

Travaux Dirigés
de
Résonance Magnétique Nucléaire
Pour l'Identification des Composés Organiques

2005-2006

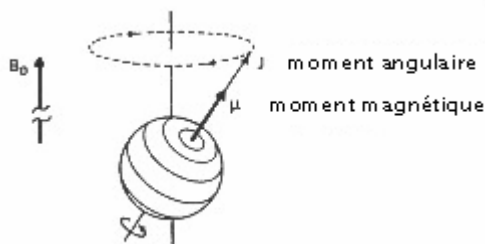
Corinne Soulié-Ziakovic
Hélène Montès
Véronique Bellosta

I : Principes de la RMN

La RMN est un outil précieux pour le chimiste et peut le renseigner sur la structure, les mouvements et les réactions chimiques des molécules.

En effet, certains atomes (ou plus exactement leur *noyau*) qui les constituent, en plus de leur masse et de leur charge, possèdent un *spin nucléaire*, (*ie.* noyau en rotation sur lui-même). La charge du noyau en rotation génère alors un champ magnétique, associé à un *moment magnétique* μ non nul qui s'aligne en présence d'un champ magnétique fort B_0 et est sensible aux faibles interactions magnétiques des noyaux voisins.

Un noyau possède donc un moment angulaire intrinsèque, le *spin*, dont le nombre de quantique I peut prendre les valeurs suivantes :



I	noyau
0	^{12}C , ^{16}O
$\frac{1}{2}$	^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P
1	^2H , ^{14}N
$\frac{3}{2}$	^{11}B , ^{23}Na , ^{35}Cl , ^{37}Cl
$\frac{5}{2}$	^{17}O , ^{27}Al
3	^{10}B

Seuls les noyaux de spin non nul possèdent un moment magnétique et sont donc étudiés par RMN. En pratique, les spectres RMN de noyaux de spin $I = \frac{1}{2}$ sont plus faciles à interpréter car leur distribution de charge est sphérique et interagit donc de façon uniforme avec le champ magnétique fort B_0 (raies RMN fines). Pour les noyaux de spin $I > \frac{1}{2}$, la distribution de charge non sphérique, décrite par un *moment quadrupolaire électrique*, provoque un élargissement des raies de RMN et rend le spectre plus confus.

En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les états magnétiques du noyau sont dégénérés (*ie.* ont la même énergie). Cette dégénérescence est levée par application d'un champ extérieur B_0 : les $(2I+1)$ états, d'énergie $E = -m\hbar\gamma B_0$, sont alors régulièrement espacés d'une quantité $\Delta E = \hbar\gamma B_0$ (figure 1).

Les spins des noyaux magnétiques étant quantiques, ils ne peuvent prendre que des valeurs définies. Avec un noyau pour lequel $I = \frac{1}{2}$, le spin ne peut prendre que deux orientations $m = +\frac{1}{2}$ (α) et $m = -\frac{1}{2}$ (β).

