

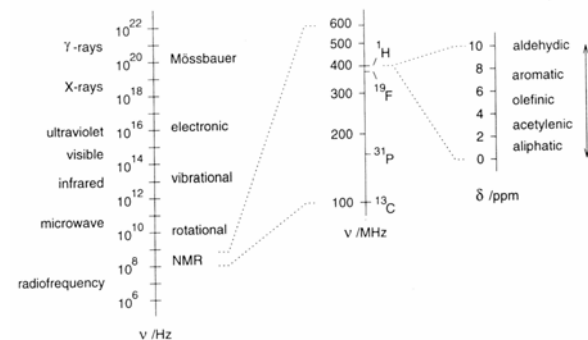
## Résonance Magnétique Nucléaire Interprétation des spectres RMN en phase liquide

- **Christie Aroulanda et Pierre MUTZENHARDT**  
Laboratoire de méthodologie RMN  
Entrée 4A, niveau 2  
2ème Cycle  
Pierre.Mutzenhardt@rmn.uhp-nancy.fr
- <http://www.rm.n.uhp-nancy.fr/Mutzenhardt/>

CI/MAAP

1

## Rappels



Fréquences de résonance de différents noyaux pour un  
champ magnétique d'intensité 9,4 Tesla

CI/MAAP

2

## Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire

- Présentation
- Introduction
- Principes de base
- Le déplacement chimique
- Le couplage scalaire (structure fine)
- Analyse des spectres protoniques
- RMN multidimensionnelle

CI/MAAP

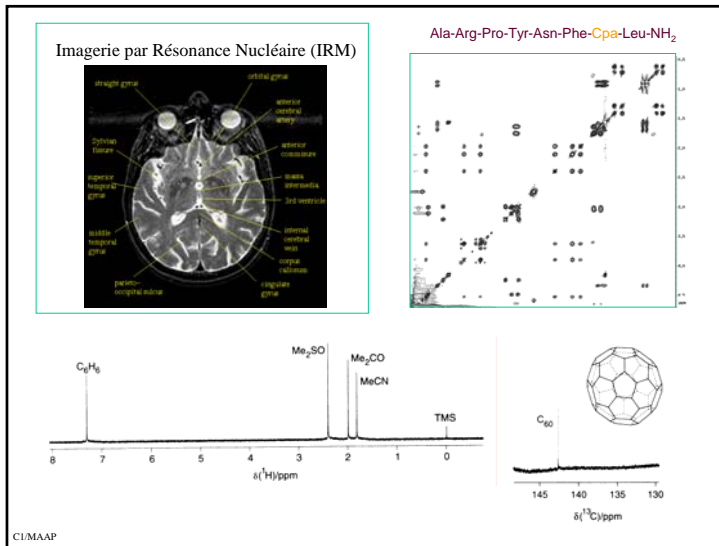
3

## Pourquoi étudier la RMN?

- Etudes Structurales (détermination)
  - Chimie des produits naturels
  - Chimie de synthèse (outil analytique de choix des organiciens)
- Etudes de la dynamique des systèmes
  - Cinétiques de réaction
  - Etude des équilibres (chimiques ou structuraux)
- Structure tridimensionnel (3D) des macromolécules
  - Protéines
  - ADN/ARN
  - Polysaccharides
- Recherche pharmaceutique
  - Relation Structure Activité
- Médecine - Imagerie par Résonance Magnétique IRM -
- etc

CI/MAAP

4



## Principes de base

• Hélas (pour vous), la mécanique quantique est nécessaire pour comprendre ces phénomènes (en fait beaucoup de mécanique quantique...).

• Seuls les **noyaux** de **nombre de spin** ( $I \neq 0$ ) peuvent émettre ou absorber des ondes électromagnétiques.

- Nombre de masse ( $A$ ) & nombre de charge ( $Z$ ) pairs  $\Rightarrow I = 0$  (<sup>12</sup>C, <sup>16</sup>O)
- Nombre de masse pair & nombre de charge impair  $\Rightarrow I =$  entier (<sup>14</sup>N, <sup>2</sup>H, <sup>10</sup>B)
- Nombre de masse impair  $\Rightarrow I =$  demi entier (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>31</sup>P)

• Les états de spin du noyau sont quantifiés ( $m$ ) :

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

•  $m$  est appelé le nombre quantique magnétique.

6

## Principes de base (suite)

• pour <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>15</sup>N, <sup>31</sup>P on a  $I = 1/2$  et donc :

$$m = 1/2, -1/2$$

• Cela implique que seulement deux états - correspondant à deux niveaux d'énergie - peuvent être pris par ces noyaux.

