

## Résonance Magnétique Nucléaire

### 1. Introduction

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique analytique puissante qui permet de déterminer la structure et les propriétés des molécules en exploitant les interactions des noyaux atomiques avec un champ magnétique et des ondes radiofréquences. La RMN a été développée dans les années 1940 et a rapidement trouvé des applications dans divers domaines, notamment la chimie, la biologie, la médecine et les sciences des matériaux.

Le spectre RMN est la représentation de l'intensité des pics en fonction de leurs fréquences d'absorption c'est-à-dire une technique qui utilise l'absorption moléculaire dans le domaine des fréquences radio ( $\lambda$  une dizaine de mètre). L'absorption concerne essentiellement les noyaux atomiques quand celle si sont placées dans un champ magnétique externe.

### 2. Principe du phénomène RMN

La méthode repose sur le magnétisme nucléaire des atomes dont le nombre de spin est différent de zéro ( $I \neq 0$ ) (ces atomes peuvent émettre ou absorber des ondes électromagnétique).

Les principaux noyaux étudiés sont:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{19}\text{F}$ ....

#### Le chapitre couvre la RMN sur Proton : RMN $^1\text{H}$ .

Le mouvement de spin du proton donne naissance à un moment magnétique de spin  $\mu$  ce qui confère à ce proton des propriétés magnétiques ; il se comporte alors comme un aimant.

Lorsqu'il est placé dans un champ magnétique externe  $\beta$ , son moment magnétique peut s'orienter de deux manières différentes

- Dans le même sens que  $\beta$ .
- Dans le sens opposé que  $\beta$ .

L'application d'une impulsion d'ondes radiofréquences à une fréquence spécifique provoque une résonance, amenant les noyaux à un état d'énergie excité. Lorsque ces noyaux retournent à leur état fondamental, ils émettent des signaux qui peuvent être détectés et analysés.

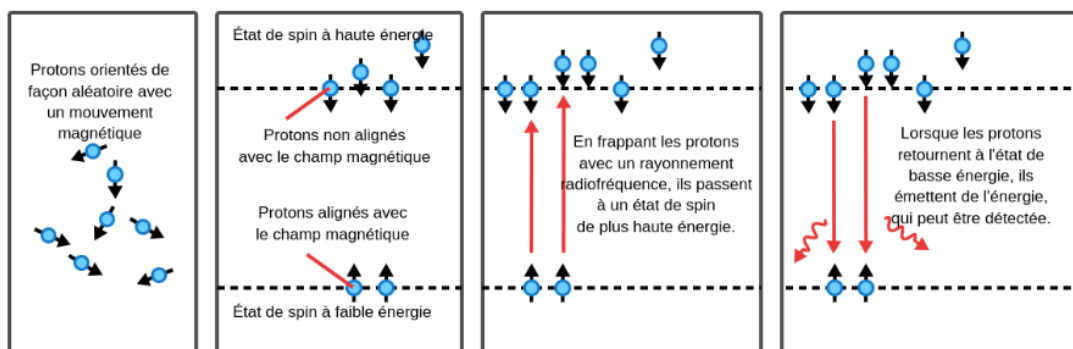


Figure 1: Principe de la RMN

### 3. Condition d'utilisation des noyaux en RMN

Les noyaux qui sont actifs en RMN sont ceux qui ont un spin différent de zéro ( $I \neq 0$ ).

Le spin est relié à la caractéristique d'un noyau  ${}^A_ZX$ .

A: nombre de masse;

Z: nombre de charge ; numéro atomique.

La théorie montre que:

A	Z	I
Impair	Pair ou impair	$1/2, 3/2, \dots$
Pair	Pair	0
Pair	Impair	$1, 2, \dots$

Exemple:

noyau	A		Z		I
	impair	pair	impair	pair	
${}^1_1H$	1		1		$1/2$
${}^{13}_6C$	13			6	$1/2$
${}^{14}_7N$		14	7		1
${}^{12}_6C$		12		6	0
${}^{16}_8O$		16		8	0

Remarque:

- Les étapes d'instincts de spin sont égales  $a=2I+1$
- Pour un noyau dépourvu de spin c'est-à-dire  $I=0$  on a un seul état stationnaire (la RMN n'est pas appliquée).
- Quand le spin  $I=1$ , on a 3 états stationnaires (la RMN est compliquée).
- Quand le spin  $I=1/2$ , on a 2 états stationnaires, c'est l'idéale pour l'étude de la RMN.

