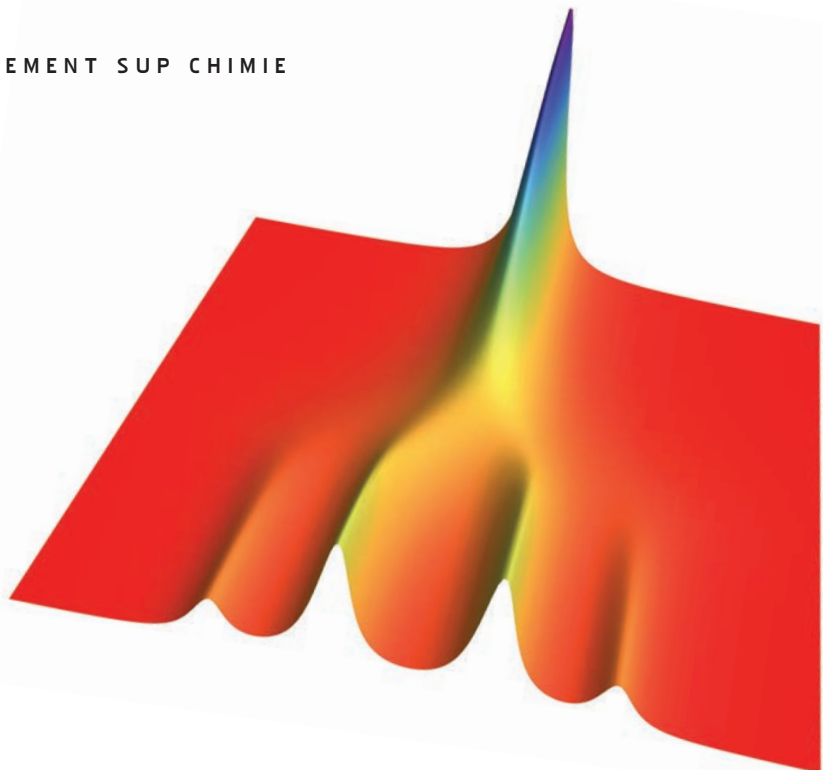




ENSEIGNEMENT SUP CHIMIE



P. J. Hore

Traduction : Alan Rodney

LA SPECTROSCOPIE À RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Original English
language edition by

OXFORD
UNIVERSITY PRESS

edp sciences



La spectroscopie à résonance magnétique nucléaire

DEUXIÈME ÉDITION

P. J. Hore

Traduction : Alan Rodney

Original English
language edition by

OXFORD
UNIVERSITY PRESS

edp sciences

"Nuclear Magnetic Resonance", 2nd Edition, was originally published in English in 2015. This translation is published by arrangement with Oxford University Press. EDP Sciences is solely responsible for this translation from the original work and Oxford University Press shall have no liability for any errors, omissions or inaccuracies or ambiguities in such translation or for any losses caused by reliance thereon.

© P. J. Hore 2015.

L'auteur a fait valoir ses droits moraux.

Imprimé en France

ISBN (papier) : 978-2-7598-2119-8 - ISBN (ebook) : 978-2-7598-2368-0

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2019

Avant-propos de la première édition

La résonance magnétique nucléaire offre une technique flexible et extrêmement puissante pour analyser la structure et la dynamique des molécules. De nos jours, on ne trouve guère de laboratoire de chimie non équipé avec un spectromètre RMN ou qui ne dispense de cours universitaire en chimie au niveau licence n'incluant pas un module sur la RMN. Ce livre offre une introduction claire et concise aux principes physiques de la RMN des liquides et des interactions qui vont générer des spectres RMN. Les six chapitres décrivent et expliquent comment les spins nucléaires interagissent avec un champ magnétique (le décalage chimique) et entre eux (le couplage scalaire ou « spin-spin ») ; ils analysent comment les spectres de RMN sont affectés par des états d'équilibre chimique (les échanges) et le mouvement moléculaire (relaxation) et se terminent par une esquisse des protocoles expérimentaux utilisés pour quelques expériences en RMN à une (ou à deux) dimension(s). Je me suis efforcé de rester simple dans mon exposé des faits : le texte ne comprend donc que l'essentiel des mathématiques et des aspects théoriques nécessaires. Ce qui est important est de bien comprendre les fondements de la technique de la RMN et comment on peut les appliquer à des problèmes intéressants d'un point de vue chimique.

Je suis redevable – pour le choix de la forme et le contenu de ce texte qui est relativement court – à ceux-là mêmes qui m'ont enseigné la résonance magnétique, à savoir, Keith McLauchlan, Rob Kaptein et Ray Freeman – surtout Keith et Ray dont j'ai hérité des cours de licence il y a dix ans et sur lesquels mon texte repose. J'ai une dette et une profonde reconnaissance vis-à-vis de ces trois collègues. Je remercie également Jonathan Jones, qui a relu avec soin et perspicacité le manuscrit dans sa totalité et qui m'a fait plusieurs commentaires très pertinents sur presque chacune des pages ; de même mes remerciements vont à Paul Hodgkinson, Mark Wormald et Pete Biggs qui ont su désenchevêtrer, toujours avec le sourire, les problèmes d'ordinateur que j'ai rencontrés (et parfois créés moi-même) en dessinant les figures ; enfin et *last but not least*, Craig Morton et Mark Wormald, qui m'ont généreusement permis de reproduire leurs très beaux spectres.

