

# Résonance magnétique nucléaire

# Références bibliographiques

Horst Friebolin, *Basic One and Two-Dimensional NMR Spectroscopy*, Wiley-VCH, 2005.

Harald Günther, *La spectroscopie de RMN*, Masson, 1994.

Peter W. Atkins, *Chimie-Physique*, De Boeck Université, 2000.

Gary D. Christian, James E. O'Reilly, *Instrumental Analysis*, Allyn, Bacon, 1986.

Fessenden&Fessenden, *Organic Chemistry*, Brooks/Cole, 1986.

# Plan

1. Principe
2. Moments angulaires et nombres quantiques de l'électron
3. Moments angulaires et nombres quantiques du noyau
4. Le noyau dans un champ magnétique
5. Le proton dans un champ magnétique
6. Energie du proton dans  $B_0$
7. Population des niveaux d'énergie
8. La condition de résonance
9. Les règles de l'électromagnétisme
10. Le proton dans un atome d'hydrogène
11. Le proton dans une molécule
12. La mesure du déplacement chimique
13. L'anisotropie magnétique

# 1. Principe

C'est l'absorption d'une radiation dans le domaine des radiofréquences (ondes radio), par des noyaux exposés à un champ magnétique extérieur.

Les noyaux ont des propriétés magnétiques. En effet les protons portent une charge. La rotation de cette charge sur elle même crée un champ magnétique. Les protons possèdent donc un moment magnétique.

Lorsque le proton est soumis à un champ magnétique extérieur, son propre champ peut prendre deux orientations: //  $\mathbf{B}_0$  et anti //  $\mathbf{B}_0$  (une grandeur vectorielle est notée en caractères gras).

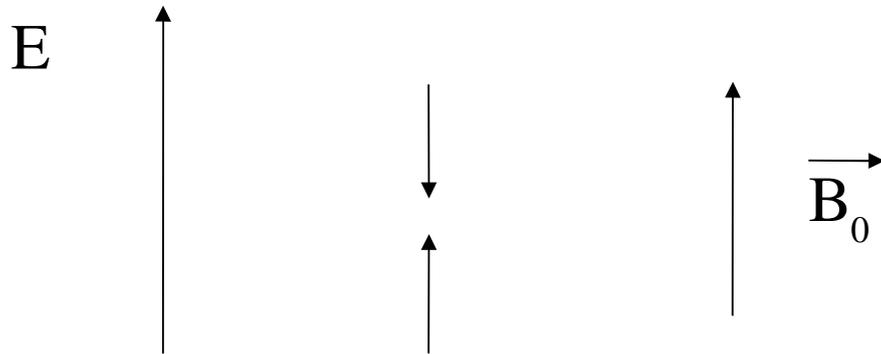
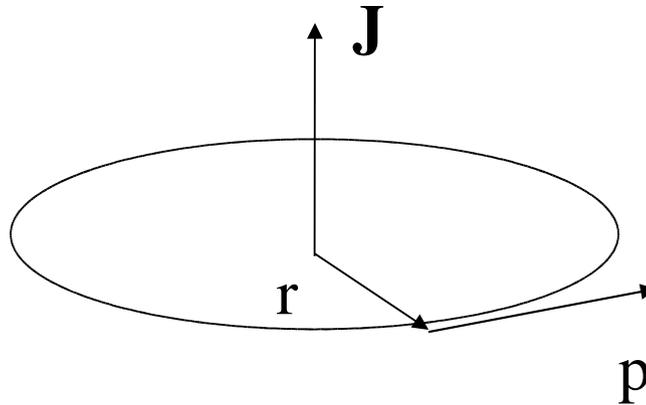


Fig. *niveaux d'énergie du proton dans un champ magnétique extérieur*

## 2. Moments angulaires et nombres quantiques de l'électron

De manière générale, le moment angulaire ou moment cinétique de rotation, d'une particule de masse  $m$  tournant sur une orbite circulaire de rayon  $r$  est représenté par un vecteur de norme  $pr$ , perpendiculaire au plan.



En langage quantique, un corps en rotation ne peut pas prendre une orientation quelconque par rapport à un axe donné (axe défini par exemple par un champ magnétique extérieur). C'est la quantification spatiale.

Les nombres quantiques  $l$  et  $m_l$  désignent le moment angulaire orbital (mouvement de l'électron gravitant dans son orbitale, autour du noyau atomique).

Les nombres quantiques  $s$  et  $m_s$ , le moment angulaire de spin (propre à l'électron souvent représenté comme la rotation de l'électron sur lui même).

Nombre quantique de moment angulaire orbital:  $l = 0, 1, 2, \dots$

Nombre quantique magnétique orbital:  $m_l = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), l$

Nombre quantique de moment angulaire de spin:  $s = 1/2$

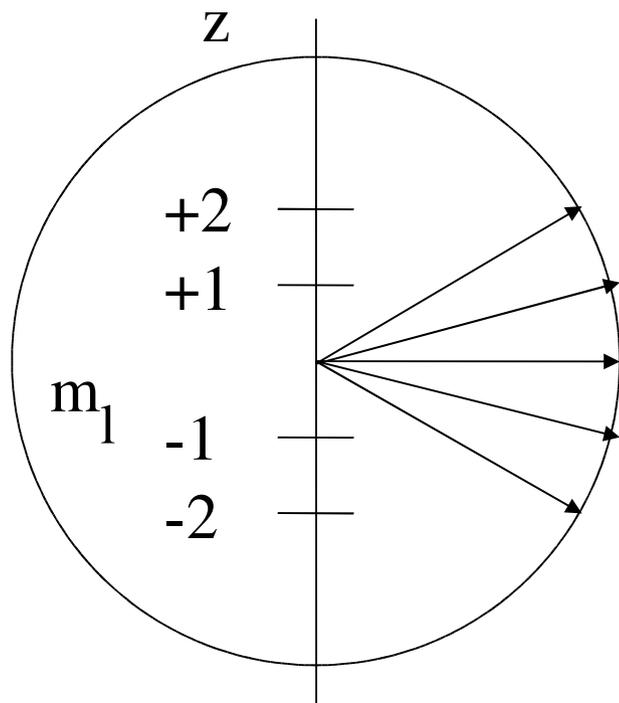
Nombre quantique magnétique de spin:  $m_s = +1/2$  et  $-1/2$