• Ces noyaux possèdent un **moment magnétique** ( $\mu$ ) tel que

$$\mu = \gamma I h / 2\pi$$

• c'est une quantité vectorielle qui donne la direction et la force de l'aimant nucléaire

- $h$  est la constante de Planck
- $\gamma$  est le **rapport gyromagnétique** et est caractéristique de chaque isotope

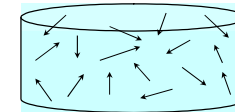
• isotopes différents = rapports gyromagnétiques différents

7

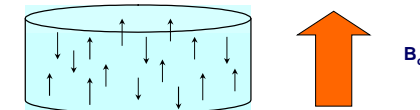
CI/MAAP

## Pourquoi un champ magnétique en RMN (pour $I = 1/2$ )

• En l'absence de champ magnétique la différence d'énergie entre les deux niveaux est négligeable. Les niveaux d'énergie sont **dégénérés**:



• Puisque les noyaux ont un moment magnétique, l'application d'un champ magnétique intense ( $B_0$ ) oriente ces moments :

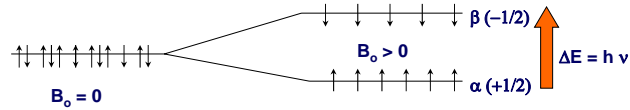


8

CI/MAAP

## Energie et populations

- l'application du champ magnétique  $B_0$  crée une différence d'énergie entre les niveaux :



- La différence de population est donnée par

$$N_\alpha / N_\beta = e^{\Delta E / kT}$$

- pour un proton  $^1\text{H}$  à 400 MHz ( $B_0 = 9.4 \text{ T}$ ),  $\Delta E$  est de  $2.65 \cdot 10^{-25} \text{ J}$
- $kT = 4.40 \cdot 10^{-21} \text{ J}$

$$N_\alpha / N_\beta = 1.000064 \quad (1 \text{ spin pour } 31000 / 2)$$

- la différence de population est très faible (comparée à l'UV ou l'IR).

9

CI/MAAP

## Energie et Sensibilité

- l'énergie est proportionnelle au moment magnétique et au champ magnétique externe appliqué:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \Rightarrow E = -\mu_z B_0 = -m \gamma \hbar B_0 / 2\pi \text{ d'où}$$

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 / 2\pi$$

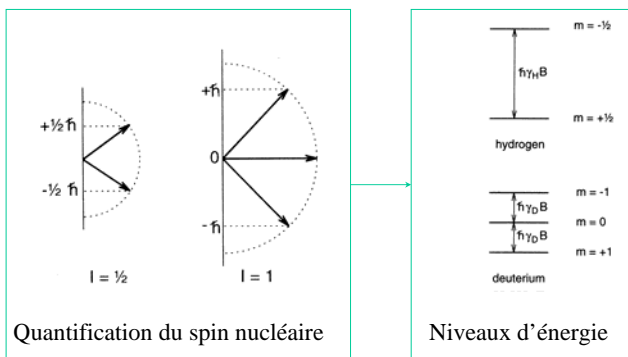
- Ceci a des implications sur l'énergie que chaque noyau peut absorber et donc sur l'intensité et la sensibilité du signal. La sensibilité est proportionnelle :

- à  $\mu$ ,
- à  $N_\alpha - N_\beta$ ,
- au flux magnétique dans le système de détection
- Tous ces termes dépendent de  $\gamma$  donc la sensibilité est proportionnelle à  $\gamma^3$ .

$$M_0 = N \frac{\gamma^2 \hbar^2 B_0 I(I+1)}{3k_B T} \quad \text{Aimantation macroscopique}$$

10

CI/MAAP



11

CI/MAAP

## Energie et Sensibilité

- dans un même champ magnétique :

$$\gamma(^{13}\text{C}) / 2\pi = 10.705 \text{ MHz / T} \quad \text{{}^1\text{H est } \sim 64 \text{ fois plus sensible}} \\ \gamma(^1\text{H}) / 2\pi = 42.57 \text{ MHz / T} \quad \text{que le } ^{13}\text{C} \text{ simplement à cause de } \gamma$$

- de plus il faut considérer l'abondance naturelle des isotopes :

$$\% (^{13}\text{C}) \sim 1\% \quad \text{{}^1\text{H est alors } \sim 6400 \text{ fois plus}} \\ \% (^1\text{H}) \sim 100\% \quad \text{sensible que le } ^{13}\text{C}$$

12

CI/MAAP

## Energie et Fréquence

- pour un spin 1/2

$$\left. \begin{array}{l} \Delta E = h \nu \\ \Delta E = \gamma h B_0 / 2\pi \end{array} \right\} \nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$$

