Fiche 1
A destination des enseignants

TS 39
Spectroscopie RMN

Type d'activité	***Complément d'information à destination des enseignants.***	
	Notions et contenus du programme de Terminale S Spectres RMN du proton Identification des molécules organiques à l'aide : - du déplacement chimique - de l'intégration - de la multiplicité du signal : règles des (n+1)-uplets	**Compétences exigibles du programme de Terminale S** Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels. Identifier les protons équivalents. Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins. Connaître les règles de nomenclature des squelettes carbonés.
Remarques	- Ce document essaye d'apporter des réponses sur la spectroscopie de RMN du proton. Il aborde des notions qui vont au-delà du programme de TS afin de permettre une meilleure maitrise du sujet. - Les spectres RMN sont disponibles sur http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi ou http://www.nmrdb.org/predictor	

Fiche 2
A destination des enseignants

TS 39
Spectroscopie RMN

Le nouveau programme de Terminale Scientifique fait apparaître un chapitre sur la résonance magnétique nucléaire du proton. Seules les bases nécessaires à la lecture d'un spectre sont exigées de la part des étudiants, mais il peut être utile à l'enseignant d'avoir une connaissance plus approfondie du sujet.

Voici des réponses à quelques questions que l'enseignant peut se poser pour aller plus loin.

Pourquoi l'application d'un champ magnétique fait apparaître une résonance de noyau ?

Tout comme les électrons, les protons et les neutrons ont un spin.

Le spin est un moment angulaire intrinsèque de la particule (qui n'est pas relié à la rotation de la particule comme en physique classique).

Le spin nucléaire est noté $\vec{I}$. Comme pour le spin électronique, le spin nucléaire est quantifié par des nombres quantiques :

$$|\vec{I}| = \hbar\sqrt{I(I+1)}$$ où I est le nombre quantique de spin nucléaire

Chaque noyau possède un nombre quantique de spin I qui lui est propre.

Noyau	Spin I du noyau
^{1}H	½
^{2}H	1
^{12}C	0
^{13}C	½
^{14}C	0
^{14}N	1
^{15}N	½
^{16}O	0

Document 1 : Spin nucléaire de quelques atomes

On ne peut faire de la spectroscopie par RMN que sur des noyaux présentant un spin nucléaire non nul (ex : ^{13}C, ^{15}N, ^{1}H ; pas ^{16}O)

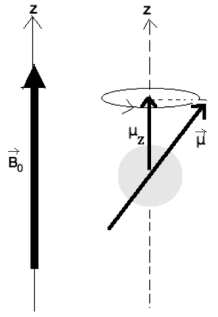
A ce moment cinétique est associé un **moment magnétique** de spin $\vec{\mu} = \gamma\vec{I}$. γ est appelé rapport gyromagnétique. C'est une grandeur caractéristique d'un noyau donné.

Noyau	Spin	Rapport gyromagnétique γ (10^7 rad.s^{-1}.T^{-1})	Abondance naturelle (%)
^{1}H	½	26,7522	99,98
^{2}H	1	4,1066	0,02
^{13}C	½	6,7283	1,11
^{14}N	1	1,9338	99,63
^{15}N	½	-2,7126	0,004

Document 2 : Rapport gyromagnétique de quelques atomes

Le nombre quantique I permet de quantifier le nombre d'orientations que peut prendre le moment magnétique $\vec{\mu}$ en présence d'un champ magnétique extérieur $\vec{B}_0$:

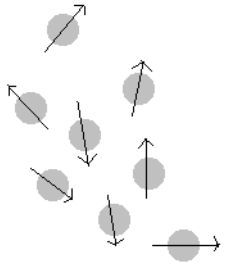
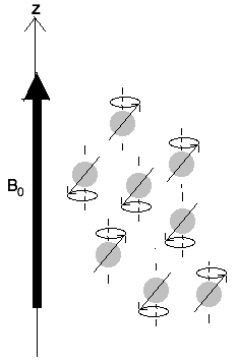
Lors de l'application d'un champ extérieur $\vec{B}_0$, les moments magnétiques $\vec{\mu}$ des noyaux acquièrent un mouvement de précession autour du champ $\vec{B}_0$. La projection μ_z du moment magnétique sur l'axe défini par ce champ magnétique extérieur ne peut prendre que 2I+1 valeur.