Amplitude du moment angulaire orbital:  $[l(l+1)]^{1/2} \cdot \hbar$

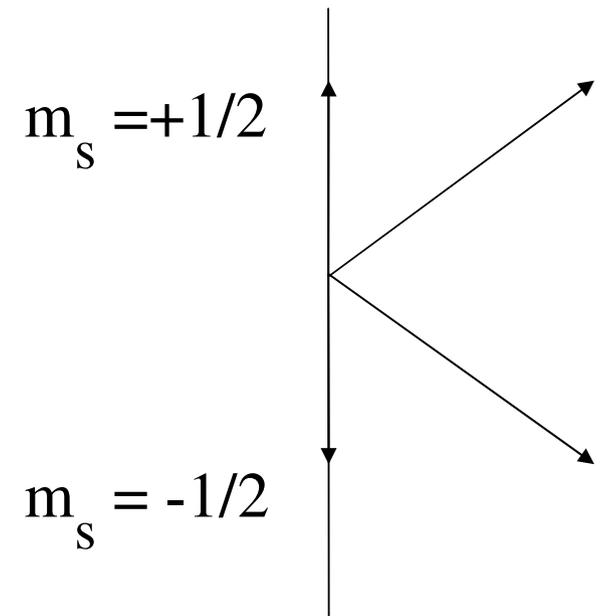
Valeur de la composante selon z du moment angulaire orbital:  $m_l \cdot \hbar$

Amplitude du moment angulaire de spin:  $[s(s+1)]^{1/2} \cdot \hbar$

Valeur de la composante selon z du moment angulaire de spin:  $m_s \cdot \hbar$



Orientations permises du moment angulaire orbital pour  $l = 2$



Orientations permises du moment angulaire de spin pour  $s = 1/2$

D'après la mécanique quantique,  $m_l$  ne peut prendre que  $2l+ 1$  valeurs. Cela signifie que la composante sur l'axe  $z$  du moment angulaire orbital ne peut prendre que  $2l+ 1$  valeurs.

Le moment angulaire de spin d'un électron dont le nombre quantique de moment angulaire de spin est  $s = + 1/2$  ne peut prendre que deux orientations par rapport à un axe donné: un électron  $\alpha$  avec  $m_s = + 1/2$  et un électron  $\beta$  avec  $m_s = - 1/2$

# 3. Moments angulaires et nombres quantiques du noyau

Le noyau considéré comme sphérique, tourne sur lui même. Il possède un moment angulaire de spin  $\mathbf{P}$ , dont l'amplitude est:  $P = [I(I+1)]^{1/2} \cdot \hbar$ .  
I est le nombre quantique de moment angulaire de spin, ou spin nucléaire:  
 $I = 0$  ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ),  $1/2$  (proton,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ), 1 (D),  $3/2$ , 2....jusqu'à 6

Le moment magnétique associé à P est:  $\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{P}$

Son amplitude est:  $\mu = \gamma \cdot [I(I+1)]^{1/2} \cdot \hbar$

$\gamma$  est le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau.

Les noyaux avec  $I = 0$  n'ont pas de moment magnétique nucléaire.

Les noyaux avec  $I = 1$  ont également un moment électrique quadripolaire qui élargit les raies. On étudie donc les noyaux avec des spins  $1/2$ . Nous étudierons la RMN du proton soit la RMP.

# 4. Le noyau dans un champ magnétique

Le moment angulaire de spin et le moment magnétique sont quantifiés. Ils ne peuvent pas prendre n'importe quelle orientation par rapport à l'axe du champ magnétique. Les valeurs permises des composantes de  $P$  et  $\mu$  selon la direction du champ sont :  $P_z = m_I \cdot \hbar$  et  $\mu_z = \gamma \cdot P_z$   $\mu_z = \gamma \cdot m_I \cdot \hbar$

$m_I$ , nombre quantique magnétique ou directionnel, caractérise l'état stationnaire du noyau.  $m_I = -I, -I+1, \dots, +I$

Il y a  $2I + 1$  valeurs permises pour  $m_I$  et donc pour  $P_z$  et  $\mu_z$ . Il y a donc  $2I + 1$  orientations possibles du moment angulaire et du moment magnétique par rapport à l'axe d'un champ magnétique extérieur.

