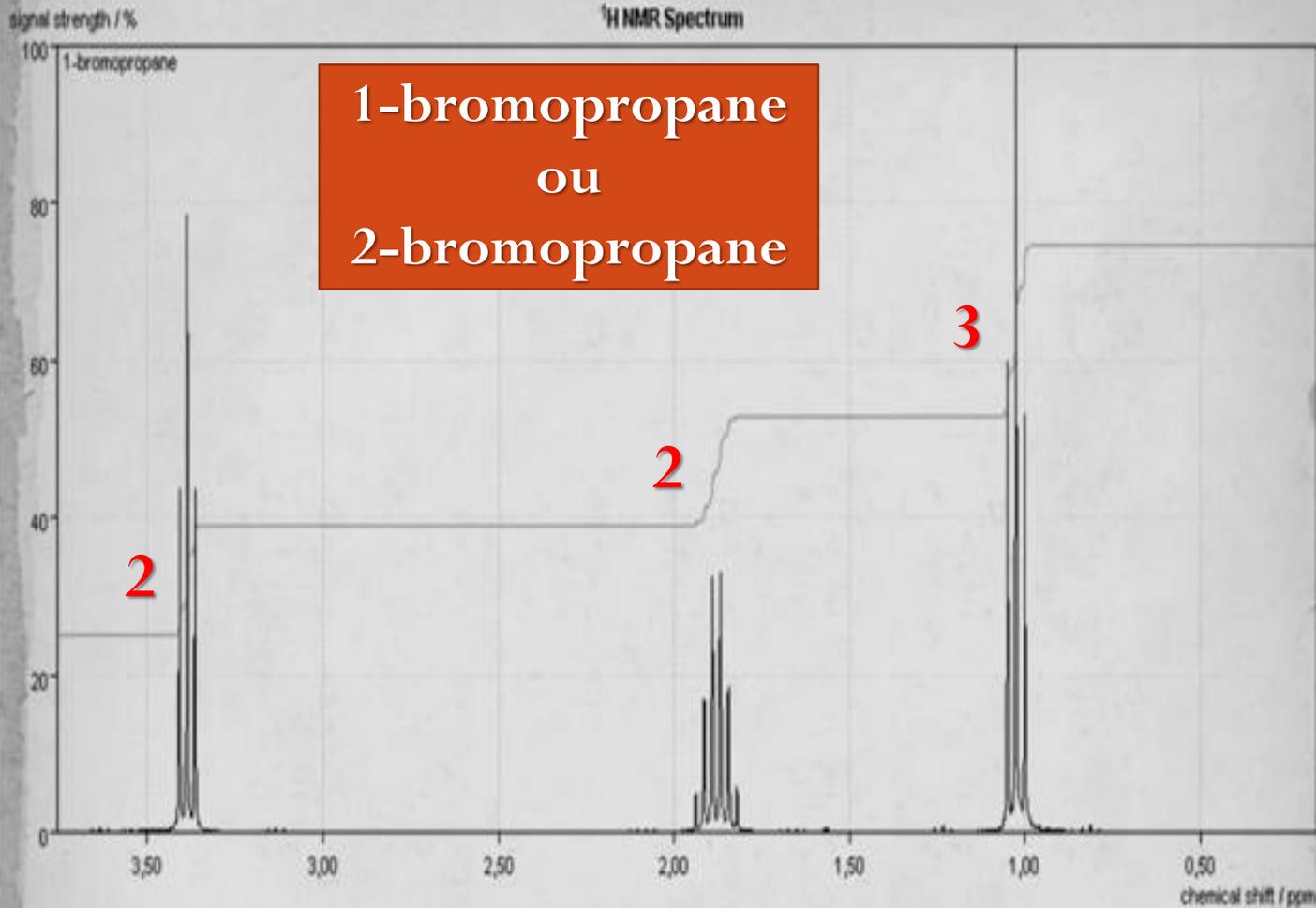
ethyl ethanoate

Ethanoate d'éthyle



La multiplicité d'un signal





1-bromopropane
ou
2-bromopropane

Conclusion

A retenir

- Le spectre RMN révèle la structure chimique et permet l'identification des molécules.
- Il se présente sous forme de massifs , les massifs sont constitués d'un ou plusieurs pics dont la position est proportionnelle a l'environnement électronique des noyaux traduit par le déplacement chimique.

Bibliographie

[1]:ANALYSE CHIMIQUE, Méthodes et techniques instrumentales modernes, Francis Rouessac et Annick Rouessac, 6^{ème} édition

[2]:ANALYSE PRATIQUE DU MEDICAMENT, coordonnateur D.PRADEAU

[3]: Chimie Analytique, tome 3, Méthodes spectrales et analyse organique, M.HAMON, F.PELLERIN. M.GUERNET. G.MAHUZIER, 2^{ème} édition

[4]: Identification spectrométrique de composés organiques,R.M.Silverstein , G.C.Bassler,T.C.Morrill, 5^{ème} édition