Document 3 : Précéssion du moment magnétique de spin d'un noyau lors de l'application d'un champ extérieur $\vec{B}_0$

On peut donc quantifier μ_z à l'aide d'un nombre quantique m_I pouvant prendre 2I+1 valeurs comprises entre –I et +I :

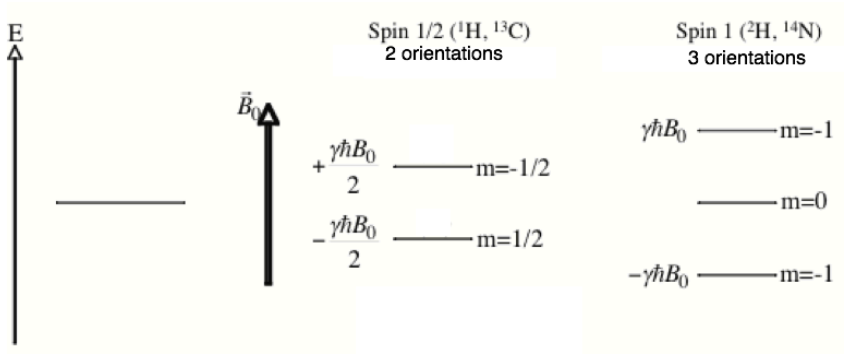
$\mu_z = m_I \gamma \hbar$ avec m_I : nombre quantique magnétique, (2I+1) valeurs entre –I et +I.

Noyaux d'hydrogène en l'absence de champ magnétique extérieur : toutes les orientations du moment magnétique sont permises	*Noyaux d'hydrogène en l'absence de champ magnétique extérieur : la projection du moment magnétique $\vec{\mu}$ sur l'axe Oz ne peut prendre que deux valeurs*
	

En l'absence de champ magnétique extérieur, toutes les orientations du spin ont la même énergie. Cette dégénérescence est levée en présence d'un champ magnétique $\vec{B}_0$: on parle d'**effet Zeeman**.
L'énergie d'interaction est celle d'un moment magnétique $\vec{\mu}$ dans un champ magnétique $\vec{B}_0$:

$$E = -\vec{\mu}.\vec{B}_0.$$

Les 2I+1 orientations possibles de $\vec{\mu}$ présentent donc des énergies différentes : on a $\mu_z = m_I \gamma \hbar$ donc $E = -\vec{\mu}.\vec{B}_0 = -\mu_z.B_0 = -m_I \gamma \hbar B_0$ avec m_I pouvant prendre (2I+1) valeurs entre $-I$ et $+I$.



Document 4 : Levée de dégénérescence : effet Zeeman

Puisque le fait de soumettre l'échantillon à un champ magnétique $\vec{B}_0$ fait apparaître plusieurs niveaux d'énergie, il y a donc possibilité de **résonance** entre ces niveaux : on parle de résonance magnétique nucléaire : RMN.

La fréquence ν_0 associée à la transition énergétique entre deux niveaux est appelée fréquence de résonance ou fréquence de Larmor.

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0$$

$$h\nu_0 = \gamma \hbar B_0 \Leftrightarrow \boxed{\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}}$$

Cette fréquence est d'autant plus importante que le champ appliqué est important (on utilise donc des électroaimants supraconducteur pouvant imposer des champs magnétiques jusqu'à ≈20T) et que le rapport gyromagnétique γ est important.

Noyau	Spin	Rapport gyromagnétique γ (10^7 rad.s^{-1}.T^{-1})	Fréquence de Larmor pour B_0=11,5 T (en Hz)
^{1}H	½	26,7522	50.10^7
^{2}H	1	4,1066	$7,5.10^7$
^{13}C	½	6,7283	$12,3.\ 10^7$
^{14}N	1	1,9338	$3,5.\ 10^7$
^{15}N	½	-2,7126	$5,0.\ 10^7$

Document 5 : Fréquence de Larmor pour différents noyaux pour B_0=11,5 T

Les fréquences de résonance magnétique nucléaire appartiennent au domaine des radiofréquences (≈100MHz).

