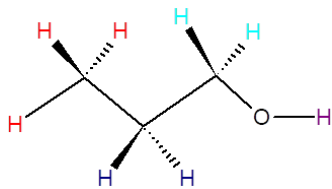


La résonance magnétique nucléaire(RMN) ^1H

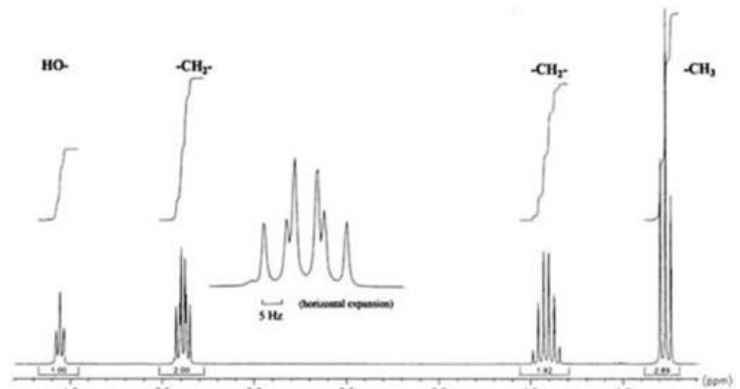
1- Introduction

La résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse de petites molécules. Elle sert à identifier la structure des molécules. Elle permet de détecter les noyaux atomiques et indique dans quel type d'environnement chimique ils se trouvent dans la molécule.

Cette technique est aussi utilisée pour des études conformationnelles de plus grosses molécules comme les protéines. Son application la plus courante est l'imagerie par résonance magnétique IRM.



La RMN du proton peut différencier les hydrogènes de couleurs différentes

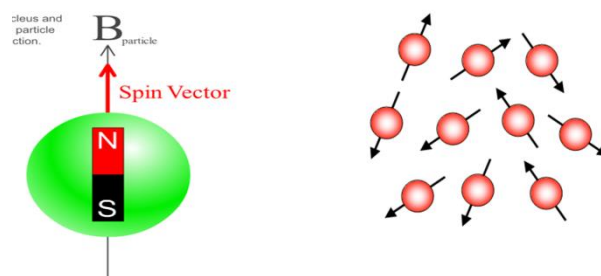


Spectre RMN (empreinte digitale d'une molécule)

2- Notion de spin nucléaire

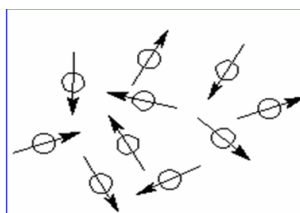
Le noyau possède un spin nucléaire, noté I avec $I = 0, 1/2, 1, 3/2, \dots$. Seuls les noyaux de spin non nul sont actifs en RMN.

Est associé à ce spin un moment magnétique nucléaire $\mu = \gamma I$ (rapport gyromagnétique) le noyau se comporte comme un petit aimant.

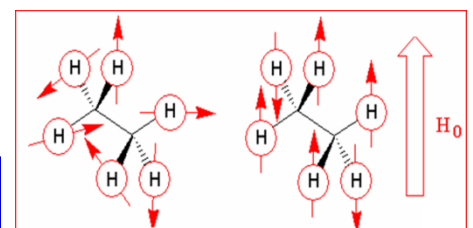
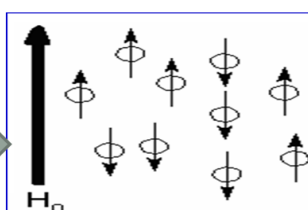