Oxford, octobre 1994, P. J. Hore

Avant-propos de la seconde édition

Bien que la pratique de la spectroscopie en RMN ait beaucoup évolué ces 20 dernières années, les principes physiques qui sous-tendent la RMN d'états liquides – à la fois objet et objectif de ce petit livre – sont restés, pour l'essentiel, inchangés. En 1995, nous avions déjà une excellente compréhension des déplacements chimiques, des couplages scalaires ou « spin-spin », des échanges chimiques, de la relaxation de spin et des effets produits au niveau des spectres de RMN, et cela était vrai du moins au niveau de la plupart des cours universitaires donnés en licence (ou équivalents). Par conséquent, le contenu de cette seconde édition ne diffère pas énormément de celui de la première. Les ajouts les plus significatifs au texte visent à décrire des techniques expérimentales plus proches de nous, par exemple INEPT, HSQC et la RMN tridimensionnelle.

J'ai corrigé quelques erreurs, quelques imprécisions et certaines présentations par trop simplifiées de la première édition, sans – du moins, je l'espère – en introduire de nouvelles. Si jamais vous vous rendez compte d'une anomalie, quelle qu'elle soit, s'il vous plaît, faites-le moi savoir. Rétrospectivement, quelques sections de la première édition ne me semblaient plus satisfaisantes. En particulier, j'ai réarrangé les sections sur l'anisotropie de groupes voisins, sur le couplage fort, les spins équivalents, le couplage dipolaire, sur le modèle vectoriel et sur la RMN à deux dimensions. Les symboles utilisés pour les fréquences de Larmor et les rotations induites par des impulsions radiofréquences sont maintenant conformes aux usages modernes. J'ai également apporté de nombreux petits changements au texte pour le rendre plus facile à suivre, et quelques améliorations « cosmétiques » aux figures.

J'ai ajouté dix exercices à la fin de chaque chapitre. Certains sont plutôt simples à résoudre, d'autres sans doute présentent un défi aux lecteurs. Mon espoir est qu'ils vous aident à valider et à approfondir votre compréhension des principes de la RMN. Les réponses aux problèmes sont données à la fin du livre. Chaque chapitre se termine par un bref résumé.

J'ai rédigé – coécrit avec Jonathan Jones et Steve Wimperis en 2000 – un autre livre chez Oxford University Press, dans la série *Introduction à la chimie*, sous le titre, *NMR: the Toolkit [boîte à outils]*, qui va aussi connaître sa seconde édition. Il peut être considéré comme la suite logique de celui-ci, et s'adresse à tous ceux qui souhaitent en savoir plus sur le fonctionnement opérationnel des séquences de pulsation de RMN et se faire une idée plus précise quant aux mécanismes de la mécanique quantique sous-jacents. Ainsi, les lecteurs qui seraient peut-être frustrés par une absence de détail et de traitement rigoureux sur

ces questions quantiques pourraient trouver *The Toolkit* plus en phase avec leurs goûts personnels.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Rod Wasylisen pour le temps passé à identifier, comme il l'a fait, certaines lacunes de la première édition. Je remercie aussi beaucoup Geoffrey Bodenhausen et Gareth Morris qui m'ont gentiment transmis des commentaires détaillés sur le texte de la première édition et de sages suggestions en vue d'y apporter des améliorations. Je remercie également Susannah Worster pour son aide sur le glossaire, Jakub Sowa pour son aide avec Chemdraw®, Christina Redfield pour leurs spectres de 950 MHz du lysozyme et Pete Biggs qui a réussi à redonner vie à des versions sur ordinateur de figures que j'avais dessinées il y a 20 ans mais au moyen d'un logiciel aujourd'hui obsolète.

Oxford, octobre 2014, P. J. Hore

Sommaire

Avant-propos de la première édition	v
Avant-propos de la seconde édition	vi
Sommaire	ix
1. Introduction	1
1.1. Introduction	1
1.2. Moment cinétique et magnétisme nucléaire	2
1.3. Spectroscopie RMN	5
1.4. Résumé	9
1.5. Exercices	10
2. Déplacements chimiques	11
2.1. Introduction	11
2.2. Blindage nucléaire	12
2.3. Origine des déplacements chimiques	18
2.4. Contributions au blindage nucléaire	19
2.5. Résumé	26
2.6. Exercices	26
3. Couplages scalaires (-J)	29
3.1. Introduction	29
3.2. Effet sur les spectres de RMN	29
3.3. Schémas de multiplet	32
3.4. Exemples	39
3.5. Couplages forts et spins équivalents	42
3.6. Mécanisme de couplage scalaire	45
3.7. Propriétés des couplages scalaires (J)	48
3.8. Couplage dipolaire	51
3.9. Résumé	56
3.10. Exercices	56
4. Échanges chimiques	59
4.1. Introduction	59
4.2. Échanges symétriques entre deux sites	60

4.3. Échanges asymétriques entre deux sites	63
4.4. Exemples	65
4.5. Résumé	73
4.6. Exercices	73
5. Relaxation de spin	75
5.1. Introduction	75
5.2. Relaxation longitudinale (spin-réseau)	75
5.3. Mouvements rotationnels dans un liquide	77
5.4. La relaxation longitudinale (suite)	79
5.5. L'effet Overhauser nucléaire (NOE)	81
5.6. Relaxation transversale (spin-spin)	85
5.7. Relaxation quadripolaire	87
5.8. Exemples-structures	89
5.9. Exemples – dynamique	92
5.10. Résumé	95
5.11. Exercices	95
6. Expériences en RMN	97
6.1. Introduction	97
6.2. Principes expérimentaux	97
6.3. Modèle vectoriel	99
6.4. Mesures de temps de relaxation	106
6.5. Séquence INEPT	110
6.6. La RMN bidimensionnelle	113
6.7. RMN tridimensionnelle	119
6.8. Résumé	120
6.9. Exercices	121
Annexe A. Dipôles magnétiques	123
Glossaire	125
Bibliographie	127
Réponses aux exercices	129



Introduction

1.1. Introduction

Les molécules sont des objets extrêmement petits, c'est ce qui les rend difficiles à observer directement. On a besoin – pour apprendre leurs structures, leurs mouvements, leurs réactions et interactions – d'espions microscopiques capables de relayer des informations sur leurs hôtes moléculaires sans les perturber de manière significative. Ces « espions », objet de ce livre, sont les noyaux atomiques et ce qui signe le succès de leur mission d'espionnage est leur magnétisme.

