

Tout ce qu'il faut retenir...

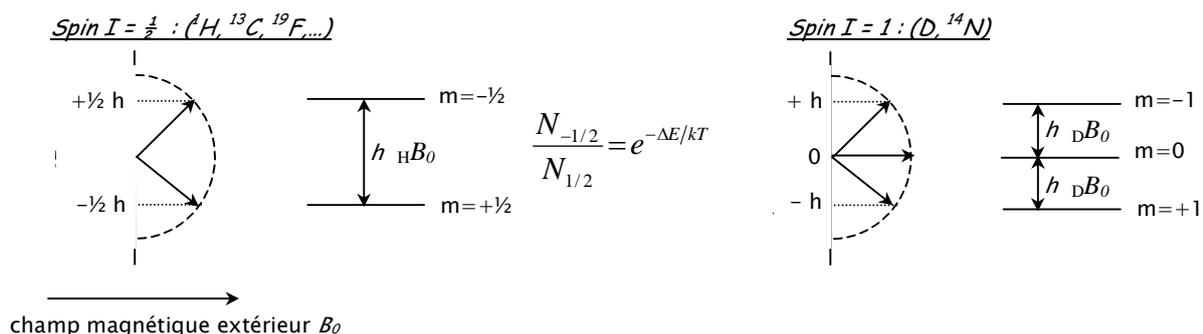
I) Qu'observe-t-on en RMN ?

l'aimantation M résultant des différentes orientations des spins nucléaires dans un champ B_0

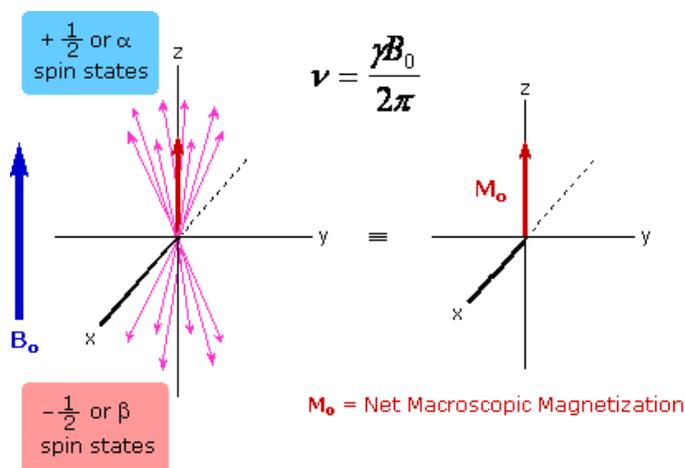
Dans un champ B_0 , il y a levée de la dégénérescence :

⇒ les spins ont un nombre fini $(2I+1)$ d'orientation : $m = -I, m = -I+1, \dots, m = I-1, m = I$

⇒ à chaque orientation correspond une énergie quantifiée : $E = -mB_0\hbar$



Les spins précessent à une fréquence ν autour de B_0 qui est proportionnelle à ΔE entre deux niveaux d'énergie consécutifs :



A l'équilibre dans B_0 :

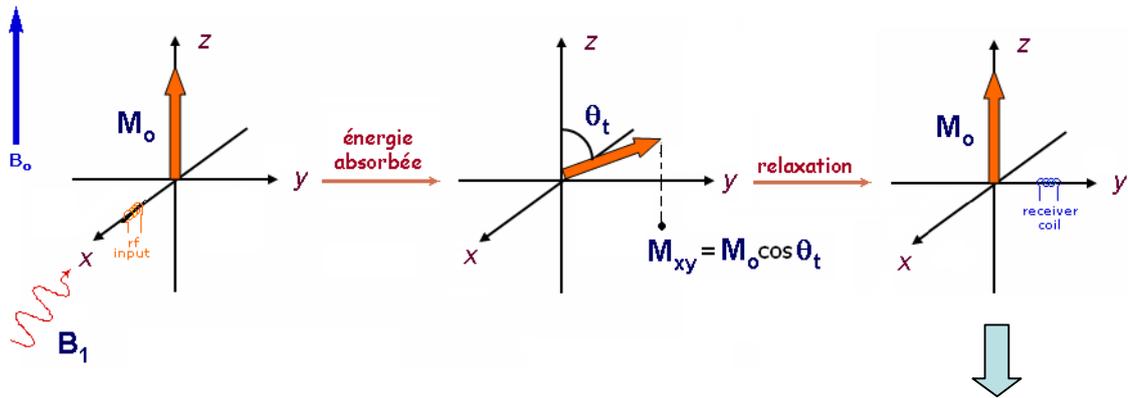
$$M = \sum spin = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ M_0 \end{pmatrix}$$

avec : $M_0 \propto (N_{1/2} - N_{-1/2})$

II) Comment fait on la mesure en RMN ?