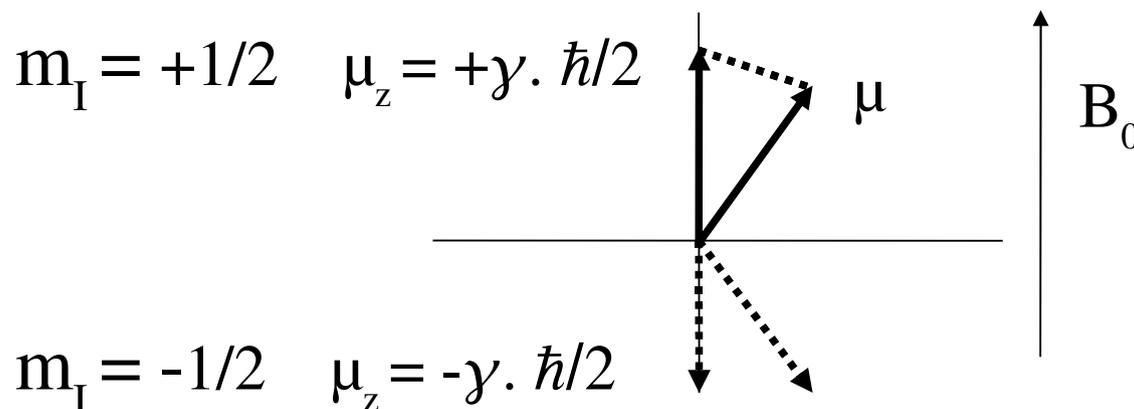
# 5. Le proton dans un champ magnétique

Le proton possède un nombre quantique de spin  $I = 1/2$  et deux valeurs du nombre quantique magnétique ou directionnel:  $m_I = +1/2$  et  $-1/2$ .

Il ne peut donc exister que dans deux états stationnaires caractérisés par  $m_I$ .

On peut donc considérer le proton comme un dipôle magnétique qui tourne autour de l'axe du champ comme une toupie. Mais contrairement à la toupie, seulement un angle est permis ( $54^\circ 44'$ ), car le proton possède un moment magnétique dont la composante  $\mu_z$  peut s'orienter parallèlement ou antiparallèlement à la direction du champ.

$$\mu_z = \gamma \cdot m_I \cdot \hbar = +\gamma \cdot \hbar / 2 \quad \text{et} \quad -\gamma \cdot \hbar / 2$$



Quantification de la direction du dipôle magnétique

# 6. Energie du proton dans $B_0$

L'énergie d'un dipôle magnétique dans un champ magnétique est:  $E = -\mu_z B_0$

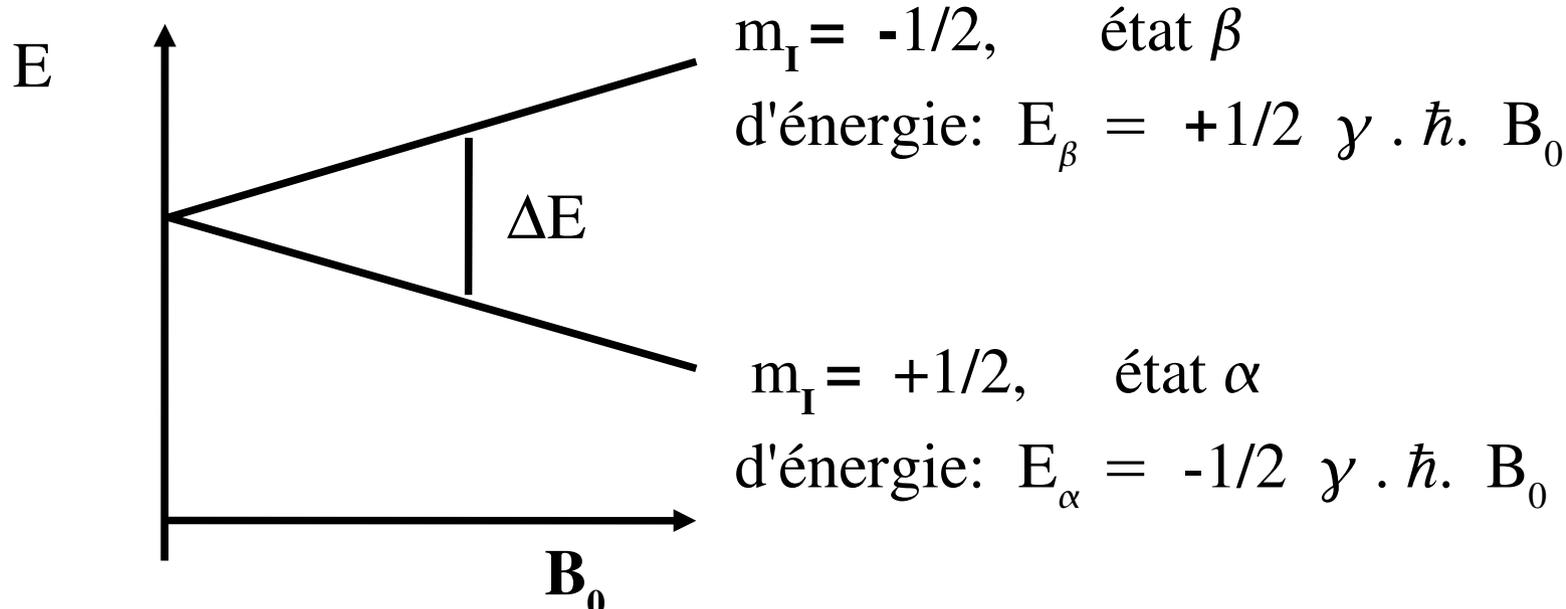
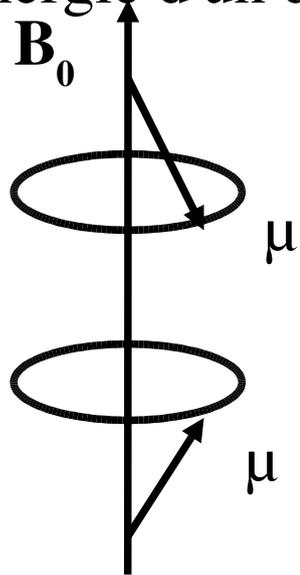


Fig. les niveaux d'énergie des deux états de spin du proton.