Le moment magnétique du noyau est extrêmement sensible à l'état environnant et, pourtant, il n'a que peu d'interactions avec lui. Puisque la plupart des éléments possèdent au moins un isotope magnétique naturel, on peut constater que presque toutes les molécules qui viennent à l'esprit ont un, ou plusieurs, « espion(s) » déjà en place, mais qui ont une influence négligeable sur les propriétés moléculaires que l'on souhaite analyser.

Un noyau magnétique placé dans un champ magnétique possède un nombre peu élevé de niveaux d'énergie quantifiés. Dans le cas du noyau d'hydrogène, il en existe deux. Pour simplifier, disons que la distinction des deux niveaux se trouve dans l'orientation du moment magnétique nucléaire, alignée soit dans le *même sens* que celui du champ magnétique, soit dans le *sens opposé*. L'espacement entre ces deux niveaux d'énergie, ΔE , dépend – et ce n'est pas une surprise – de la valeur du moment magnétique nucléaire et de l'intensité du champ magnétique. On peut mesurer ΔE au moyen d'un rayonnement électromagnétique pour provoquer une transition entre les deux niveaux d'énergie. Cela se produira quand la fréquence de ce rayonnement, ν_{NMR} , remplit la *condition de résonance*, à savoir $\Delta E = h\nu_{\text{NMR}}$, où h est la constante de Planck. Pour l'essentiel, nous venons de donner ici une description de la *spectroscopie par résonance magnétique nucléaire*.

Pour un champ magnétique donné, l'espacement d'énergie ΔE et, par conséquent, la fréquence de résonance sont déterminés pour le choix de nucléide (ou type d'atome) car chacun (^1H , ^2H , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , etc.) possède un moment magnétique caractéristique. Mais la technique RMN permet bien plus que la possibilité de distinguer l'hydrogène du deutérium, ou le ^{13}C du ^{14}N . Heureusement pour nous autres chimistes, la fréquence de résonance dépend aussi de l'environnement chimique du noyau dans la molécule que l'on examine, quoiqu'en

Je suis redevable à Ray Freeman pour sa comparaison imagée de l'espion.

Cette introduction élémentaire à la RMN est quelquefois un peu trop simplifiée. C'est voulu de ma part, car cela permet d'éviter un exposé sur la mécanique quantique des phénomènes de spin dans un champ magnétique. Une description plus détaillée de certains aspects de la dynamique des spins sera donnée dans les chapitres suivants. On peut également se référer à des exposés plus détaillés, par exemple, chez Levitt (2008), Keeler (2010) et Hore, Jones, et Wimperis (2015).

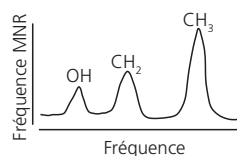


Fig. 1.1 Le spectre RMN du ^1H de l'éthanol en phase liquide, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, montre les fréquences de résonance distinctes des trois types d'atome d'hydrogène (H), présents dans la molécule. Figure adaptée de J. T. Arnold, S. S. Dharmatti, et M. E. Packard, *J. Chem. Phys.*, 19 (1951) 507). Un spectre à plus haute résolution de l'éthanol est donné à la figure 3.1.

partie seulement, par un phénomène appelé le *déplacement chimique*. La figure 1.1, par exemple, montre le spectre RMN de noyaux d'hydrogène dans de l'éthanol en phase liquide, CH₃CH₂OH. Les trois types d'atome H ont des fréquences de résonance différentes et produisent ainsi trois signaux distincts dans le spectre, que l'on identifie par leurs aires, dans un rapport 3:2:1, ce qui indique le nombre d'atomes d'hydrogène dans chaque molécule : CH₃, CH₂ et OH. Ce spectre, d'assez mauvaise qualité, il faut le dire, a été enregistré lors de l'utilisation de la technique RMN à ses débuts, mais il suggère, cependant, la manière dont on peut l'appliquer à sonder des molécules au niveau atomique.

1.2. Moment cinétique et magnétisme nucléaire

Ayant vu, très brièvement, en quoi consiste la RMN, nous pouvons à présent revenir au début de l'exposé pour rappeler les origines et les propriétés du magnétisme nucléaire.

Tableau 1.1 Les nombres quantiques de spin nucléaire (*I*) pour certains nucléides courants.

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

Les vecteurs (dimensions ayant une direction et une magnitude) sont imprimés en ***italique gras***. Ainsi le vecteur du moment cinétique, ***I***, ne doit pas être confondu avec le nombre de spin quantique *I*.