### 4. Le déplacement chimique

#### a- Les signaux

Dans une molécule chimique, on distingue différents groupes de proton et qui appartiennent à des différentes fonctions organiques.

A chaque fois qu'il y a une absorption d'énergie on enregistre un signal (pic de résonance) et cela pour les différents groupes de proton H. Sur le spectre il y aura autant de signaux que de groupes d' H.

Exemple:

$Br-CH_2-CH_2-Br$  : 4H identique (même environnement chimique) donc un seul groupe de H et alors un seul signal en RMN.

$(CH_3)_3C-CO-CH_3$  : 2 groupes de H différents alors deux signaux en RMN.

### b- Le déplacement chimique $\sigma$

Dans une molécule le noyau d'un atome, procède un environnement chimique propre à lui et qui varie selon le type de liaison engagé par cet atome.

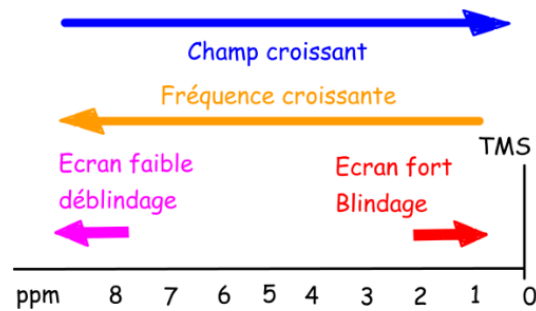


Figure 2: Le déplacement chimique  $\sigma$  (effet blindage et déblindage)

Si le déplacement chimique est grand, le champ réel est faible, donc il faut appliquer un champ extérieur fort; pour qu'il y ait une résonance et c'est **l'effet blindage**; qui est favorisé par les groupements alkyles.

Si le déplacement chimique est faible, le champ réel est fort, donc il faut appliquer un champ extérieur faible; pour qu'il y ait une résonance et c'est **l'effet déblindage**; qui est favorisé par les groupes attracteurs.

Le déplacement chimique est en ppm. Il est toujours calculé à une référence. La référence utilisée en RMN est le TMS : tétraméthyle silane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ , qui représente le blindage maximal ( $\sigma=0$ ).

## 5. Analyse du spectre

Les principaux aspects d'un spectre RMN sont suivants :

### a- Le nombre de pic

Les H qui ont le même environnement résonnent à la même valeur du champ et ils sont dit: **équivalents**. Il constituant un même type de proton; par conséquent ; **le nombre de pic = nombre de type de H**.

On peut reconnaître les H qui sont équivalents (désignés par la même lettre alphabétique), et ceux qui ne sont pas équivalents (désignés par des lettres différents) (Figure 3).

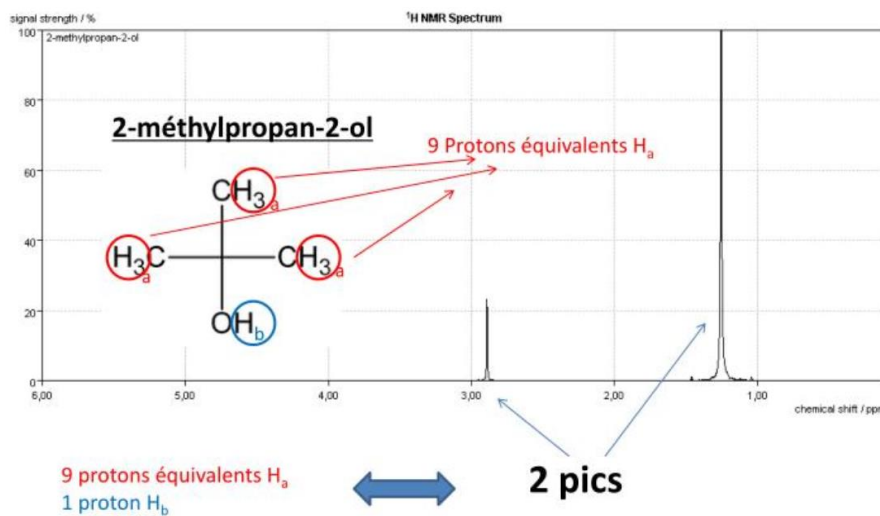


Figure 3: Spectre RMN  $^1H$  du 2-méthylpropan-2-ol

### b- Position du pic

Elle nous renseigne sur le type de proton aromatique, aliphatique, primaire, secondaire, tertiaire....