La résolution de l'équation de Schrödinger associée au système proton en rotation, conduit aux fonctions d'onde propres  $\alpha$  et  $\beta$  et aux valeurs propres associées  $E_\alpha$  et  $E_\beta$ . Il existe deux états de spin pour le proton. En absence de champ ces états sont dits dégénérés. Ils ont la même énergie. En présence d'un champ, cette dégénérescence est levée. Il existe deux états stationnaires ou propres pour le proton séparés par:  $\Delta E = E_\beta - E_\alpha = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0$

# 7. Population des niveaux d'énergie

Combien de protons se trouvent dans l'état  $\alpha$  et combien dans l'état  $\beta$ , dans un système à l'équilibre thermique? La réponse est donnée par la **statistique de Boltzmann**.

$$N_{\beta} / N_{\alpha} = N(m_I = -1/2) / N(m_I = +1/2) = \exp [ - (E_{\beta} - E_{\alpha}) / kT ]$$

$$N_{\beta} / N_{\alpha} = \exp (-\gamma \cdot \hbar \cdot B_0 / kT) = 1 - \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 / kT$$

$N_{\alpha}$  = nombre de protons dans l'état d'énergie  $E_{\alpha}$ .

$k$  = constante de Boltzmann =  $1,3805 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

$N_A \cdot k = R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{Mol}^{-1}$

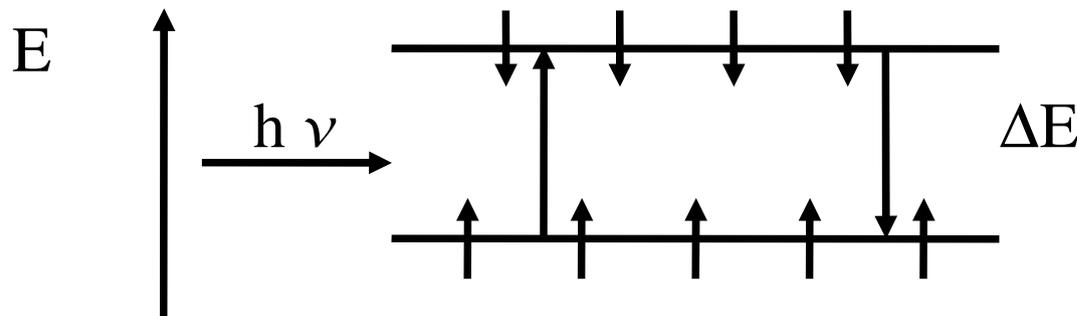
$\Delta E$  est très petit par rapport à  $kT$ , en conséquence la population des deux niveaux est presque semblable. L'excès de protons dans l'état  $E_{\alpha}$  est de l'ordre du ppm.

ex.	$B_0 = 1,41 \text{ T}$	$T = 300\text{K}$	$N_{\beta} = 0,9999904 N_{\alpha}$
	$B_0 = 7,05 \text{ T}$	$T = 300\text{K}$	$N_{\beta} = 0,99995 N_{\alpha}$

# 8. La condition de résonance

Une **transition** entre l'état  $E_\alpha$  et l'état  $E_\beta$  se produit quand un rayonnement électromagnétique d'énergie  $\Delta E = h \nu$  est absorbé. Une transition est associée à une inversion de spin. Une transition en émission peut se produire aussi, mais étant donné le léger excès de population dans l'état d'énergie inférieur, l'absorption prédomine.

On observe un signal dont l'intensité est proportionnelle à la différence de population  $N_\alpha - N_\beta$  et donc proportionnelle au nombre total de spins dans l'échantillon et donc à la concentration. Toutefois quand  $N_\alpha = N_\beta$  l'absorption et l'émission s'annulent, aucun signal n'est observé. C'est la *saturation*.



*La condition de résonance* est:  $h \nu = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0$  ou

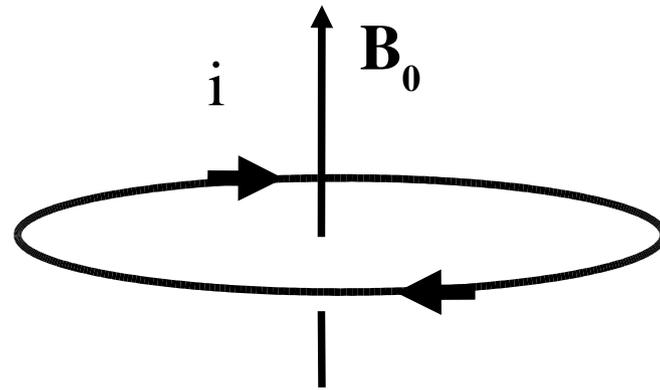
La fréquence de Larmor est:  $\nu = \gamma \cdot B_0 / 2\pi$

Dans l'état d'énergie le plus bas,  $\mu$  est en mouvement de précession (rotation) autour de  $B_0$  avec la fréquence de Larmor. Dans l'état d'énergie le plus élevé,  $\mu_z$  s'oriente selon  $-B_0$ .

Dans un champ de 1,4 tesla, la fréquence de résonance est: 60 Mhz, ce qui correspond à une onde radio de 5 m ( 2,3 T - 100 MHz; 4,6 T -200 MHz).