Moment de spin cinétique

Un noyau magnétique possède un moment cinétique spécifique, appelé *spin*, dont la magnitude est quantifiée en unités de \hbar ($= h/2\pi$).

$$L'intensité du moment cinétique nucléaire = \sqrt{I(I+1)} \hbar. \quad (1.1)$$

Le nombre quantique de spin, *I*, d'un noyau donné peut prendre les valeurs suivantes :

$$I = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (1.2)$$

où $I > \frac{1}{2}$ est plutôt rare. Le tableau 1.1 montre les nombres quantiques de spin pour une sélection de noyaux. Il convient de noter que des isotopes d'un même élément peuvent avoir des nombres quantiques différents et que certains noyaux communs, notamment le ¹²C et le ¹⁶O, ont *I* = 0, c'est-à-dire qu'ils ne possèdent pas de moment cinétique et, par conséquent, ne permettent pas d'obtenir un spectre en RMN. On désigne un noyau caractérisé par un nombre quantique de spin *I*, par « spin-*I* ». Les électrons, les neutrons et les protons (les noyaux de ¹H) ont un spin- $\frac{1}{2}$. Pour se conformer aux usages des applications de la RMN, le terme « spin » est utilisé comme synonyme de noyaux magnétiques, et « protons » comme synonyme de noyaux d'hydrogène ¹H.

Le nombre quantique de spin d'un noyau est déterminé largement par le nombre de nucléons non appariés. Par exemple, un isotope tel que le ¹²C possède le même nombre de protons et de neutrons : chaque proton est apparié avec un spin dit « antiparallèle » ; de même pour les neutrons, ce qui donne un moment cinétique de spin net égal à zéro (*I* = 0). Un noyau qui comprend un nombre impair de protons et de neutrons (par exemple le ¹⁴N, avec sept de chaque type de nucléon), en règle générale,

a un nombre quantique entier, non nul parce que le nombre de nucléons non appariés est pair et chacun contribue pour une valeur $\frac{1}{2}$ à I . Il est toutefois difficile de prédire combien de protons et combien de neutrons précisément vont être non appariés sauf dans des cas simples tels que celui du ^2H (deutérium). Ces idées peuvent être étendues pour englober les noyaux avec un nombre pair de protons ou un nombre impair de neutrons, ou le contraire, et ils ont généralement un nombre quantique en demi-entier en raison du nombre pair de nucléons non appariés. Ces règles plutôt simplistes, non infaillibles, sont regroupées en tableau 1.2.

Le moment cinétique de spin peut être considéré comme un vecteur, I , dont l'orientation et la magnitude sont quantifiées. Dans cette représentation vectorielle, I a la longueur $\sqrt{I(I+1)}\hbar$ (Éq. 1.1) et est caractérisée par $2I + 1$ projections permises sur un des axes, choisi arbitrairement, indiqué par z . Cela signifie que la projection de I sur l'axe z est quantifiée :

$$I_z = m\hbar, \quad (1.3)$$

où m , le nombre quantique magnétique, possède $2I + 1$ valeurs entre $+I$ et $-I$:

$$m = I, I-1, I-2, \dots -I. \quad (1.4)$$

Tableau 1.2 Les règles permettant de prédire le nombre quantique de spin (I) à partir du nombre de protons et de neutrons présents dans un noyau.

Nombre de protons	Nombre de neutrons	I
pair	pair	0
impair	impair	1 ou 2 ou 3 ou...
pair	impair	$\frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$ ou $\frac{5}{2}$ ou...
impair	pair	$\frac{1}{2}$ ou $\frac{3}{2}$ ou $\frac{5}{2}$ ou...

Par exemple, le moment cinétique d'un noyau de spin- $\frac{1}{2}$ (ex. ^1H , ^{13}C) a deux composantes z , $I_z = \pm\frac{1}{2}\hbar$, tandis qu'un noyau avec $I = 1$ en a trois, $I_z = 0, \pm\hbar$. Cette *quantification spatiale* est illustrée dans la figure 1.2. En l'absence de champ magnétique, l'axe de quantification est arbitraire et toutes les orientations $2I + 1$ sont équiprobables et possèdent la même énergie.

Moments magnétiques nucléaires

Le moment magnétique d'un noyau est étroitement lié à son spin. Pour être plus précis, le moment magnétique μ (également une valeur vectorielle) est relié à I par :

$$\mu = \gamma I, \quad (1.5)$$

où γ est le rapport gyromagnétique du noyau.

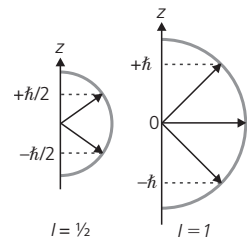


Fig. 1.2 La quantification spatiale du moment cinétique des noyaux spin- $\frac{1}{2}$ et spin-1. Les longueurs des vecteurs (Eq. 1.1) sont $\frac{\sqrt{3}}{2}\hbar$ et $\sqrt{2}\hbar$, respectivement. Leurs composantes z sont données par les équations 1.3 et 1.4.

La magnitude du moment magnétique, c'est-à-dire la longueur du vecteur μ , est $\gamma\sqrt{I(I+1)}\hbar$.

Le tableau 1.3 montre les rapports gyromagnétiques pour quelques noyaux courants utilisés en analyses de RMN. Il faut noter que le moment magnétique d'un noyau n'est pas simplement la somme des différents moments magnétiques des protons et des neutrons non appariés.

Tableau 1.3 Rapports gyromagnétiques et fréquences RMN (dans un champ magnétique de 9,4 T) avec une abondance de nucléides sélectionnés.

	$\gamma/10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$\nu_{\text{NMR}}/\text{MHz}$	Abondance naturelle/%
^1H	26,752	400,0	99,985
^2H	4,107	61,4	0,015
^{13}C	6,728	100,6	1,108
^{14}N	1,934	28,9	99,63
^{15}N	-2,713	40,5	0,37
^{17}O	-3,628	54,3	0,037
^{19}F	25,181	376,5	100,0
^{29}Si	-5,319	79,6	4,70
^{31}P	10,839	162,1	100,0

En résumé, le moment magnétique d'un noyau est parallèle au moment cinétique du spin ou, parfois, antiparallèle pour des noyaux avec un rapport γ négatif. Dans les deux cas, la magnitude et l'orientation sont quantifiées.