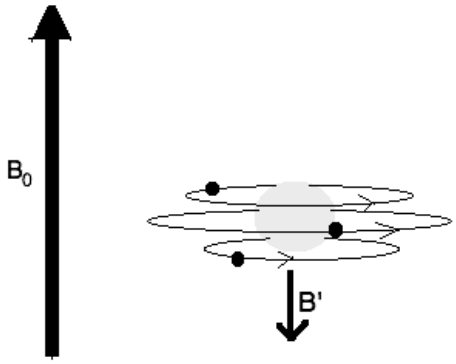
Remarque *: on définit un spectromètre RMN ^1H non pas par la valeur du champ magnétique B_0 mais par la fréquence de Larmor du proton placé dans ce champ. Exemple : on parle d'un spectromètre « 500 MHz », et non pas « 11,5 T ».*

Pourquoi tous les H n'ont pas la même fréquence de résonance ?

Dans une molécule, tous les protons ^1H ne résonnent pas à la même fréquence (et heureusement ! sinon il n'y aurait pas d'intérêt à la spectroscopie de RMN…).

Cette différence vient du fait que le champ magnétique $\vec{B}$ ressenti par chaque proton diffère légèrement de $\vec{B}_0$.

De manière très simplifiée, on peut expliquer cette différence de la manière suivante : la circulation des électrons dans les orbitales moléculaires génère un champ $\vec{B'}$ opposé à $\vec{B}_0$ (comme un phénomène d'induction).



Document 6 : Ecrantage du champ magnétique

$\vec{B'}$ est proportionnel à $\vec{B}_0$ ($\vec{B'} = \sigma\vec{B}_0$) et est généralement 10^5 fois plus faible.

Le champ magnétique effectivement perçu par l'atome est donc :

$$\boxed{\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B'} = \vec{B}_0 - \sigma\,\vec{B}_0 = \vec{B}_0\,(1-\sigma)}$$

σ, constante de proportionnalité entre $\vec{B'}$ et $\vec{B}_0$, est appelée constante d'écran.

La fréquence de résonance ν du spin nucléaire subissant l'écran σ est donc :

$$\nu = \gamma\hbar B = \gamma\hbar B_0(1-\sigma) = \nu_0(1-\sigma)$$

Quand un proton est enrichi en électron (voisin d'éléments faiblement électronégatifs), l'écrantage est fort, donc le champ magnétique ressenti est plus faible. Sa fréquence de résonance est alors faible. On dit que ce proton est blindé.
Quand un proton est appauvri en électron (voisin d'éléments fortement électronégatifs), l'écrantage est faible, donc le champ magnétique ressenti est important. Sa fréquence de résonance est alors forte. On dit que ce proton est déblindé.

La constante d'écran est également influencée par la présence de liaisons π, par la présence de cycles aromatiques, par le solvant…

En fonction de son environnement chimique, chaque proton possède donc sa propre fréquence de résonnance.

Deux protons ayant le même environnement chimique ont donc la même fréquence de résonance. On dit qu'ils sont chimiquement équivalents.

Pourquoi les spectres RMN sont-ils gradués en déplacement chimique ?

La spectroscopie de RMN consiste à collecter la valeur des fréquences de résonnance pour l'ensemble des protons de la molécule. On en déduit des informations sur l'environnement chimique de chaque proton.

Les résultats de la mesure sont présentés sur un spectre, gradué en déplacement chimique :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{référence}}{\nu_0}$$

Les valeurs de δ sont de l'ordre de 10^{-6}, donc δ est exprimé en ppm (partie par million).