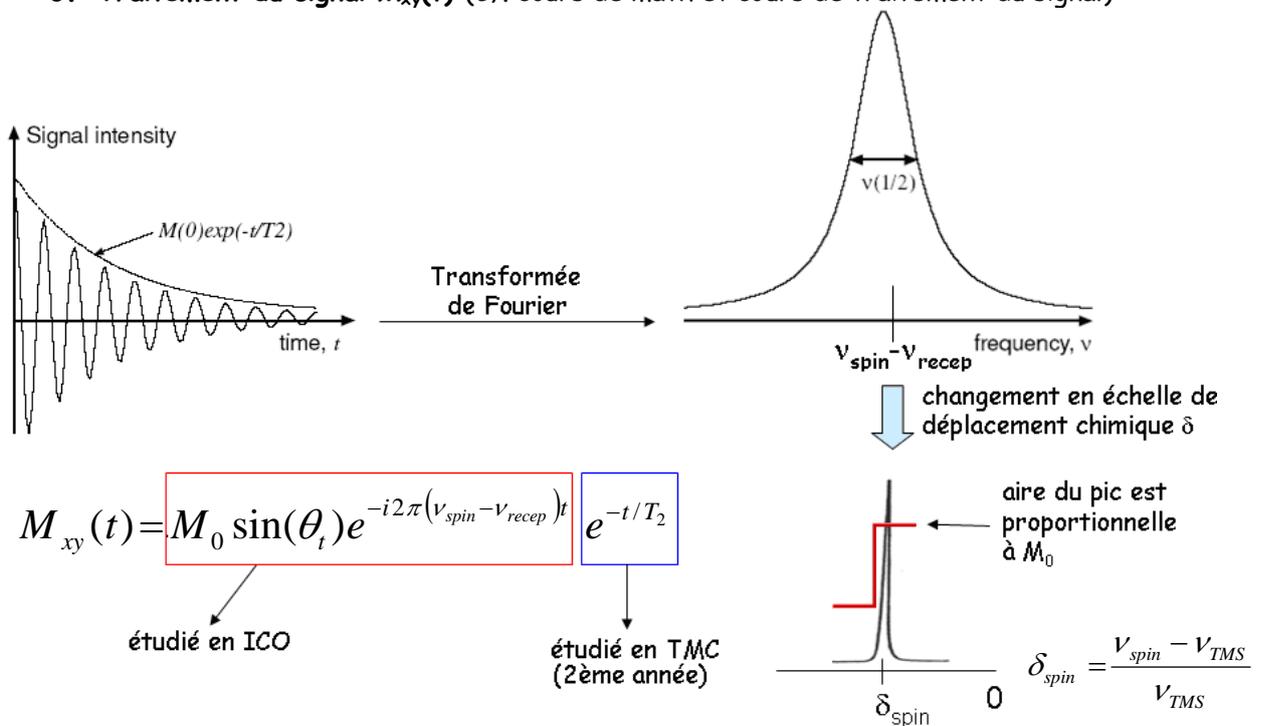
A) Principe général

1. **Donner une énergie radiofréquence** : on applique $B_1 \cos(\omega B_1 t)$ avec $\omega B_1 = \omega_{spin}$
 \Rightarrow cela favorise les transferts des spins ($\Delta m = +1$) entre les différents états d'orientation
 \Rightarrow l'aimantation M est modifiée : tout se passe comme si elle subissait un couple qui la fait tourner d'un angle θ , \perp autour de B_1
2. **Mesurer le retour à l'équilibre des composantes M_x et M_y**
 On place dans le plan (x,y) une bobine réceptrice traversée par un courant référence $i = i_0 \cos(\omega_{recept})$. Lorsque les composantes M_x et M_y relaxent vers l'équilibre, cela crée un courant induit qui varie pendant la relaxation de M . On mesure les variations de i dans la bobine réceptrice.



$$M_{xy}(t) = M_0 \sin(\theta_t) e^{-i(\omega_{spin} - \omega_{recep})t} e^{-t/T_2}$$

3. Traitement du signal $M_{xy}(t)$ (cf. cours de math et cours de traitement du signal)



$$M_{xy}(t) = M_0 \sin(\theta_t) e^{-i2\pi(\nu_{spin} - \nu_{recep})t} e^{-t/T_2}$$