Niveaux d'énergie

En l'absence d'un champ magnétique, les niveaux d'énergie $2I + 1$ d'un noyau spin- I auront tous la même énergie. Cette « dégénérescence » disparaît dès qu'on applique un champ magnétique : en physique classique, l'énergie d'un moment magnétique μ dans un champ magnétique B (encore un vecteur) peut être transcrite en termes du produit scalaire des deux vecteurs :

$$E = -\mu \cdot B. \tag{1.6}$$

En présence d'un fort champ magnétique, l'axe de quantification du spin (z) n'est plus arbitraire mais coïncide avec l'orientation du champ.

On en déduit que :

$$E = -\mu \cdot B = -\mu_z B, \tag{1.7}$$

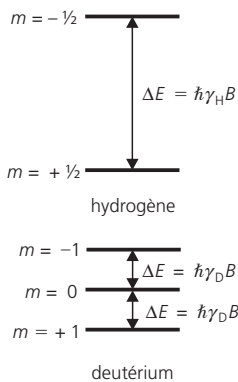
où μ_z est le composant z de μ (la projection de μ sur B) et B l'intensité du champ (c'est-à-dire la magnitude du vecteur B). Les équations 1.3 et 1.5 nous donnent $\mu_z = \gamma I_z = m\hbar\gamma$ tel que

$$E = -m\hbar\gamma B. \tag{1.8}$$

Cela signifie que l'énergie du noyau a été décalée d'une quantité proportionnelle à l'intensité du champ magnétique, au rapport gyromagnétique et au composant z du moment cinétique. Les niveaux $2I + 1$ d'un noyau de spin- I sont espacés de manière constante, avec un écart d'énergie de $\hbar\gamma B$ (Fig. 1.3).

Le produit scalaire de deux vecteurs a et b est $a \cdot b = abc\cos\theta$, où θ est l'angle entre eux et a et b et leurs valeurs absolues. La projection de b sur a a la magnitude $b\cos\theta$.

Fig. 1.3 Niveaux d'énergie de noyaux d'hydrogène ($I = \frac{1}{2}$) et de deutérium ($I = 1$) dans un champ magnétique B . On notera que $\gamma_H > \gamma_D > 0$. Les subdivisions de niveau d'énergie ici ne sont pas à l'échelle. Pour les noyaux avec $\gamma < 0$ (ex. ^{15}N), le niveau avec la valeur la plus négative de m possède le niveau d'énergie le plus bas.



La règle de sélection pour une application en spectroscopie RMN est que $\Delta m = \pm 1$ de sorte que les transitions permises ont lieu entre deux niveaux d'énergie adjacents. Ainsi, la condition nécessaire à la résonance est donnée par

$$\Delta E = \hbar |\gamma| B \quad (1.9)$$

pour une fréquence de résonance ($= \Delta E/h$)

$$\nu_{\text{NMR}} = \frac{|\gamma| B}{2\pi} \quad (1.10)$$

Toutes les transitions $2l$ permises pour un noyau de spin- l ont la même énergie. Un traitement plus détaillé de la quantification du moment cinétique se trouve dans l'ouvrage d'Atkins et Friedman (2011), cité dans la bibliographie *in fine*.

Le champ magnétique subi par un noyau dans *un atome* ou dans *une molécule* diffère un peu du champ externe, de sorte que la fréquence de résonance exacte caractérise l'environnement chimique de ce noyau. Cette source s'appelle le *déplacement chimique* (Fig. 1.1, Sect. 1.3 et Chap. 2).

γ apparaît dans les équations 1.9 et 1.10 écrit $|\gamma|$ pour assurer que ΔE et ν_{NMR} sont tous les deux positifs pour des noyaux avec des rapports gyromagnétiques négatifs, par exemple ^{15}N et ^{29}Si .

1.3. Spectroscopie RMN

Fréquences de résonance et déplacements chimiques

Généralement, l'intensité du champ magnétique pour une application de la RMN est de 9,4 T (T = tesla), environ 10^5 fois plus forte que celle du champ magnétique de la Terre. On peut prédire, d'après l'équation 1.10 (pour des noyaux d'hydrogène), que la fréquence de résonance $\nu_{\text{NMR}} = 4 \times 10^8 \text{ Hz} = 400 \text{ MHz}$ (cf. Tab. 1.3 pour la valeur de γ). Cette valeur se situe dans la région des radiofréquences du spectre électromagnétique et correspond à une longueur d'onde de 75 cm. Le rayonnement nécessaire pour induire des transitions de RMN s'appelle donc *le champ de radiofréquences*. Des champs magnétiques dont l'intensité se situe dans la gamme 2,35-23,5 T sont employés couramment, ce qui donne des fréquences de résonance pour le noyau ^1H entre 100 et 1 000 MHz. Étant donné que le noyau ^1H est de loin le plus populaire pour des applications en RMN (les raisons en seront données plus bas), les spectromètres sont ordinairement désignés en termes de leurs fréquences ^1H plutôt qu'en fonction de l'intensité des champs magnétiques utilisés. Le tableau 1.3 résume les propriétés RMN de plusieurs noyaux magnétiques : leur rapport gyromagnétique, leur fréquence de résonance dans un spectromètre de 400 MHz et l'abondance naturelle de l'isotope analysé. Parmi ces noyaux, ^1H possède le plus grand rapport gyromagnétique (et le plus fort moment magnétique) ; seul l'isotope tritium ^3H , il faut le noter, possède une valeur de γ plus grande que celle du ^1H .