❖ Interaction spin nucléaire-champ magnétique

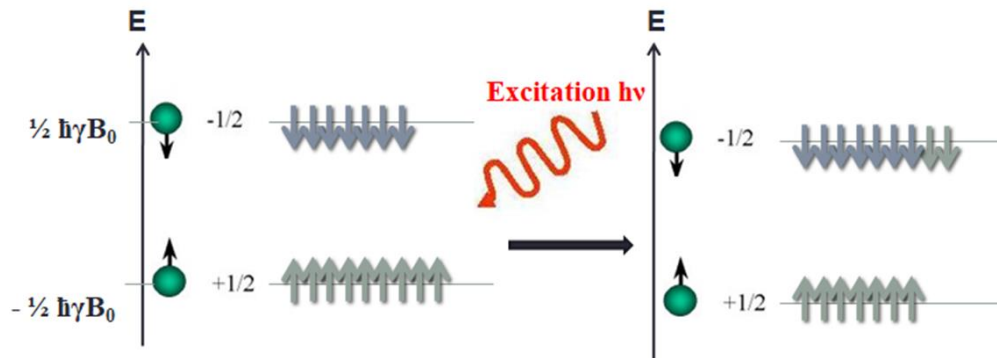
Absence de champ magnétique externe : moments magnétiques de spin orientés au hasard



■ **Action d'un champ magnétique statique H_0 :** moments alignés selon la direction du champ



La RMN consiste à réaliser une transition entre les deux niveaux d'énergie grâce à une onde électromagnétique de fréquence ν .



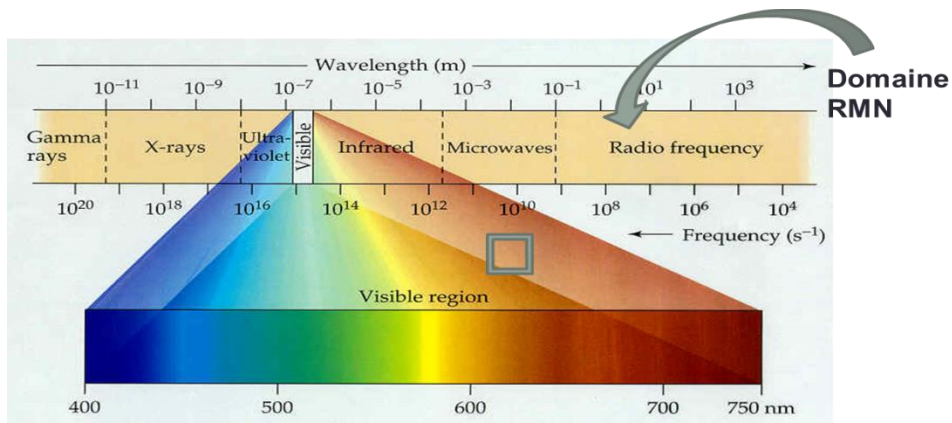
Energie à fournir : $\Delta E = h\gamma B_0$

$\Delta E = h\nu_0$ avec ν_0 la fréquence de l'onde EM D'où : $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$

ν_0 est la fréquence que doit avoir l'onde EM pour qu'il y ait transition (fréquence de résonance).

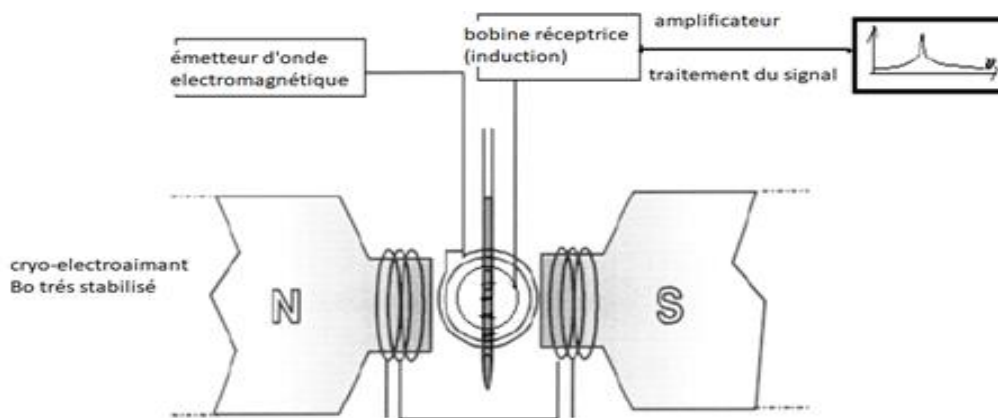
La fréquence de résonance dépend de B_0 , et du noyau étudié. Elle est de l'ordre de la centaine de MHz