L'application d'un champ magnétique externe provoque la circulation des  $e^-$ ; ce qui donne naissance à des champs magnétiques secondaires (induits).

Ces champs induits peuvent renforcer le champ externe appliqué (dé blindage) ou au contraire (blindage).

### c- Couplage de spin et multiplicité des raies

La présence d'autres protons influe sur le champ magnétique ressenti par un proton donnée mais cette influence ne dépasse pas ordinairement 3 liaisons.

Nb de H voisins	Intensités relatives	Multiplet	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	

Règle générale du couplage:

La multiplicité de couplage:  $m=2nI+1$

n: nombre de noyaux couplant

I: nombre de spin

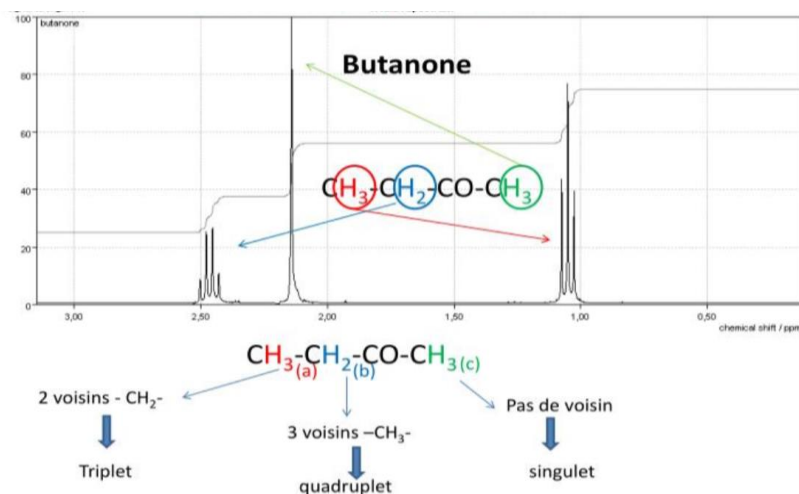
Le cas du RMN  $^1\text{H}$  :  $m=n+1$

Exemples:

Multiplicity	$N+1$	$H_a$	Signal	$H_b$	$N+1$	Multiplicity
Doublet	$1+1 = 2$				$1+1 = 2$	Doublet
Triplet	$2+1 = 3$				$1+1 = 2$	Doublet
Triplet	$2+1 = 3$				$2+1 = 3$	Triplet
Quartet	$3+1 = 4$				$1+1 = 2$	Doublet

On note que le couplage n'a lieu que lorsque que les 2 protons ou l'ensemble de proton H: ne sont pas équivalents.

Lorsqu'ils sont portés par 2 carbones adjacents (voisins) c'est le couplage le plus observé.



**Figure 4:** La multiplicité des signaux le cas du Butanone

#### d- Intégration des signaux et nombre de proton

Dans un spectre RMN, l'énergie absorbée par une espèce donnée de H est proportionnelle au nombre de proton H mise en jeu et cela quelle que soit la multiplicité des signaux. L'intégration est donc une information très importante pour déterminer ou confirmer une structure molaire. Sur un spectre, l'intégration est relative et est donnée par la hauteur de la courbe intégrale des signaux.

Exemple:

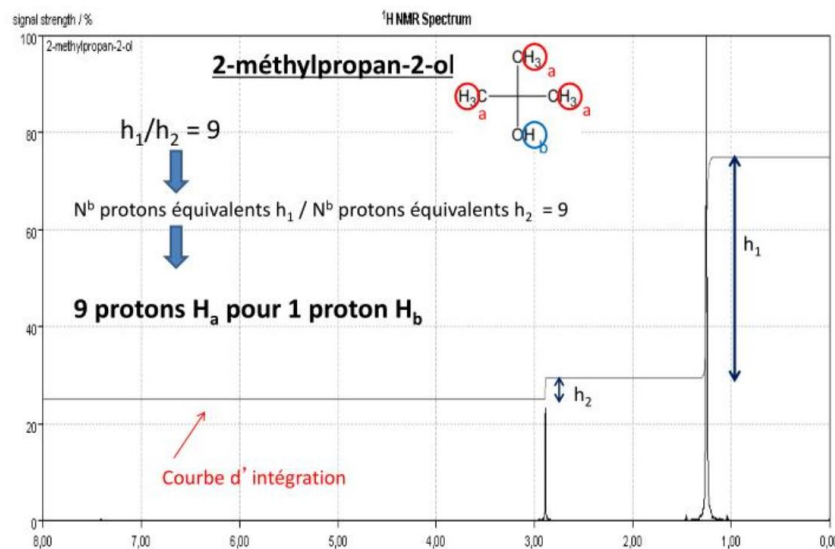


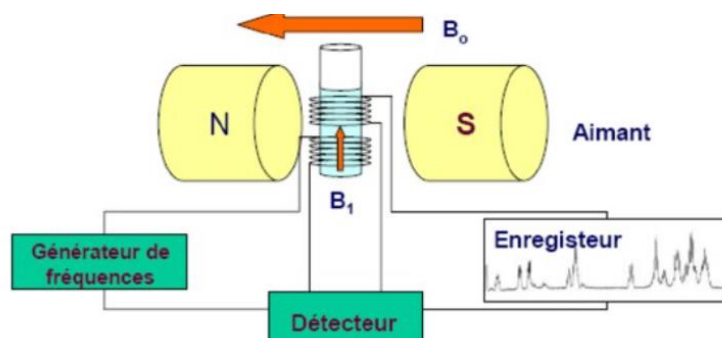
Figure 5: Courbe d'intégration du 2-méthylpropan-2-ol

### 6. Appareillage

L'appareillage RMN comporte :

- Aimant ;
- Générateur de fréquence : crée le champ d'excitation (champs de fréquence radio) ;
- Détecteur : Amplificateur ;
- Enregistreur : Ordinateur.

Figure 6: Schéma d'un spectromètre RMN



## **7. Applications de la RMN**

La RMN est utilisée pour :

**Détermination de structure moléculaire:** La RMN permet de résoudre la structure tridimensionnelle des molécules, en fournissant des informations sur la connectivité des atomes, la conformation et la dynamique des molécules. Cela est particulièrement utile dans la chimie organique et la chimie médicinale.

**Analyse de mélanges complexes:** La RMN peut analyser des mélanges de substances, fournissant une vue d'ensemble des composants présents, ce qui est essentiel dans le domaine de la chimie analytique et de l'industrie pharmaceutique.

**Étude des interactions moléculaires:** La RMN permet d'étudier les interactions entre les molécules, ce qui est crucial pour comprendre les mécanismes d'action des médicaments et les interactions biologiques.

## **8. Avantages de la RMN**

**Non-destructive:** La RMN est une méthode non destructive qui permet d'analyser des échantillons sans les altérer.

**Sensibilité:** La RMN est sensible à de faibles concentrations de substances, ce qui est particulièrement utile dans l'analyse de composés biologiques.

**Information multidimensionnelle:** Des techniques avancées, comme la RMN bidimensionnelle (2D), fournissent des informations détaillées sur les interactions atomiques dans des molécules complexes.

## **9. Limites de la RMN**

Malgré ses nombreux avantages, la RMN présente certaines limites, notamment:

**Coût et accessibilité:** Les spectromètres RMN peuvent être coûteux et nécessitent un entretien spécialisé.

**Complexité des interprétations:** L'analyse des spectres RMN peut être complexe, nécessitant une expertise pour interpréter les données correctement.

**Exigences d'échantillon:** Certains types de noyaux, tels que le  $^1\text{H}$  et le  $^{13}\text{C}$ , sont plus facilement détectés que d'autres, ce qui peut limiter l'analyse de certains éléments.

## **10. Conclusion**

La résonance magnétique nucléaire est une technique analytique essentielle qui a révolutionné la compréhension des structures moléculaires et des interactions chimiques. Grâce à ses

applications variées dans la recherche scientifique et médicale, la RMN continue de jouer un rôle crucial dans l'avancement des connaissances dans de nombreux domaines. En tant que méthode non destructive et sensible, elle offre des perspectives uniques sur la chimie et la biologie, tout en présentant des défis qui nécessitent une expertise spécialisée pour une utilisation optimale.

### Ce qu'il faut retenir:

- ✓ Regarder la formule brute de la molécule et noter le nombre d'atomes d'hydrogène.
- ✓ Etudier la courbe d'intégration pour obtenir les nombres d'atomes d'hydrogène équivalents pour chaque pic ou groupement de pics.
- ✓ Etudier la multiplicité des signaux pour déterminer le nombre d'atomes d'hydrogène voisins pour chaque pic ou groupement de pics.
- ✓ Croiser les informations obtenues de la courbe d'intégration et de la multiplicité des signaux afin de déterminer la structure de la molécule.
- ✓ Utiliser une table de déplacement chimique si problème, garder à l'esprit les cas particuliers.