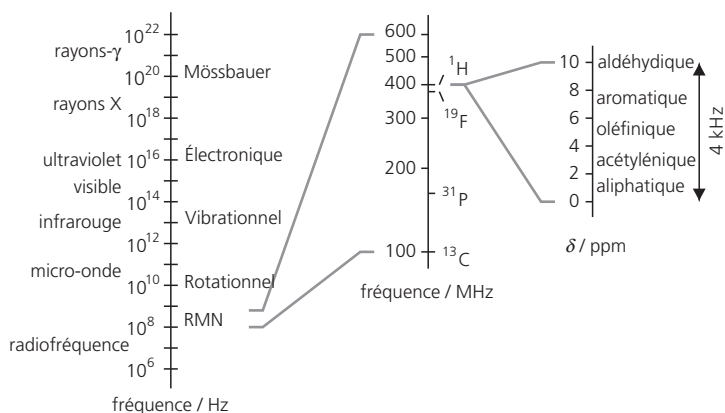


Fig. 1.4 Spectre électromagnétique (à gauche). Les régions grossies montrent les fréquences RMN pour des noyaux dans un champ d'intensité 9,4 T (au centre) et les déplacements type de ^1H mesurés en ppm (à droite).

Pour mettre la RMN en perspective, la figure 1.4 montre le spectre électromagnétique, sur une échelle logarithmique, depuis la région des radiofréquences ($\sim 10^6$ Hz) suivie de celles des micro-ondes, de l'infrarouge, du visible, de l'ultraviolet et jusqu'aux rayons X et γ ($\sim 10^{22}$ Hz). Ainsi, on voit que l'analyse RMN se situe vers les fréquences basses du spectre, tandis que la plupart des autres techniques de spectrométrie – de rotation, vibrationnelle, électronique, Mössbauer – s'adressent à des écarts de niveaux d'énergie plus grands et donc à des fréquences plus élevées. On distingue aussi, sur une échelle logarithmique étendue, une région spectrale située entre 100 et 600 MHz, avec des fréquences de résonance, pour quelques nucléides choisis, dans un champ magnétique de 9,4 T. De plus, avec un avant-goût du chapitre suivant, nous avons étendu une étroite tranche des fréquences proches des 400 MHz pour mettre en évidence quelques déplacements chimiques typiques des ^1H pour un petit nombre de groupes fonctionnels organiques. Il est à noter que la largeur totale de cette figure ne représente que 4 Hz. Bien que d'autres noyaux montrent des déplacements chimiques plus grands, les différences des fréquences de résonance entre nucléides dépassent presque toujours les valeurs des gammes de déplacement chimique, ce qui rend difficile la tâche de trouver des spectres de différents nucléides qui se chevauchent.

Populations et polarisations

Les populations des niveaux d'énergie de spins identiques, non interagissant dans un champ magnétique et dans un état d'équilibre thermique, sont conformes à la valeur donnée par la distribution Boltzmann.

Pour illustrer, prenons des noyaux ^1H dans un champ magnétique d'intensité 9,4 T à une température T . Si α et β désignent ($m = +\frac{1}{2}$) bas

et ($m = -\frac{1}{2}$) haut, niveaux d'énergie, respectivement, le rapport des populations sera :

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (1.11)$$

où $\Delta E = \hbar\gamma_H B$ (Éq. 1.9) et k_B est la constante de Boltzmann. Si on évalue cette formule à 300 K, on trouve $\Delta E = 2,65 \times 10^{-25}$ J, $k_B T = 4,14 \times 10^{-21}$ J et $\Delta E/k_B T = 6,4 \times 10^{-5}$. Ainsi, l'énergie nécessaire pour réorienter les spins est totalement surpassée par la quantité d'énergie thermique $k_B T$, de sorte qu'il ne restera qu'un petit excès de spins au niveau d'énergie bas. Pour des valeurs de $\Delta E/k_B T$ aussi réduites, l'équation 1.11 peut être simplifiée en se servant de $\exp(-x) \approx 1 - x$, pour obtenir la différence relative de populations, appelée la polarisation, ρ

$$\rho = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha + n_\beta} \approx \frac{\Delta E}{2k_B T} \quad (1.12)$$

Avec les chiffres ci-dessus, l'équation 1.12 donne la valeur $\rho \approx 3,200 \times 10^{-5}$. C'est-à-dire que pour 15 624 spins au niveau haut, il y aura 15 625 au niveau bas. La polarisation sera encore plus petite pour les noyaux ^1H dans un champ plus faible, ou pour des spins avec une valeur de $|\gamma|$ plus petite (presque tous les autres noyaux). Cette situation contraste fortement avec la spectroscopie électronique pratiquée à une fréquence, disons, de 10^{15} Hz. Ici, la valeur de ΔE est bien plus grande que $k_B T$ à température ambiante et presque toutes les molécules se trouvent dans leur état fondamental, ce qui laisse le niveau excité quasi vide.