On peut exprimer δ en fonction de la constante d'écran :

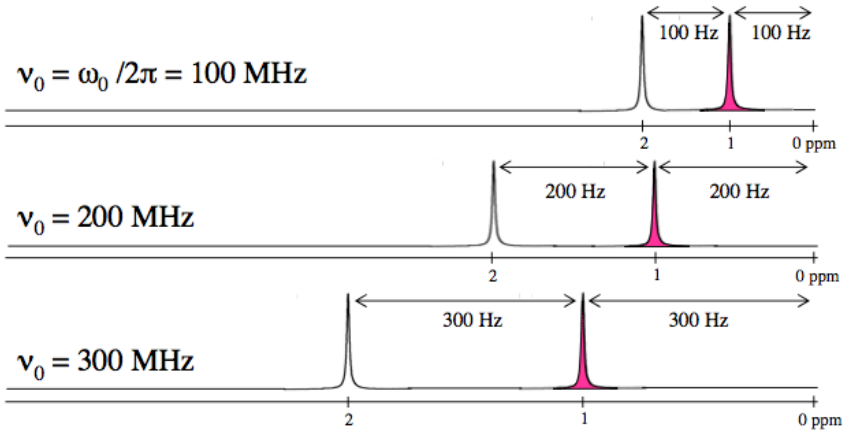
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{référence}}{\nu_0} = \frac{\frac{\gamma}{2\pi}.B - \frac{\gamma}{2\pi}.B_{référence}}{\frac{\gamma}{2\pi}.B_0}$$

$$= \frac{B_0(1-\sigma) - B_0(1-\sigma_{référence})}{B_0} \qquad donc \boxed{\delta = (\sigma_{référence} - \sigma)}$$

Le déplacement chimique ne dépend pas du champ magnétique B_0, donc il ne dépend pas de l'appareil utilisé.

L'utilisation de cette grandeur permet donc de normaliser les résultats.

Remarque : L'utilisation d'un spectromètre de grande fréquence ν_0 permettra toutefois d'améliorer la sensibilité :



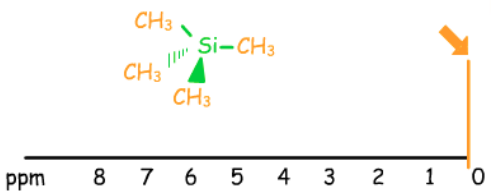
Document 7 : Influence de B_0 sur la résolution des spectres

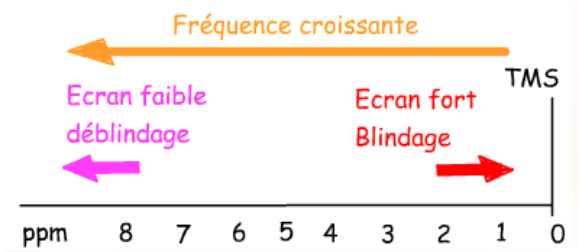
On a $\delta = (\sigma_{référence} - \sigma)$ donc :

- plus le proton considéré est blindé (écrantage fort), plus la valeur du déplacement chimique est faible.
- Plus le proton considéré est déblindé (écran faible), plus la valeur du déplacement chimique est forte.

L'espèce choisie en général comme référence est le TMS (tétraméthylsilane). Cette espèce présente plusieurs avantages :

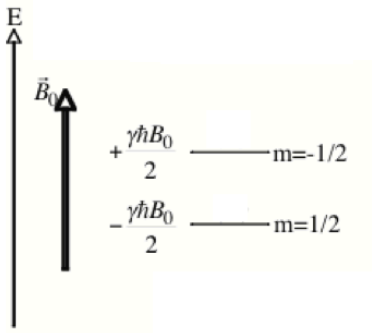
- elle ne présente que des protons équivalents (un seul pic)
- elle est inerte chimiquement
- elle est peu chère
- ses protons sont très blindés (présence du silicium, faiblement électronégatif) donc la plupart des déplacements chimiques seront positifs.





Expérimentalement, comment détecte-t-on la fréquence de résonance des différents protons ?