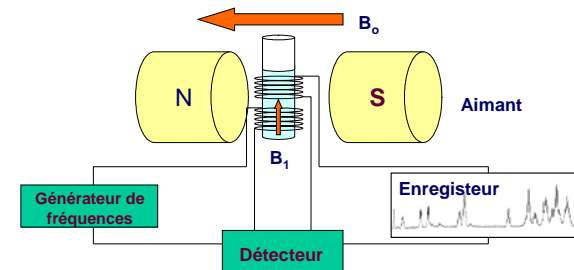
- cette fréquence particulière est la fréquence de Larmor ou de résonance
- pour le proton  $^1\text{H}$  dans des aimants standards (2.35 - 18.6 T), cette fréquence va de 100 à 800 MHz. Pour le carbone-13  $^{13}\text{C}$ , 1/4 de ces valeurs.
- Pour expliquer certains aspects de la RMN, on définit également la pulsation  $\omega$ :

$$\omega = 2\pi\nu \Rightarrow \omega_0 = \gamma B_0 \text{ (radians.s}^{-1}\text{)}$$

CI/MAAP

13

## Un spectromètre RMN (une radio FM en plus cher)



- **Aimant** - Supraconducteur ou Electroaimant.
- **Générateur de fréquence** - ( $B_1$ ). Crée le champ RF d'excitation.
- **Détecteur** -
- **Enregistreur** - CAN, ordinateur

CI/MAAP

14

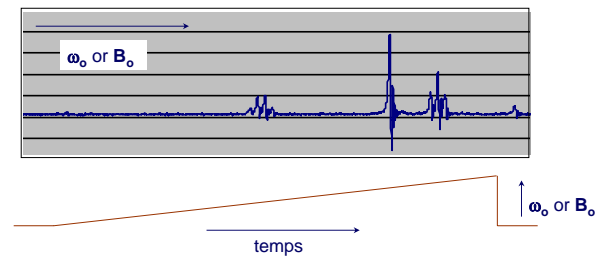


CI/MAAP

15

## RMN par ondes continues (ancienne technique)

- L'idée est la même qu'en spectrométrie UV. On parcourt les fréquences ou l'on fait varier le champ magnétique en continu (ce qui a le même effet), et on enregistre l'absorption d'énergie.

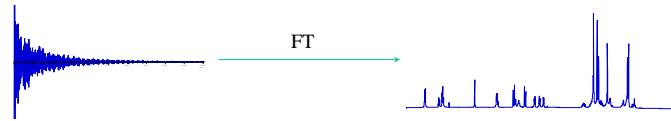


CI/MAAP

16

## RMN impulsionnelle par Transformée de Fourier

- Une impulsion radiofréquence va exciter tous les spins en une fois,
- On détecte alors un signal qui doit être mathématiquement transformé pour restituer le spectre d'absorption.



- Cette méthode permet
  - d'accumuler plusieurs fois la même expérience (sensibilité)
  - d'agir de manière particulière sur un ou plusieurs spins simultanément
  - de réaliser des expériences multidimensionnelles (2D, 3D, imagerie)

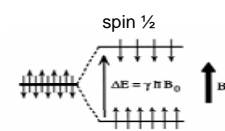
CI/MAAP

17

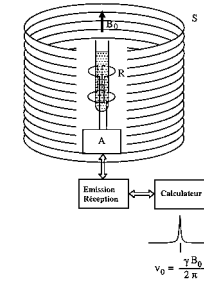
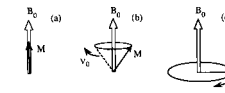
## En résumé

Moment magnétique

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \hbar$$



Aimantation macroscopique



CI/MAAP

18

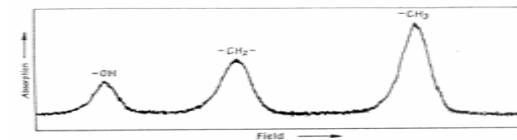
## Interactions subies par le spin nucléaire

- **Interactions externes**
  - Magnétiques pour tous les noyaux
    - Le champ magnétique statique ( $B_0$ )
    - Le champ magnétique radiofréquence ( $B_1$ ) = excitation
- **Interactions internes**
  - Magnétiques pour tous les noyaux
    - Spin isolé
      - Déplacement chimique
      - Spin-rotation
    - Ensemble de spins
      - Couplages dipolaires
      - Couplages scalaires ou  $J$
  - Electriques pour noyaux de spin  $> 1/2$ 
    - Couplage quadripolaires

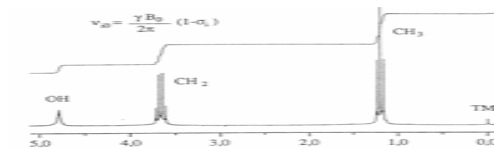
CI/MAAP

19

## Prochains cours : l'analyse des spectres (spectres protoniques $^1\text{H}$ )



Basse résolution : le déplacement chimique



Haute résolution : déplacement chimique et couplages scalaires

CI/MAAP

20