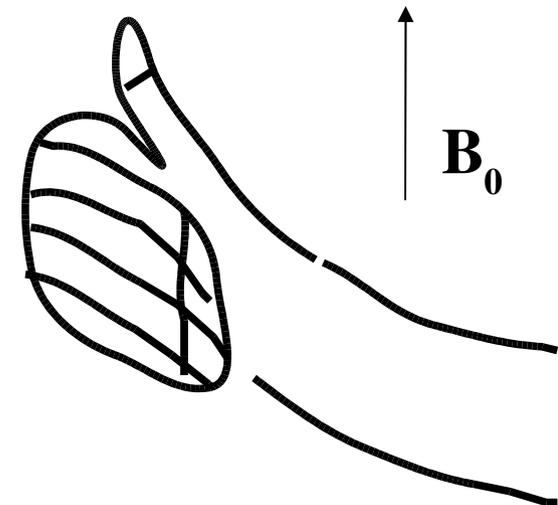
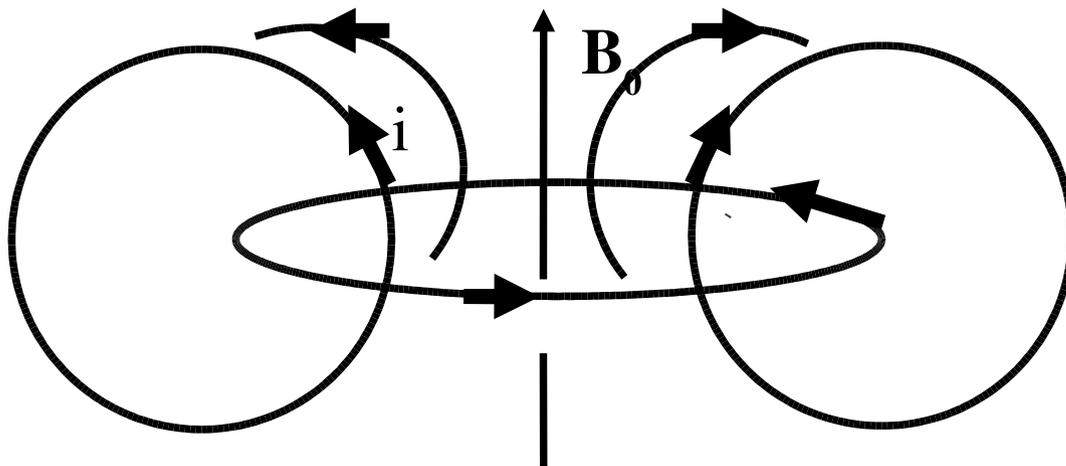
# 9. Les règles de l'électromagnétisme

## Règle de la main gauche



Un champ magnétique fait circuler un courant  $i$  dans le conducteur selon la direction représentée par la main.

## Règle de la main droite



Un courant  $i$  qui circule dans un conducteur crée un champ magnétique  $\mathbf{B}_0$  dont la direction est celle représentée par le pouce.

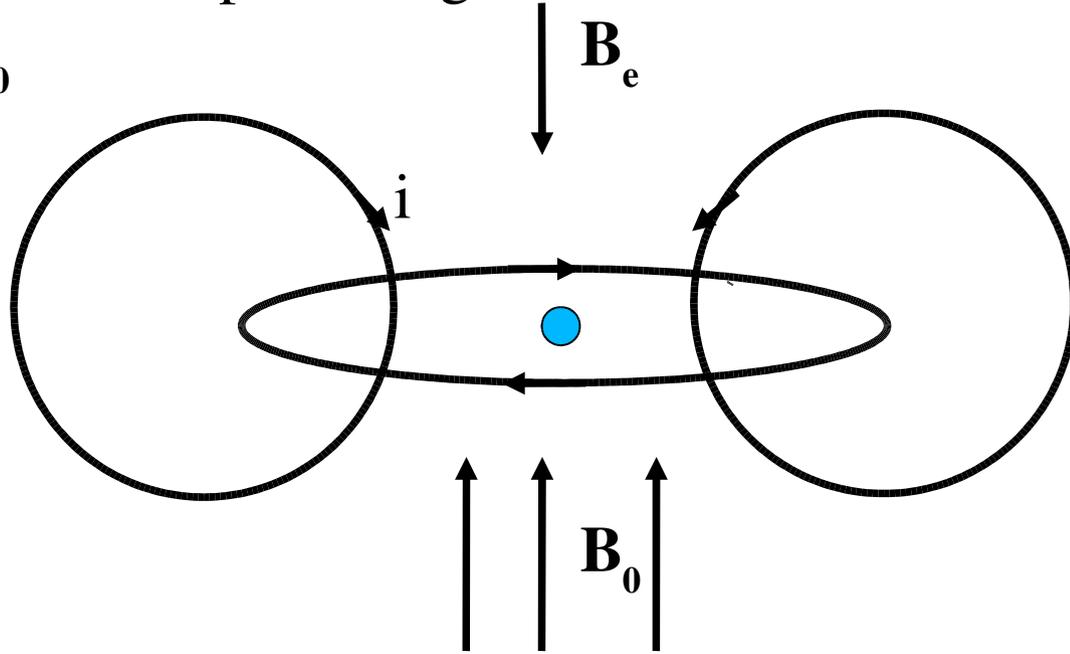
# 10. Le proton dans un atome d'hydrogène

Le proton isolé résonne au champ  $B_0$  , mais le proton dans un atome d'hydrogène est protégé par ce quelque chose qui s'appelle électron, nuage électronique, densité électronique....Il voit donc un champ local ou effectif plus petit que le champ extérieur:  $B_{\text{local}} = B_0 (1-\sigma)$

$\sigma$  ,appelée constante d'écran du proton, étant proportionnelle à la densité électronique de l'orbitale 1s de l'hydrogène.