Pour pouvoir obtenir le spectre RMN d'un échantillon, il faut mesurer les fréquences de résonnance de tous les protons présents dans cet échantillon.



Document 8 : Rappel : effet Zeeman

On pourrait imaginer une spectroscopie d'absorption (comme la spectroscopie infrarouge ou UV) : on soumet l'échantillon à un rayonnement, et on détecte le basculement des spins lorsque le rayonnement correspond à la fréquence de résonance des noyaux.

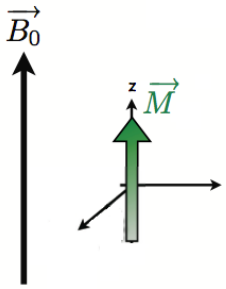
Malheureusement, cette méthode ne peut pas être mise en œuvre ici, car, à température ambiante, le coefficient d'absorption correspondant à cette transition est très faible.

Ceci s'explique par le fait que la différence de population des deux états de spin est très faible à cause de la très faible différence d'énergie entre les deux niveaux : par exemple, pour B_0=11,4T, on a $\Delta E = \gamma \hbar B_0 = 3{,}3.10^{-25} J$. La différence de population entre les deux niveaux est donnée par la loi statistique de Boltzmann :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{k_B T}} = 0{,}99992 \text{ à température ambiante.}$$

Comment mesurer alors la fréquence de résonance des différents protons ?

Comme expliqué ci-dessus, la différence de population entre les deux niveaux d'énergie est très faible. Néanmoins, cette différence existe et provoque l'apparition d'une aimantation résultante $\vec{M}$ (somme vectorielle de tous les moments magnétiques de spin):

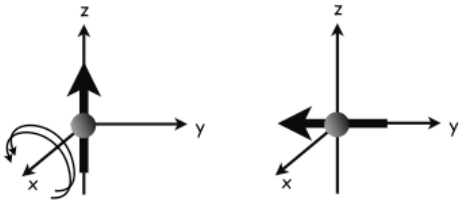


Document 9 : Apparition d'une aimantation de l'échantillon lors de l'application du champ $\vec{B}_0$

La détection de la valeur de cette aimantation, directement liée à la différence de population des deux niveaux, donc à la valeur de la fréquence de résonance ν permettrait donc de retrouver la valeur de ν.

Cette détection est malheureusement impossible car $\vec{M}$ est très faible et est « noyée » dans le champ $\vec{B}_0$. La fréquence ν doit donc être mesurée de manière détournée.

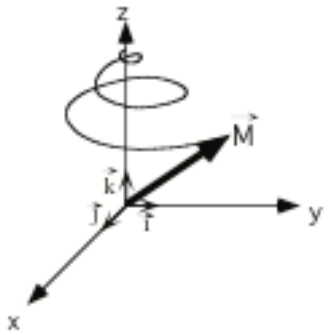
Voici une explication (simplifiée) de la méthode utilisée :
En appliquant, de manière très brève (quelques µs), un champ tournant $\vec{B}_1$ à la fréquence de Larmor n_0, perpendiculaire à $\vec{B}_0$, on peut provoquer le basculement de l'ensemble des spins des protons de l'échantillon, donc de l'aimantation résultante dans le plan (x,y).



Document 10 : Basculement de l'aimantation lors de l'application du champ radiofréquence $\vec{B}_1$.

Après l'impulsion, on observe le retour à l'équilibre du système : les spins rejoignent leur position initiale par un mouvement de précession autour du champ $\vec{B}_0$.

On peut montrer que la fréquence de précession des spins correspond à la fréquence de résonance $\nu = \gamma\hbar B = \gamma\hbar B_0(1-\sigma) = \nu_0(1-\sigma)$.