Dans toutes les techniques spectroscopiques, un champ électromagnétique excite les molécules (ou les atomes, électrons ou noyaux, selon le cas), les faisant passer du niveau bas au niveau haut avec la *même probabilité* que s'il induisait la transition inverse, de l'état excité au niveau fondamental. L'absorption nette d'énergie (à savoir l'intensité de la transition spectroscopique) dépend donc de la différence entre populations aux deux niveaux. Dans la spectroscopie RMN, où les transitions vers le niveau haut dépassent celles dirigées vers le niveau bas par seulement une différence de nombre entre $10^4 - 10^6$, c'est comme si on arrivait à détecter *un seul noyau* parmi $10^4 - 10^6$ noyaux. Ajoutons que puisque la spectroscopie à des fréquences plus élevées s'avère être plus sensible en règle générale puisque les photons d'énergie plus élevée sont plus faciles à détecter, il devient clair que les signaux de RMN doivent être plutôt faibles. Il est donc de la plus haute importance d'optimiser l'intensité des signaux, en utilisant, par exemple, de forts champs magnétiques pour maximiser ΔE et, par conséquent, le noyau de la polarisation. De même, les noyaux qui possèdent un grand rapport gyromagnétique et sont naturellement abondants, sont favorisés (Tab. 1.3), d'où la popularité du choix de ^1H comme noyau pour mener des explorations en RMN.

Couplage « spin–spin »

Le déplacement chimique (*cf.* Chap. 2) ne constitue pas la seule source de données codées dans les spectres de RMN obtenus avec des états liquides. Les interactions entre noyaux révèlent des lignes RMN supplémentaires qui donnent de précieuses indications quant aux dispositions physiques des atomes dans les molécules.

Par exemple, le spectre de l'éthanol dans la figure 1.1 montre huit pics distincts (Chap. 3), parfois davantage (Chap. 4) quand les enregistrements sont réalisés avec un spectromètre moderne qui limite l'épaississement des lignes dû à l'instrument lui-même. Pour l'examen de molécules dans leur état solide, des caractéristiques spectrales supplémentaires viennent d'interactions spin-spin *dipolaires* (Chap. 3 et Annexe A).

Largueur de lignes spectrales

Les lignes RMN de nombreux noyaux sont extrêmement fines, mais il est relativement facile de distinguer, avec un spectroscope moderne, deux lignes de résonance qui ne diffèrent que d'une part sur 10^9 en fréquence (la largeur d'une ligne pour des spectres de ^1H pour de petites molécules en solution liquide peut être aussi étroite que $\sim 0,1$ Hz). Ce niveau de résolution tout à fait étonnant peut être obtenu parce que les moments magnétiques nucléaires en jeu sont faibles et, de plus, interagissent très faiblement avec leur environnement (Chap. 5).

Mais tous les noyaux ne produisent pas des lignes étroites et nettes. Pour des raisons que nous évoquerons plus tard (Chap. 5), les lignes de RMN de noyaux ayant des nombres quantiques plus grands que $\frac{1}{2}$ sont souvent larges – 100 Hz ou davantage. La majorité des expérimentations en RMN sont donc réalisées avec des noyaux de spin- $\frac{1}{2}$, les plus prisés étant les ^1H , ^{13}C , ^{19}F , et ^{31}P .

Les lignes de RMN peuvent aussi être élargies par des équilibres chimiques et conformationnels (Chap. 4).

Méthodes expérimentales

Trois conditions essentielles doivent être remplies pour mener à bien une expérimentation en RMN : appliquer un champ magnétique assez intense pour polariser les spins ; introduire un rayonnement radiofréquence pour les exciter ; disposer d'un équipement pour détecter les signaux de RMN produits. Dans ce livre, nous nous concentrons sur les techniques de RMN spécifiques aux échantillons en *phase liquide*. Les lecteurs intéressés peuvent consulter Duer (2004) et Apperley, Harris et Hodgkinson (2012) pour les cas en *phase solide*.

Le champ magnétique le plus courant provient d'un solénoïde supraconducteur – constitué d'une bobine d'alliage sans résistance qui peut supporter un courant électrique constant. Au moment où nous écrivons

ce texte, les aimants pour la RMN produisant un champ allant jusqu'à 23,5 T sont dans le commerce. On place l'échantillon pour l'étude RMN au centre de l'aimant ; typiquement il s'agit de ~ 1 mL d'une solution de la molécule que l'on souhaite analyser, placé dans un tube de verre cylindrique de diamètre ~ 5 mm.

Afin de recueillir et d'observer les signaux de résonance magnétique, on a besoin d'appliquer un rayonnement électromagnétique monochrome et cohérent à une radiofréquence appropriée. Cette radiofréquence est générée en faisant passer un courant sinusoïdal au travers d'une bobine (ou d'une feuille qui enveloppe l'échantillon). Les électrons qui circulent dans la bobine génèrent à leur tour un champ magnétique oscillant dont le composant magnétique excite les spins. Par conséquent, la magnétisation nette de l'échantillon fait une rotation autour du champ statique et produit ainsi un courant alternatif dans la bobine qui crée finalement le signal de RMN souhaité.

À ses débuts (1945–1970), les expérimentations avec la technique RMN étaient conduites avec des méthodes d'ondes continues et la présence du champ radiofréquence en permanence. Soit on gardait fixe la valeur de la radiofréquence – tout en faisant varier l'intensité du champ magnétique – soit c'était l'inverse, de sorte que des noyaux avec différents déplacements chimiques entraient en résonance de manière séquentielle. Depuis 1970, des méthodes mettant en œuvre des impulsions ont complètement pris le pas. Une « impulsion », c'est-à-dire une « giclée » intense de rayonnement radiofréquences est appliquée à l'échantillon de façon à produire une magnétisation oscillante que l'on peut détecter et traiter numériquement par ordinateur pour produire le spectre graphique. Comme nous l'esquisserons au chapitre 6, les méthodes à impulsion présentent d'énormes avantages par rapport à l'approche par onde continue.