Pour comprendre l'effet de cet écran, il faut se servir des règles de l'électromagnétisme (cf Instrumental Analysis)

Sous l'effet d'un champ magnétique  $\mathbf{B}_0$ , l'électron 1s circule dans le sens donné par la règle de la main gauche. Ce courant crée un champ magnétique dont la direction est donnée par la règle de la main droite et qui, au niveau du proton s'oppose à  $\mathbf{B}_0$



$\sigma\mathbf{B}_0$  = valeur du champ induit auprès du proton. Le proton est "blindé" vis à vis de  $\mathbf{B}_0$ , grâce à son nuage électronique. Donc pour un atome d'hydrogène, le champ  $\mathbf{B}_0$  nécessaire pour obtenir la résonance à fréquence fixe sera plus grand que celui exigé par le proton isolé, "déblindé".

# 11. Le proton dans une molécule

Considérons le proton dans une molécule, lié à un atome de carbone par une liaison  $\sigma$ . La densité électronique de l'hydrogène est réduite, car l'atome de carbone est plus électronégatif que l'hydrogène.

$$\chi \text{ (Pauling) (H)} = 2,1 \text{ et } \chi \text{ (Pauling) (C)} = 2,5$$

L'effet d'écran de l'électron 1s qui fait maintenant partie de la liaison  $\sigma$  est plus petit que dans l'atome d'hydrogène isolé. Un atome d'hydrogène lié à un atome de carbone est "déblindé" par rapport à un atome d'hydrogène isolé. Le déblindage est corrélé à la distribution électronique dans la liaison reliant l'atome d'hydrogène au reste de la molécule.

En conséquence, les protons du méthane sont plus blindés que ceux du chlorure de méthyle et résonnent à champ élevé. La valeur exacte du champ ou de la fréquence de résonance dépend de l'environnement chimique. Cette distribution des fréquences de résonance en fonction de l'environnement électronique du proton et donc de la nature chimique auquel le proton appartient est appelée:

**déplacement chimique** (chemical shift).

Plus  $\sigma \downarrow$ , plus le déplacement chimique  $\uparrow$  et plus les protons sont "déblindés".

# Spectre rmn de l'acétate de benzyle

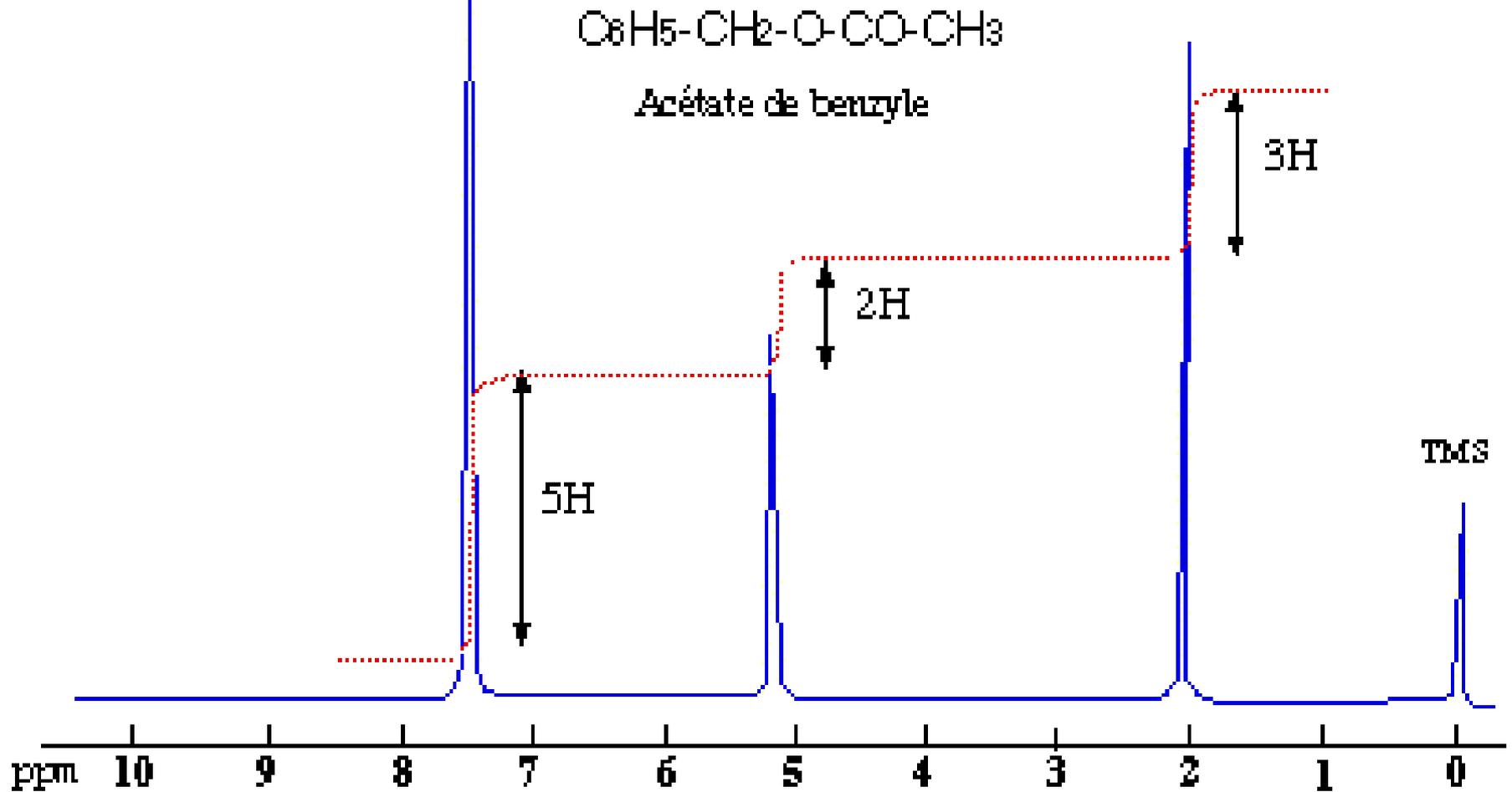
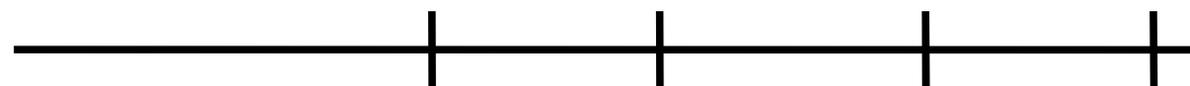