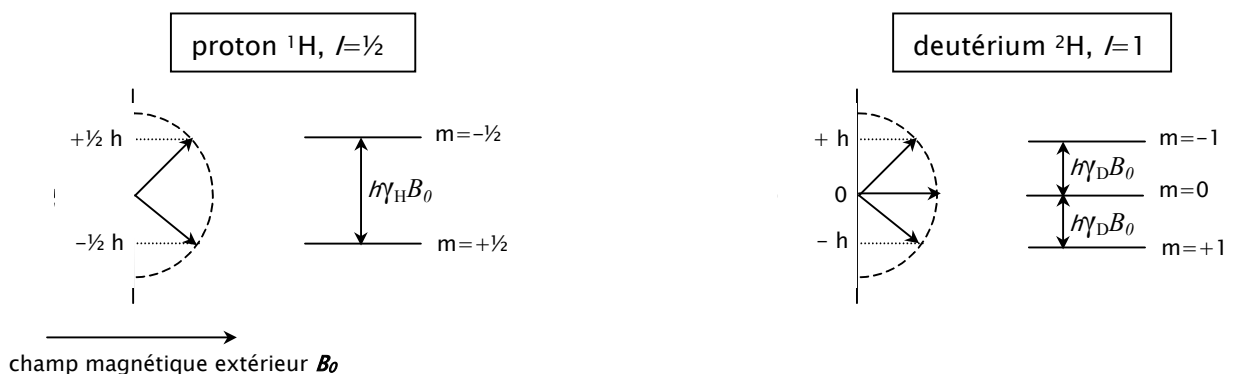


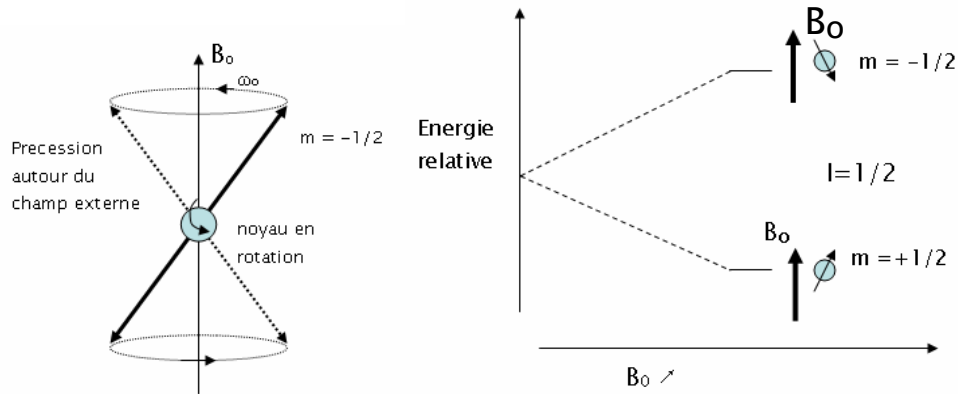
figure 1. Niveaux d'énergies de noyaux de spin $\frac{1}{2}$ et de spin 1, dans un champ magnétique extérieur B_0

L'axe de rotation du noyau tournant ne peut pas être exactement orienté parallèlement (ou anti-parallèlement) à la direction du champ externe appliqué B_0 (généralement défini selon l'axe z). Il

doit alors précesser (mouvement similaire à celui d'un gyroscope) autour de ce champ à un certain angle et avec une vitesse angulaire donnée par l'expression :

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0$$

où ω_0 est la vitesse de précession appelée fréquence de Larmor.



La règle de sélection pour la RMN est $\Delta m = \pm 1$, les transitions permises sont donc entre niveaux d'énergies adjacents. A la *résonance*, la fréquence électromagnétique appliquée (radiofréquences, MHz) correspond à l'énergie entre deux niveaux :

$$\Delta E = h\nu \text{ et } \Delta E = \hbar\gamma B_0, \text{ soit } \boxed{\nu = \frac{\gamma B_0}{2\pi}}$$

De ce qui précède, on voit bien que la différence d'énergie, et par conséquent la fréquence de résonance, est directement liée à la valeur du champ magnétique extérieur B_0 et au rapport gyromagnétique γ du noyau considéré.

Pour un champ magnétique typique B_0 de 9.4T (environ 5 fois celui de la Terre) et pour le noyau proton ^1H , cette fréquence vaut 400 MHz, ce qui correspond à la gamme des *radiofréquences* du spectre électromagnétique (figure 2). Pour le noyau carbone ^{13}C , la fréquence sera de 100Mz. En effet, chaque noyau ayant un rapport gyromagnétique¹ qui lui est propre (table 1), différentes fréquences doivent être utilisées pour les faire résonner (figure 2).