Exemple : pour H, et $B_0=9,4T$, $\nu_0 = 400$ MHz

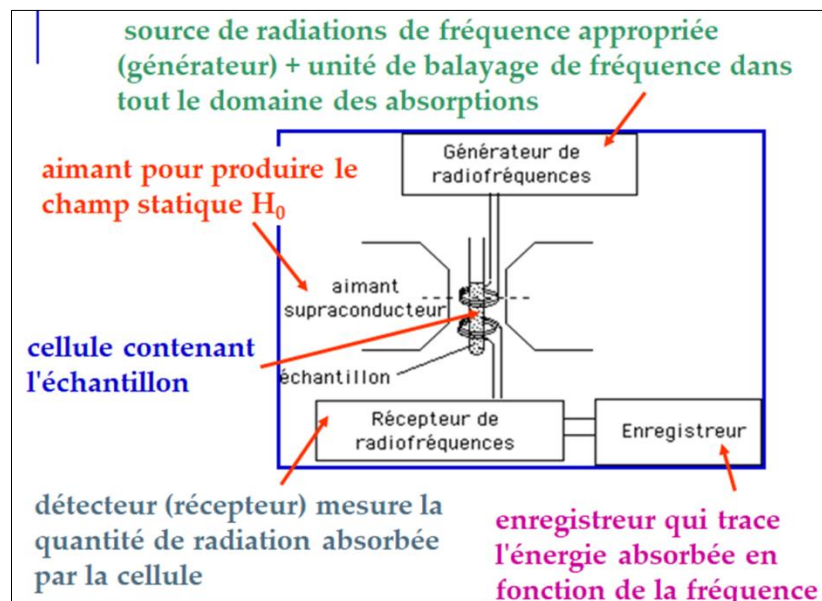


3- Mise en œuvre expérimentale

Echantillon placé dans un champ magnétique uniforme et constant B_0 (Champ magnétique de fréquence variable ν appliqué).



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.



❖ Echantillonnage :

Le composé à analyser (de 10 à 50 mg) est solubilisé dans un solvant deutéré et la solution est introduite dans un tube en verre mis en rotation au centre d'une bobine magnétique afin d'homogénéiser le champ dans l'échantillon

Le solvant :

- Le solvant choisi dépourvu d'hydrogènes (deuté):
- Protons du solvant ne doivent pas masquer les protons de l'échantillon examiné
- Solvants employés : CCl_4 , CDCl_3 , CD_3COCD_3 , CD_3OD , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, D_2O ...

4 - Déplacement chimique

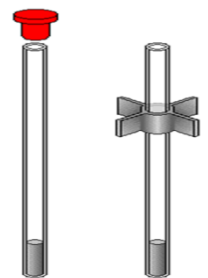
On définit le déplacement chimique comme étant :

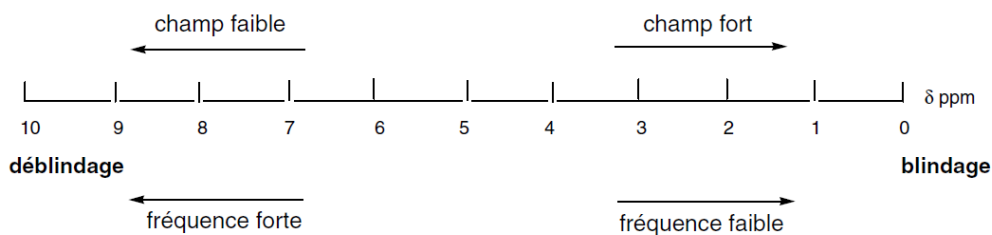
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{réf}}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

Où

ν_i : est la fréquence du noyau considéré, ν_{ref} : la fréquence du TMS (tétraméthylsilane) référence et ν_0 : la fréquence du champ magnétique.

L'intérêt est que cette grandeur est indépendante du champ magnétique, de sorte que le signal d'un proton donné sera toujours le même. Le déplacement chimique est donné en référence à un composé. En l'occurrence, pour la RMN du ^1H , on prend le tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$. Celui-ci présente 4 groupements méthyle identiques dont le déplacement chimique est très déplacé vers le champ fort.

