

## Résonance Magnétique Nucléaire :

### I. Moment magnétique de spin nucléaire :

Les noyaux possédant un nombre quantique de spin nucléaire  $I$  non nul sont dotés d'un moment cinétique de spin nucléaire  $\vec{I}$ , de norme  $\hbar\sqrt{I(I+1)}$ . Sa projection sur un axe  $z$  quelconque est  $m_I\hbar$ ,  $m_I$  pouvant prendre  $2I+1$  valeurs de  $I$  à  $-I$  par pas de 1.

Pour  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $I = 1/2$ ,  $m_I = \pm 1/2$  ; pour  $^{14}\text{N}$ ,  $I = 1$ ,  $m_I = 0, \pm 1$  ; pour  $^{12}\text{C}$  et  $^{16}\text{O}$ ,  $I = 0$ ,  $m_I = 0$ .

Le moment magnétique nucléaire du noyau est  $\vec{\mu}_I = \gamma\vec{I}$ , avec  $\gamma$  rapport gyromagnétique du noyau considéré, et  $\mu_N = \frac{\gamma\hbar}{g_I} = \frac{e\hbar}{2m_p}$  magnéton nucléaire,  $g_I$  facteur  $g$  nucléaire et  $m_p$  masse du proton. Sa projection sur un axe  $z$  est  $\mu_{Iz} = \gamma m_I \hbar$ .

### II. Energie nucléaire dans un champ magnétique :

Dans un champ magnétique  $\vec{B}$  choisi suivant l'axe  $z$ , le moment magnétique nucléaire peut prendre  $2I+1$  orientations différentes qui ont pour énergie  $E_{m_I} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{B} = -\gamma m_I \hbar B$ , que l'on écrit encore  $E_{m_I} = -m_I h \nu_L$ , avec  $\nu_L = \frac{\gamma B}{2\pi}$  fréquence de Larmor.

Pour les noyaux de spin nucléaire  $1/2$ , on note  $\alpha$  l'état d'énergie correspondant à  $m_I = +1/2$ , et  $\beta$  celui pour lequel  $m_I = -1/2$ . Dans le cas général,  $\gamma$  est positif et l'état  $\alpha$  est l'état fondamental, l'écart énergétique est  $h\nu_L$  et d'après la statistique de Boltzman, il y a légèrement plus de noyaux dans l'état  $\alpha$  que dans l'état  $\beta$  ( $N_\alpha/N_\beta \approx 1,0000001$ ).

En RMN, l'échantillon est placé dans un champ magnétique et la radiation incidente de fréquence  $\nu$  (dans le domaine des radiofréquences) est absorbée si la condition de résonance est respectée :  $h\nu = h\nu_L$  (ou  $h\nu = \gamma\hbar B$ ). On a alors la transition  $\alpha \rightarrow \beta$ . La RMN (comme la RPE) est une spectroscopie de résonance, et non d'absorption, car sans résonance, l'absorption serait trop faible pour pouvoir être détectée.

### III. Définition du déplacement chimique :

Expérimentalement, on constate que l'énergie absorbée par chaque noyau varie selon son environnement dans la molécule. En effet, le champ magnétique extérieur appliqué  $\vec{B}$  induit un champ magnétique local pour chaque noyau, en raison des mouvements électroniques engendrés. Le champ local total s'écrit alors :

$\vec{B}_{local} = (1 - \sigma)\vec{B}$ , où  $\sigma$  est la constante d'écran du noyau dans la molécule considérée, et la fréquence de Larmor  $\nu_L = \frac{\gamma B_{local}}{2\pi} = (1 - \sigma) \cdot \frac{\gamma B}{2\pi}$  varie selon l'environnement du noyau.

On utilise le déplacement chimique  $\delta = \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \cdot 10^6$ ,  $\nu_0$  étant la fréquence de résonance d'une

substance de référence, le tétraméthylsilane  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  pour la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ . Quand  $\delta$  est grand, le noyau est dit déblindé, il résonne à champ faible (pour une fréquence  $\nu_L$  donnée). Inversement, lorsque  $\delta$  est petit, le noyau est dit blindé, il résonne à champ fort. Dans l'éthanol, le proton du groupe OH est dans un environnement appauvri en électron par effet électroattracteur de l'oxygène voisin, il est déblindé ( $\delta \approx 4$  ppm). Le déplacement chimique est indépendant du champ magnétique imposé par l'aimant supraconducteur du spectromètre utilisé.

La constante d'écran expérimentale est la somme de 3 contributions :

$$\sigma = \sigma_{\text{atome}} + \sigma_{\text{voisins}} + \sigma_{\text{solvant}}.$$

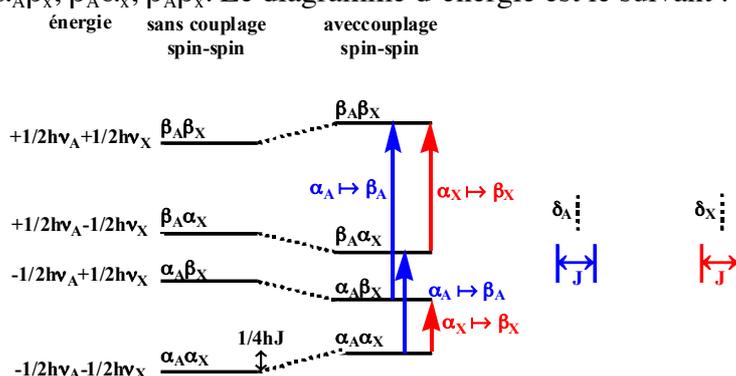
#### IV. Intégration et équivalence :

L'intensité des raies observées (aire sous les pics, également appelée intégration) est proportionnelle au nombre de noyaux équivalents. Cette information est essentielle pour l'interprétation des spectres RMN. Des noyaux sont chimiquement équivalents s'ils sont échangés par une opération de symétrie de la molécule, ils ont alors le même déplacement chimique (ex :  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ). Des noyaux sont magnétiquement équivalents si, en plus, ils ont les mêmes interactions spin-spin avec tout autre noyau magnétique ( $I \neq 0$ ) de la molécule (ex :  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ). Les interactions spin-spin sont responsables de la structure fine des spectres RMN.