Noyau	Abondance naturelle (%)	Rapport gyromagnétique ($10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	ν (MHz)
^1H	99.99	26.75	400.0
^2H	0.015	4.11	61.4
^{13}C	1.108	6.73	100.6
^{14}N	99.63	1.93	28.9
^{15}N	0.37	-2.71	40.5
^{17}O	0.037	-3.63	54.3
^{19}F	100.0	25.18	376.5
^{29}Si	4.70	-5.32	79.6
^{31}P	100.0	10.84	162.1
^{77}Se	7.58	5.101	76.4
^{119}Sn	8.58	-10.03	74.5
^{195}Pt	33.8	5.83	43.0

table 1. Caractéristiques et fréquences de résonance ($B_0=9.4\text{T}$) de différents noyaux

¹ Le rapport gyromagnétique est une propriété intrinsèque du noyau magnétique. C'est une constante qui relie directement le moment magnétique μ d'un noyau à son moment angulaire de spin I : $\mu=\gamma I$. Si ces deux moments sont parallèles (resp. antiparallèles), le rapport gyromagnétique est positif (resp. négatif).

On notera que les fréquences de résonance des différents noyaux sont séparées de plusieurs MHz, il y a donc peu de chances que le spectre RMN d'un noyau interfère avec celui d'un autre noyau.

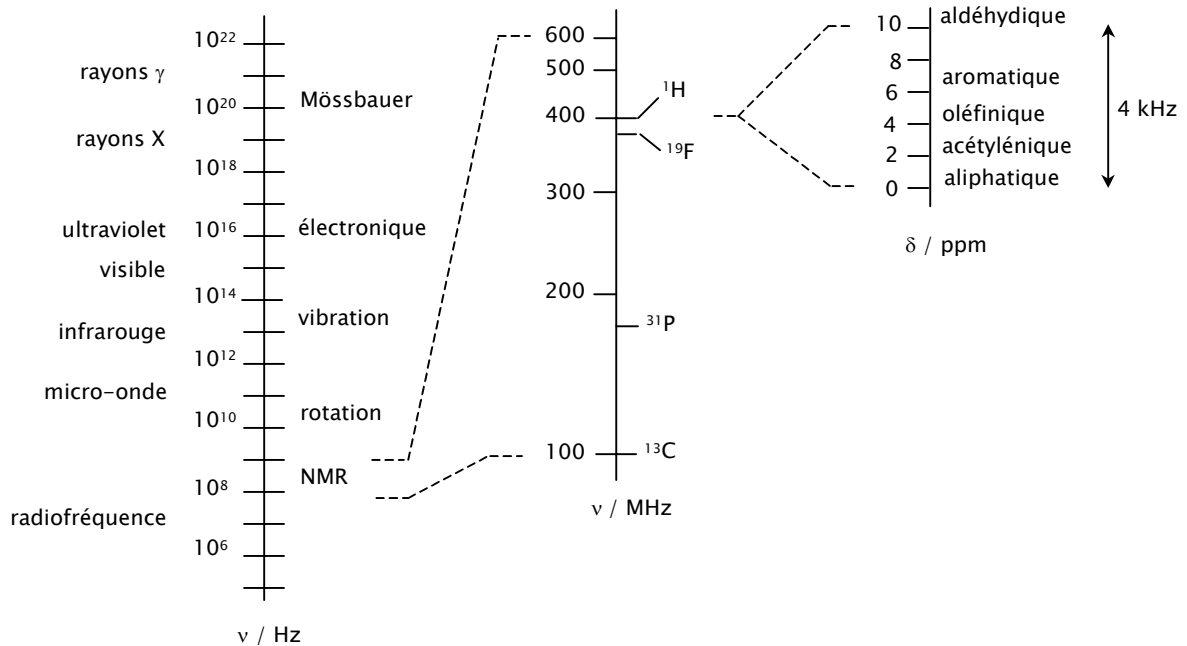
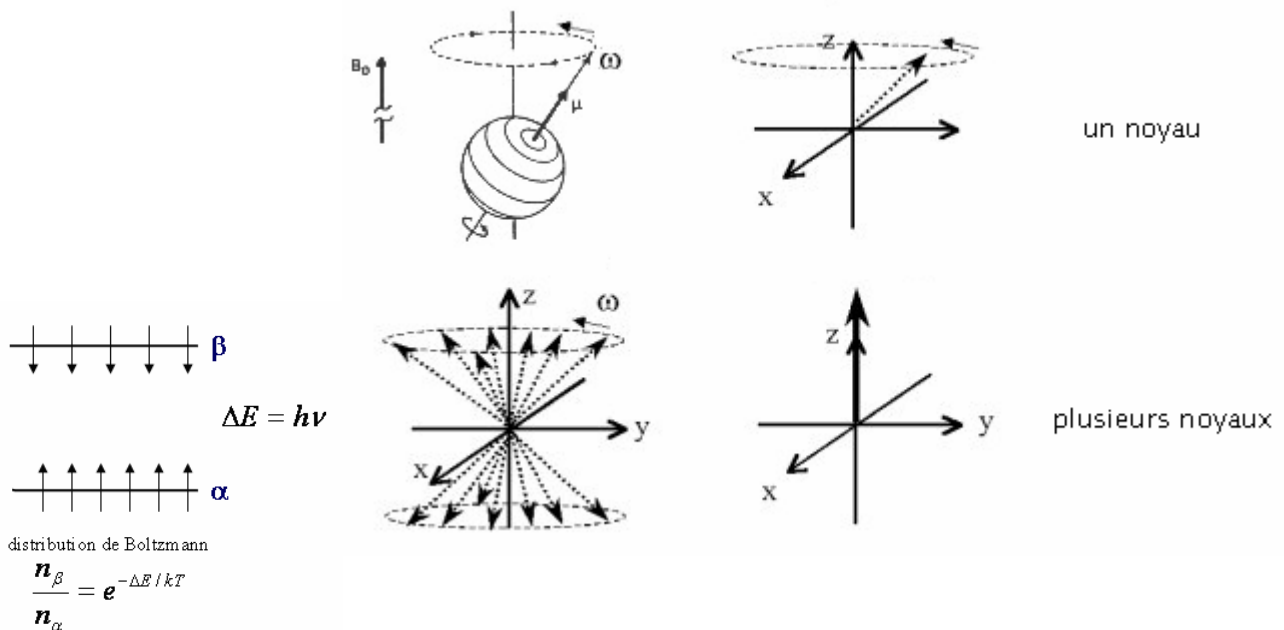