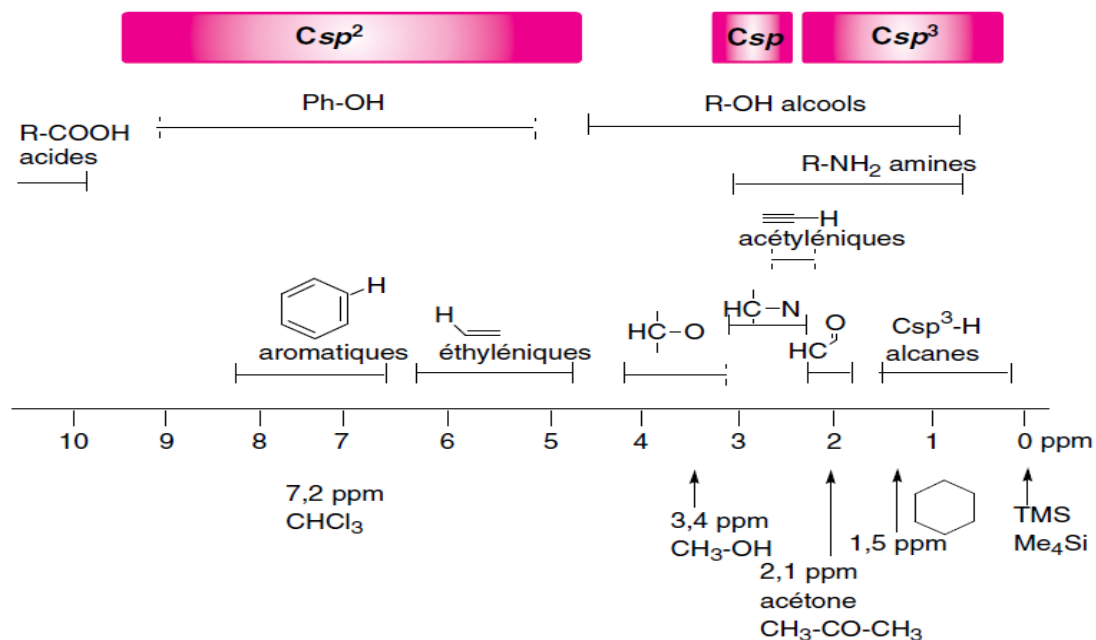




D'après la définition du déplacement chimique, celui-ci varie à l'inverse du champ. De même, le déblindage conduit à un champ faible.

❖ Table de déplacements chimiques :

Voici une table simplifiée des déplacements chimiques de protons caractéristiques :



5-Multiplicité des signaux :

Les signaux se compliquent par le couplage spin-spin. Il s'agit d'interactions qu'un proton donné peut avoir avec d'autres protons voisins.

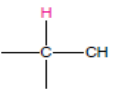

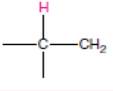
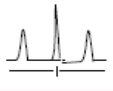
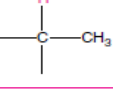

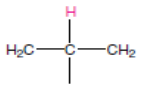
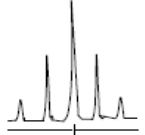
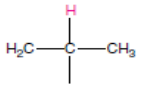
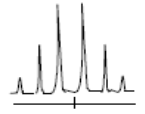
On peut calculer la multiplicité **m** d'un signal en fonction du nombre de voisins **n**:

$$m = n + 1$$

Nombre de raies	Triangle de Pascal	Nombre de voisins
1	1	0
2	1 1	1
3	1 2 1	2
4	1 3 3 1	3
5	1 4 6 4 1	4
6	1 5 10 10 5 1	5

❖ Les signaux :

La distance entre les pics d'un signal s'appelle le couplage et est notée J. On peut calculer la valeur du couplage entre les deux pics, lue en ppm. Elle s'exprime en hertz puisqu'elle correspond à une différence de fréquence. D'une manière générale, les valeurs des constantes de couplages sont de l'ordre de 1 à 15 Hz entre deux protons.

n voisins	Forme du signal	Nom	Intensité des pics
 $n = 1$		doublet	1 1
 $n = 2$		triplet	1 2 1
 $n = 3$		quadruplet	1 3 3 1
 $n = 4$		quintuplet	1 4 6 4 1
 $n = 5$		sextuplet	1 5 10 10 5 1

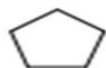
Analyse de spectres RMN

les 3 types d'informations : l'intégration, la multiplicité et le déplacement chimique, permettent l'identification de toutes les molécules simples.