Fig 3

La courbe d'intégration en rouge représente la surface des pics d'absorption. Les surfaces sont dans le rapport 5:2:3, correspondant aux nombres de protons qui résonnent.

# 12. La mesure du déplacement chimique

Il est difficile de quantifier le déplacement chimique, car les spectromètres ont des valeurs de champ différentes: 1,4 tesla, 2,3 T... 9,2 T.. et donc des valeurs de fréquences de résonance différentes. Il faut introduire une mesure relative avec, pour référence, le pic de résonance d'une substance standard: par exemple, le TMS, tétraméthylsilane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ .



	7	5	2	0	$\delta$
Hz	433	300	116		(60 Mhz ou 1,4 T)
Hz	721	500	193		(100 Mhz ou 2,3 T)

Pour un spectromètre à 60 MHz, les valeurs des fréquences de résonance des protons de l'acétate de benzyle sont différentes de celles d'un spectro à 100 Mhz. Il faut introduire un paramètre sans dimension:  $\delta$  .

$$\delta = [\nu(\text{substance}) - \nu(\text{référence})] / \nu_0$$

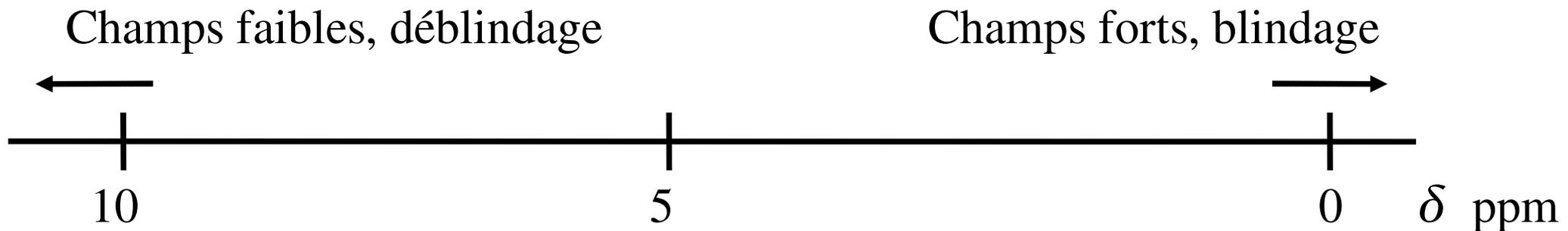
$\nu_0$  = fréquence de fonctionnement du spectromètre

$$\delta = (116 - 0) / 60 \times 10^6 = 1,93 \times 10^{-6} = 1,93 \text{ ppm.}$$

$$\delta = (193 - 0) / 100 \times 10^6 = 1,93 \times 10^{-6} = 1,93 \text{ ppm}$$

la valeur de  $\delta$  est la même quelle que soit la valeur de la fréquence de résonance.

Le TMS a 12 protons magnétiquement semblables. L'électronégativité du Si est plus petite que celle du C [ $\chi$  (Pauling) (Si) = 1,8 ], en conséquence le blindage des protons est renforcé. L'effet d'écran est fort, les noyaux sont blindés, il faut augmenter le champ  $B_0$  pour faire apparaître la résonance.



Composé	$\delta$ (ppm du TMS)
$\text{CH}_4$	0,23
$\text{CH}_3 \text{Cl}$	3,05 (2,82 ppm + bas que $\text{CH}_4$ )
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	5,33 (2,28 ppm + bas que $\text{CH}_3 \text{Cl}$ )
$\text{CHCl}_3$	7,24 (1,91 ppm + bas que $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )

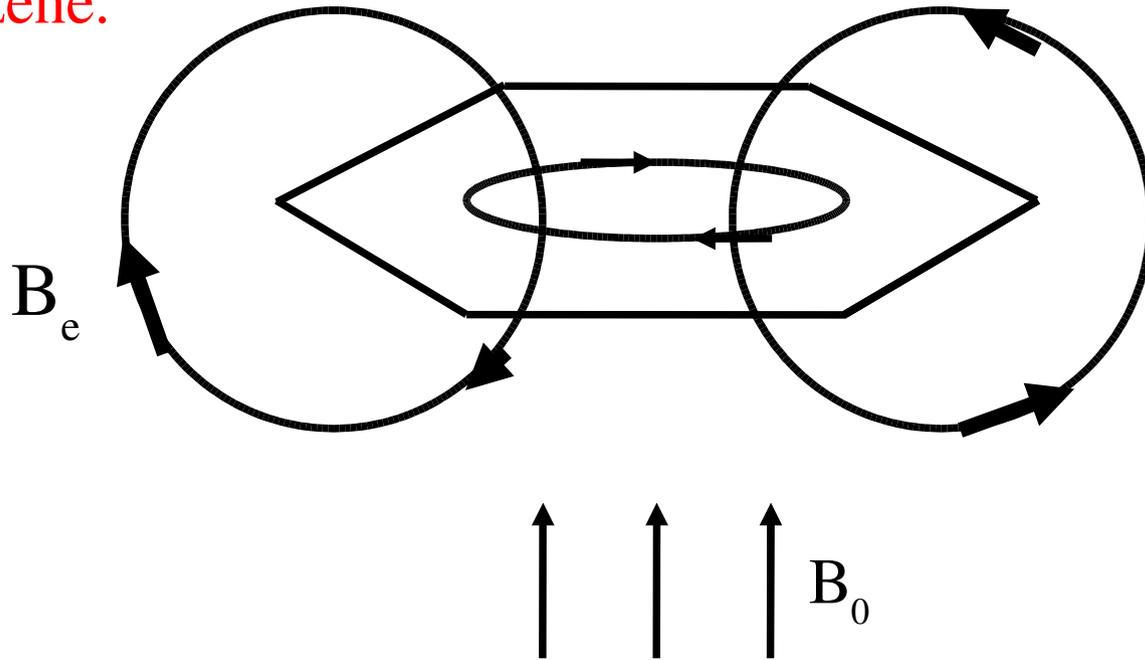
L'effet de diminution de la densité électronique autour du/des protons est cumulatif mais pas strictement additif.

Le déblindage décroît rapidement avec la distance de l'atome électronégatif: dans  $\text{CH}_3\text{Cl}_2\text{Cl}$ , les protons méthyle ont un  $\delta$  de 1,33ppm.

# 13. Anisotropie magnétique

Le déplacement chimique dépend du déblindage occasionné par la liaison. Il est aussi dû à l'anisotropie magnétique des groupes voisins. Un groupe, considéré comme un ensemble d'électrons est anisotropique magnétiquement, si la circulation des électrons sous l'influence du champ magnétique  $B_0$  dépend de l'orientation de ce groupe par rapport au champ.

ex. **Benzène.**



Les électrons  $\pi$  délocalisés circulent selon la règle de la main gauche, sous l'influence de  $\mathbf{B}_0$ . Selon la règle de la main droite, ce courant crée un champ magnétique dont la direction est telle que  $\mathbf{B}_0$  est renforcé à la périphérie du benzène et que  $\mathbf{B}_e$  s'oppose à  $\mathbf{B}_0$  au dessus et en dessous du plan du benzène, créant un "courant de cycle".

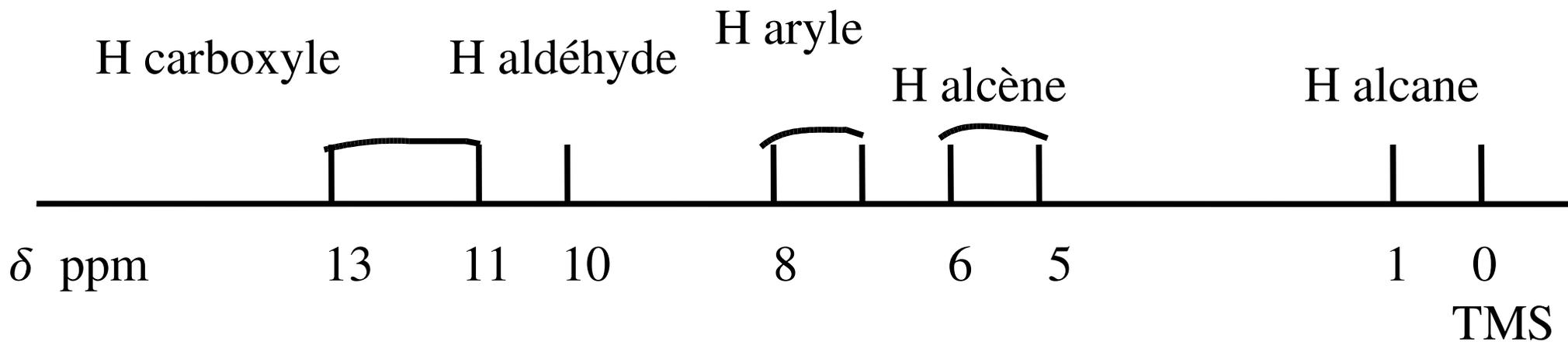
Les protons aromatiques, à la périphérie, résonnent à un champ inférieur à celui attendu dans le cas du déplacement chimique occasionné seulement par une liaison  $\sigma$ , puisque le champ magnétique extérieur est pour eux devenu:  $\mathbf{B}_0 + \mathbf{B}_e$

**Le TMS** a des protons très blindés, bien protégés de  $B_0$ ; il faut fortement augmenter le champ pour obtenir la résonance qui se fait donc à champ fort.

**Les protons alkyle** résonnent à champs forts. **Les protons aryles** résonnent à champs faibles. Puisque le champ vu est supérieur à  $B_0$ , les protons aryles absorbent à champ + faible que les protons alkyles.

ex. **aldéhyde**

Un proton attaché à un C  $sp^2$  ( $HC = O$ ,  $C = CH_2$ ) absorbe à champ plus faible qu'un proton alkyle.



Positions relatives des raies d'absorption dans le spectre rmn.