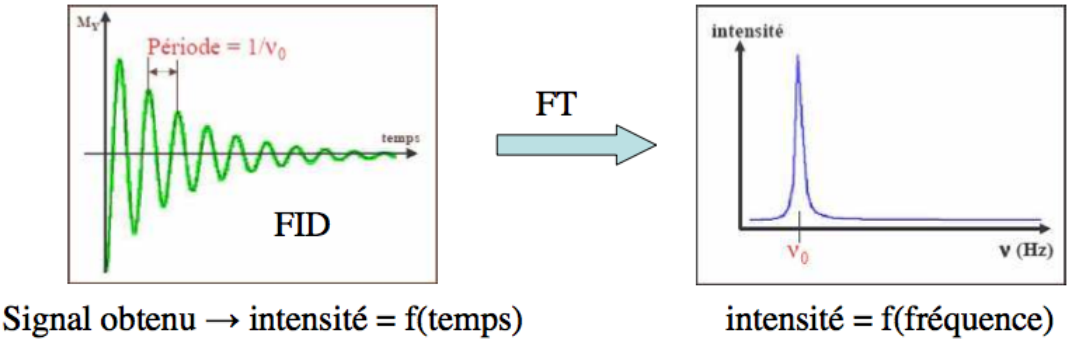


Document 11 : Retour de l'aimantation à l'équilibre par précession autour de l'axe Oz

Pour mesurer les différentes fréquences de résonance, il suffit donc de détecter ce mouvement de précession lors du retour à l'équilibre.

Des bobines de détection sont placées dans le plan (x, y).
Lorsque l'aimantation a basculé, on observe une aimantation dans le plan (x,y). Lorsque le système retrouve son état d'équilibre, cette aimantation résultante est orientée selon Oz, donc elle n'a plus de composant dans le plan (x,y).
Lors du retour à l'équilibre, on mesure alors une **perte d'aimantation transversale**, qui est une sinusoïde amortie (FID : Free Induction Decay).

La **transformée de Fourier** de ce signal temporel fournit l'ensemble des fréquences de précession (donc les fréquences de résonance) pour l'ensemble des protons de la molécule.



Document 12 : Obtention du spectre par transformée de Fourier du signal FID.

Pourquoi l'interaction entre plusieurs noyaux provoque-t-elle l'apparition d'un multiplet ?

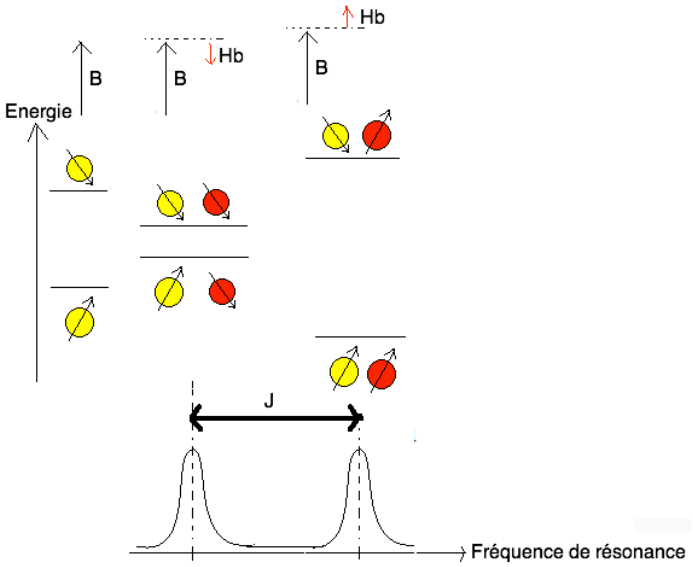
Lorsqu'un proton est à proximité d'un autre proton non équivalent, on observe un dédoublement du signal. Il s'agit du phénomène de couplage.

Expliquons ce phénomène pour un proton H_a couplant avec un proton H_b.
Le proton Ha ne percevra pas le même champ magnétique selon l'état de spin du proton H_b voisin :

- Si H_b est aligné sur B_0, il créé un champ magnétique H_b qui s'ajoute à B_0. Le champ ressenti par H_a est alors plus important, et sa fréquence de résonance augmente.
- Si H_b est opposé à B_0, il créé un champ magnétique H_b qui s'oppose à B_0. Le champ ressenti par H_a est alors plus faible, et sa fréquence de résonance diminue.