#### V. Structure fine et couplage spin-spin :

Le spin nucléaire d'un noyau interagit avec les spins nucléaires des noyaux voisins, ce qui produit la structure fine des spectres RMN. La force de l'interaction se mesure par la constante de couplage scalaire  $J$ , qui est indépendante de l'intensité du champ magnétique appliqué :  $E_{SS} = hJ_{AX} \cdot m_{I_A} \cdot m_{I_X}$ .

Pour un système AX ( $I_A = I_X = 1/2$  et  $\nu_0(\delta_A - \delta_X) \gg J$ ), il y a 4 états de spin nucléaires possibles :  $\alpha_A\alpha_X$ ,  $\alpha_A\beta_X$ ,  $\beta_A\alpha_X$ ,  $\beta_A\beta_X$ . Le diagramme d'énergie est le suivant :



Le spectre RMN se compose de deux doublets de raies séparés de  $J$ , l'un centré sur  $\delta_A$ , l'autre sur  $\delta_X$ . Ce spectre dit « de premier ordre » n'est observé que pour  $\nu_0(\delta_A - \delta_X) \gg J$ . Pour  $\nu_0(\delta_A - \delta_X) > J$ , on observe deux doublets présentant un effet de toit orienté vers l'autre doublet, et décalés l'un vers l'autre. Si les deux noyaux sont encore plus fortement couplés, les doublets se recouvrent (spectre du second ordre), voire coalescent en une seule raie pour  $\nu_0(\delta_A - \delta_X) \ll J$ . Pour simplifier les spectres et les interpréter plus facilement, il suffit d'utiliser un spectromètre fonctionnant à une fréquence  $\nu_0$  supérieure.

Si un noyau possède  $n$  noyaux équivalents voisins, son signal sera constitué de  $n+1$  raies, dont les intensités relatives sont données par le triangle de Pascal. Si un noyau possède  $n$  voisins non équivalents, les couplages sont effectués l'un après l'autre dans l'ordre décroissant, et on obtient  $2^n$  raies.

#### VI. RMN impulsionnelle et processus de relaxation :

En l'absence de champ magnétique, l'aimantation d'un échantillon est nulle : il y a autant de noyaux  $\alpha$  que de noyaux  $\beta$ . Sous l'effet d'un champ statique  $\vec{B}_0$  (qui fixe la direction  $z$ ), on a levée de dégénérescence des niveaux  $\alpha$  et  $\beta$ , et la population du niveau  $\alpha$  (si  $\gamma > 0$ ) augmente légèrement. Cela se traduit par une aimantation globale  $\vec{M}$  de l'échantillon, dans la direction  $z$ . En RMN par transformée de Fourier, on applique une radiation de radiofréquence polarisée

circulairement dans le plan (x,y), soit en particulier, un champ magnétique oscillant  $\vec{B}_1(\perp\vec{B}_0)$ .

Si sa fréquence correspond à la fréquence de Larmor des noyaux (condition de résonance),  $\vec{B}_1$  est en phase avec les moments de spin nucléaires en précession autour de z, les noyaux subissent alors un champ stationnaire. L'aimantation entre alors en précession autour de  $\vec{B}_1$ .

Si  $\vec{B}_1$  est appliqué le temps d'une impulsion correspondant à une rotation de 90°, l'aimantation est transférée dans le plan (x,y). Cependant, comme chaque moment de spin nucléaire a sa propre vitesse, et comme le système est hors équilibre (sinon  $\vec{M}$  serait selon z) les moments magnétiques de spin nucléaires se déphasent et l'aimantation diminue avec le temps : c'est la décroissance d'induction libre (**free induction decay** ou **FID**).

La composante selon z de  $\vec{M}$  revient à sa position d'équilibre  $M_0$  suivant une loi exponentielle, avec une constante de temps  $T_1$ , appelée **temps de relaxation longitudinal** (ou temps de relaxation spin-réseau, l'énergie étant cédée au réseau). Il est mesuré par la méthode d'inversion-récupération.

L'aimantation transversale (dans le plan (x,y)) diminue également, du fait de la perte de cohérence des moments de spin nucléaires (vitesses légèrement différentes) selon une exponentielle décroissante, avec une constante  $T_2$ .  $T_2$  est appelé **temps de relaxation transversal**, ou **temps de relaxation spin-spin**, la relaxation faisant intervenir l'orientation relative des moments de spin nucléaires. Il est mesuré par la méthode d'écho de spin.

#### VII. Effet NOE :

Dans l'Effet Overhauser Nucléaire (ou NOE), on met en jeu des processus de relaxation impliquant des interactions dipôle-dipôle internucléaires (interactions spatiales entre noyaux proches dans l'espace) pour transférer un excès de populations d'un proton à un autre noyau ( $^{13}\text{C}$  ou  $^1\text{H}$ ), afin d'augmenter l'intensité des pics. L'effet NOE sert également à la détermination de distances internucléaires, notamment dans les petites protéines.

#### **Résonance Paramagnétique Electronique :**

Cf. La RPE, Blondin, J., Frapart, Y.-M., Actualité Chimique, Décembre 1996, 7, 112-120.