figure 2. Spectre électromagnétique. Les régions agrandies montrent les fréquences RMN des noyaux dans un champ magnétique extérieur de 9.4T et les déplacements chimiques caractéristiques du proton ^1H (en parties par million, ppm)

Quand ils sont placés dans le champ magnétique extérieur B_0 , les noyaux magnétiques se répartissent entre les $(2I+1)$ niveaux d'énergie selon la *distribution de Boltzmann*.



Pour le proton ^1H , le rapport des populations des deux niveaux $m=+\frac{1}{2}$ (plus basse énergie, α) et $m=-\frac{1}{2}$ (plus haute énergie, β) vaut : $\frac{n_{\beta}}{n_{\alpha}} = e^{-\Delta E / kT}$, où k est la constante de Boltzmann. Dans un

champ de 9.4T, la quantité $\frac{\Delta E}{kT} = 6.4 \cdot 10^{-5}$, l'équation précédente peut donc être simplifiée en :

$\frac{n_{\alpha} - n_{\beta}}{n_{\alpha} + n_{\beta}} = \frac{\Delta E}{2kT}$. L'énergie pour réorienter les spins étant liée à l'énergie thermique kT , les spins

seront donc légèrement plus ordonnés dans l'état de plus basse énergie α . Numériquement, la différence de population est de 1 sur 31000.² Ainsi, en spectroscopie RMN, les transitions vers l'état de plus haute énergie sont plus nombreuses, de 1 sur 10^4 – 10^6 , que celles vers l'état de plus basse énergie, ce qui revient à détecter un noyau sur 10^4 – 10^6 !

On comprend alors que cette spectroscopie sera d'autant plus précise que le champ extérieur B_0 sera intense (actuellement entre 400 et 750 MHz en ^1H) et que le noyau aura une abondance naturelle et un rapport gyromagnétique élevés, d'où la popularité de la RMN ^1H !

² Cette différence sera encore plus petite dans des champs magnétiques B_0 plus faibles ou pour des noyaux ayant un rapport gyromagnétique plus petit (*i.e.* la majorité des noyaux...)