Les populations des deux états de spin de H_b étant environ égales (cf. population des deux états, page précédente), les deux situations décrites ci-dessus sont équiprobables. Sur le spectre, on observera donc deux pics, correspondant aux deux fréquences de résonance de Ha selon la direction de Hb. Ha apparaitra donc sous la forme d'un doublet.

La différence de fréquence entre les deux situations est notée J, et est appelée constante de couplage (en Hz).



Document 12 : Couplage de deux noyaux

Remarque *: On a* $\Delta\delta = \frac{J}{B_0}$. *Donc plus le champ* B_0 *imposé par le spectromètre est important, plus une constante J (en Hz) correspond à une différence de déplacement chimique importante. Un spectromètre puissant permet un meilleur dédoublement des signaux.*

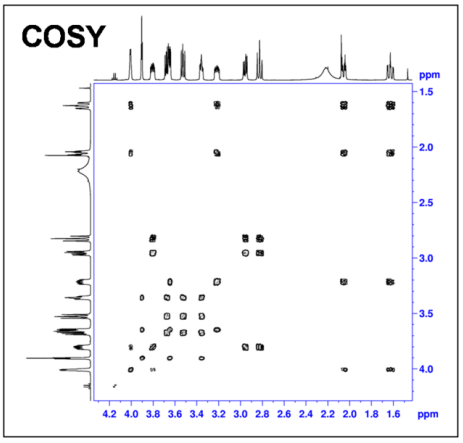
Si un proton Ha possède plusieurs voisins, on observe une démultiplication plus importante (on peut le montrer à l'aide du même raisonnement). D'où les signaux observés.

Remarque *: Il existe des moyens de « découplage » des signaux. En jouant sur la perturbation permettant le basculement des spins avant détection, on peut procéder à un découplage des signaux et n'observer que des singulets.*

Comment la RMN est-elle utilisée dans les laboratoires ?

La spectroscopie par RMN est maintenant une technique de routine dans les laboratoires.
On utilise principalement les RMN ^{1}H et ^{13}C.

On peut aussi réaliser de la spectroscopie RMN à deux dimensions : ces techniques permettent d'affiner la détermination des structures. On peut par exemple réaliser des expériences COSY (*COrrelated SpectroscopY*), permettant de visualiser les protons couplés l'un à l'autre (existence d'un signal à l'intersection des deux déplacements chimiques).



Document 13 : Spectre COSY

Voici le résumé de quelques domaines d'utilisation proposé par Wikipédia :

Spectroscopie RMN en chimie organique

La spectroscopie RMN est un des outils d'analyse les plus utilisés en chimie organique.

Les noyaux les plus souvent étudiés sont l'^{1}H, le ^{13}C, le ^{31}P et le ^{19}F de spin nucléaire égal à 1/2. Sont étudiés également l'^{17}O de spin 5/2 et le ^{14}N de spin 1.

Spectroscopie RMN en biologie structurale

À côté de la radiocristallographie, la RMN est devenue une méthode d'étude des macromolécules biologiques en biologie structurale. Elle ne nécessite pas l'obtention de monocristaux et permet d'étudier des protéines, des acides nucléiques à des concentrations millimolaires. Les techniques de RMN multidimensionnelles conduisent à corréler les fréquences de plusieurs spins et de résoudre les ambiguïtés liées aux superpositions spectrales. Des protéines de masse moléculaire de 10 à 30 kDa peuvent être analysées ainsi que des oligonucléotides de plusieurs dizaines de paires de bases.

Spectroscopie RMN des solides

La spectroscopie RMN des solides est une technique en plein essor qui bénéficie en particulier de l'augmentation grandissante des performances des spectromètres

La RMN en imagerie médicale et biophysique

L'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM) est une technique d'imagerie médicale permettant d'avoir une vue 2D ou 3D d'une partie du corps. Cette technique est très utile pour l'observation du cerveau. Grâce aux différentes séquences (séquence IRM), on peut observer différents tissus avec des contrastes très élevés, car la résolution en contraste est nettement meilleure que celle du scanner.