1.4. Résumé

- Chaque nucléide possède un nombre quantique de spin I .
- Chaque nucléide avec $I \neq 0$ possède un moment magnétique caractéristique.
- Les spins nucléaires possèdent $2I + 1$ niveaux d'énergie.
- Dans un champ magnétique, les niveaux d'énergie sont séparés par une valeur proportionnelle à celle du moment magnétique nucléaire et à l'intensité du champ appliqué.
- La spectroscopie RMN utilise du rayonnement radiofréquence pour induire des transitions entre les niveaux d'énergie.
- Les fréquences RMN utilisées pour obtenir des transitions se trouvent typiquement dans la gamme 10–1 000 MHz.
- Les intensités des signaux RMN obtenus dépendent des différences de populations des niveaux d'énergie.

1.5. Exercices

Les réponses aux exercices proposés ici sont données à la fin d'ouvrage.

Les nombres de spin quantique nucléaire et les rapports gyromagnétiques sont donnés aux tableaux 1.1 et 1.3.

- Deux des nucléides qui suivent ont un nombre quantique $I = 0$, deux ont $I = \frac{1}{2}$, et deux $I = 1$: ${}^6_3\text{Li}$, ${}^{14}_7\text{N}$, ${}^{32}_{16}\text{S}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{57}_{26}\text{Fe}$, ${}^{119}_{50}\text{Sn}$. Quels sont les nombres quantiques pour chaque noyau cité ?
- Le moment cinétique de spin de ${}^{23}\text{Na}$ est de $2,042 \times 10^{-34}$ J s. Quel est son nombre quantique de spin ?
- Calculez le moment cinétique du noyau de ${}^{14}\text{N}$.
- Quelles sont les fréquences RMN (γ_{RMN}) de (a) ${}^1\text{H}$, (b) ${}^{13}\text{C}$ et (c) ${}^{15}\text{N}$ placés dans un champ magnétique de 23,488 T ?
- Quelle est la fréquence RMN de ${}^1\text{H}$ dans le champ magnétique terrestre (intensité 50 μT) ? Pourquoi n'utilise-t-on que rarement un champ de 50 μT pour conduire des expériences de RMN ?
- La fréquence RMN d'un nucléide dans un champ magnétique de 17,6 T est 76 MHz. Quelle est l'identité de ce nucléide ?
- Démontrez que l'équation 1.11 débouche sur l'équation 1.12 dans la limite de $\Delta E \ll k_B T$.
- Quelle est la polarisation, p , du noyau ${}^1\text{H}$ dans un champ magnétique d'intensité 17,6 T à 300 K ?
- (a) La polarisation, p , du noyau ${}^1\text{H}$ dans un champ magnétique à 300 K est de 0,01. Quelle est la fréquence de résonance du noyau ${}^1\text{H}$ dans ce champ (trop intense pour être vrai) ? (b) À quelle température pourrait-on obtenir la même polarisation ($p = 0,01$) avec un spectromètre calibré à 400 MHz ?
- Imaginons qu'il est possible de transférer toute la polarisation des spins électroniques dans un champ de 4,0 T à 300 K vers des protons dans un spectromètre calibré à 600 MHz. Quel serait le facteur d'intensification du signal RMN du noyau ${}^1\text{H}$? Rappelons que les électrons ont un spin- $\frac{1}{2}$ et un rapport gyromagnétique de $\gamma_e = -1,761 \times 10^{11} \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Il est à noter que l'équation 1.12 n'est pas valable pour des spins d'électrons dans ces conditions.

5. Deux lignes avec fréquences $\Omega_0 \pm \pi J$ (c.-à-d. un doublet), chacune avec intensité $\frac{1}{2}A$.
6. 2500.
7. 12,4 s.
8. Refocalisation le long de l'axe $+y$.
9. (a) 1-3 et 2-4. (b) 1-4 et 2-3. (c) 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, et 3-4.
10. *ortho*.

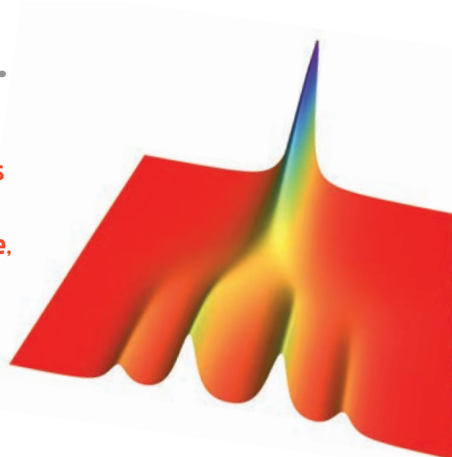


P. J. Hore

est professeur de chimie à l'université d'Oxford.

.....

La collection « Enseignement Sup Chimie » se présente comme une introduction sur des sujets incontournables en chimie. Adaptée aux besoins des étudiants et des chercheurs, le traitement rigoureux, mais accessible, de chaque sujet est idéal pour ceux qui veulent une amorce dans un sujet donné pour les préparer à une étude ou à une recherche plus avancée.



Ce livre offre une introduction concise et accessible aux principes physiques de la RMN à l'état liquide, une technique puissante pour sonder les structures moléculaires. Des exemples, des applications et des exercices sont fournis tout au long du cours pour permettre aux étudiants débutants de se familiariser avec cette importante technique analytique.

« introduction concise et accessible aux principes physiques de la RMN à l'état liquide... »

Original English
language edition by
OXFORD
UNIVERSITY PRESS

ISBN : 978-2-7598-2119-8



9 782759 821198

edp sciences
www.edpsciences.org