Exemple1 : A-

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 1 seul signal

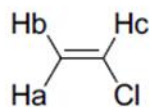
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ 2 signaux



1 seul signal

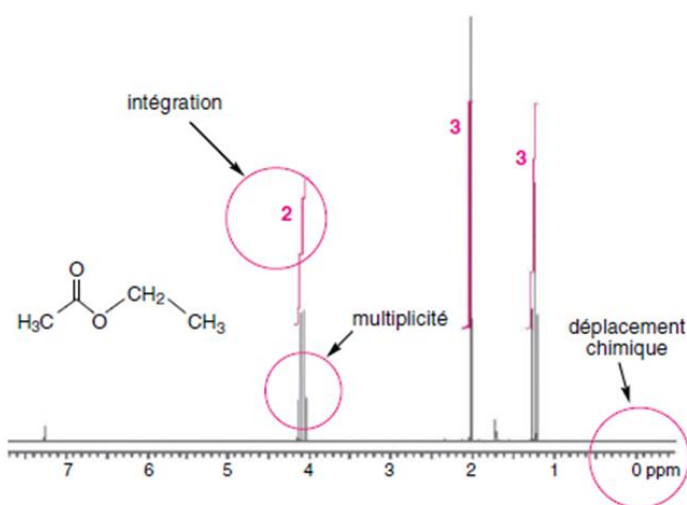
B-

$\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$	4 signaux d'intégration 3, 2, 2 et 1
$\text{Cl--CH}_2\text{--CH}_2\text{--Cl}$	1 signal intégrant pour 4 protons
$\text{Cl--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--Cl}$	2 signaux d'intégration 4 et 2
$\text{CH}_2\text{=CH--Cl}$	3 signaux d'intégration 1, 1 et 1 : les trois protons éthyléniques sont différents car situés dans des environnements différents



Exemple 2

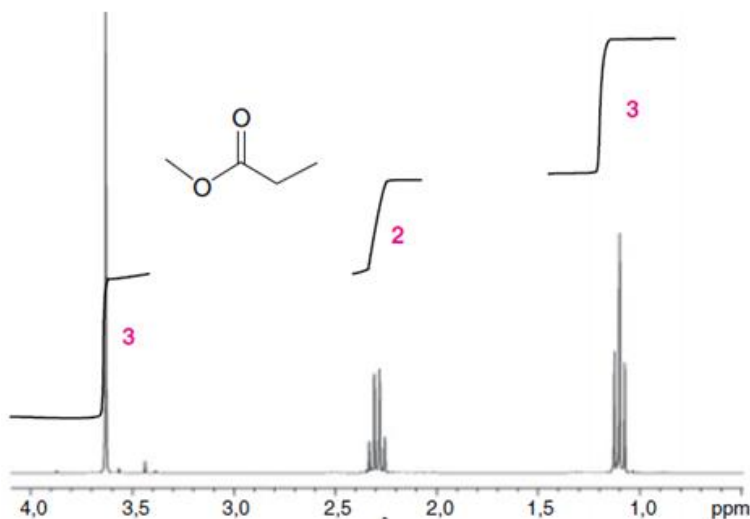
A- Le spectre RMN de l'acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$:



Pour l'acétate d'éthyle, on voit :

- un triplet (signal à 3 pics) qui se trouve à 1,2 ppm et intègre pour 3 protons. Il s'agit du CH_3 du groupement éthyle ;
- un singlet (signal simple à un pic) qui se trouve à 2 ppm et compte pour 3 protons. Il s'agit du CH_3 en α du C=O ;
- un quadruplet (signal à 4 pics) qui se trouve à 4,1 ppm et intègre pour 2 protons. Il s'agit du CH_2 .

B-



Prenons l'exemple maintenant du propanoate de méthyle, qui possède la même formule brute que l'acétate d'éthyle et la même fonction chimique. Si la multiplicité et l'intégration sont les mêmes, les déplacements chimiques ont complètement changé.