étudié en ICO

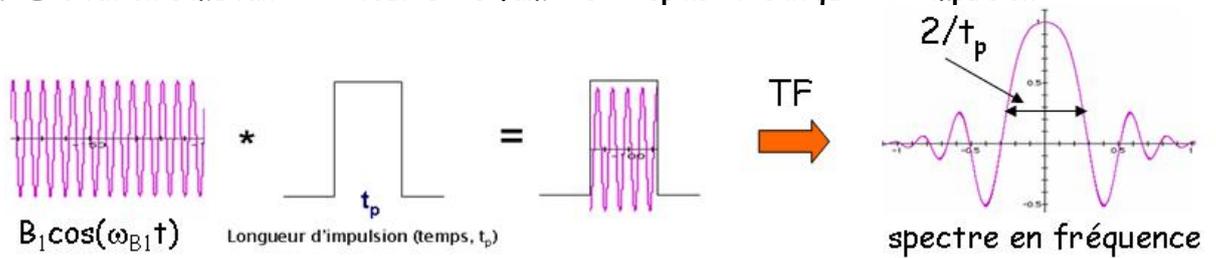
étudié en TMC
(2ème année)

$$\delta_{spin} = \frac{\nu_{spin} - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}}$$

B) Cas général : plusieurs familles de spins

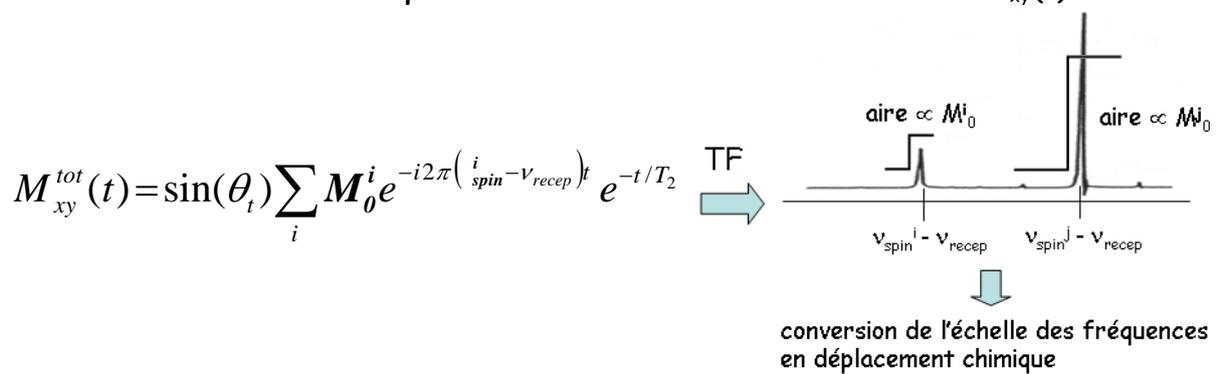
Si on a plusieurs familles de spins ayant des fréquences de résonance ν_{spin}^i distinctes

1. Excitation simultanée de toutes les familles de spins : technique de l'impulsion



La TF donne le spectre en fréquence contenu dans l'impulsion. L'intervalle de fréquence couvert est centré sur ω_{B1} et de largeur $2/t_p$.

2. Mesure du retour à l'équilibre simultané de toutes les aimantations $M_{xy}^i(t)$



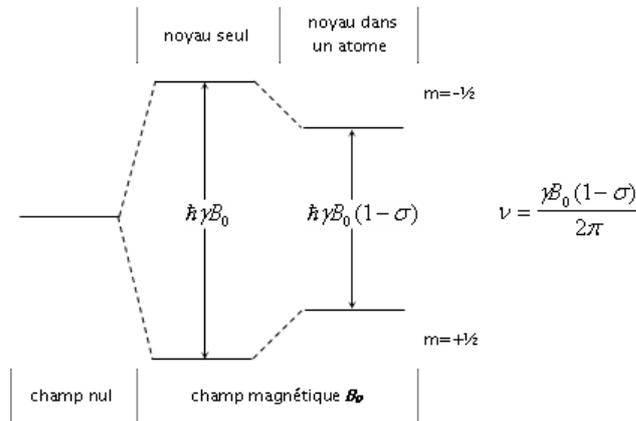
III) A quoi est sensible M ?

$$M_{xy}(t) = M_0 e^{-i2\pi(\nu_{spin} - \nu_{recep})t} e^{-t/T_2}$$

A) facteurs influençant ν_{spin} : $\nu_{spin} = \frac{\gamma_{spin} B_{0spin}}{2\pi}$

1. ν_{spin} dépend du champ B_{0spin} existant près du spin :

B_{0spin} est le B_0 de la bobine modulé par 2 types d'interactions existant localement :



$B_{écran} = B_0 \sigma$ induit par le mouvement des électrons autour du noyau

⇒ Sensibilité à tous les mécanismes qui agissent sur la densité électronique autour d'1 noyau :

- ✓ environnement chimique : (TD 1, fig. 1 à 5)
- ✓ pH (TD 3 fig. 2)
- ✓ équilibres chimiques (TD 3, fig. 7)

⇒ **Notion de déplacement chimique** : δ varie selon la valeur de σ

$$\delta_{spin} = \frac{\nu_{spin} - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}}$$

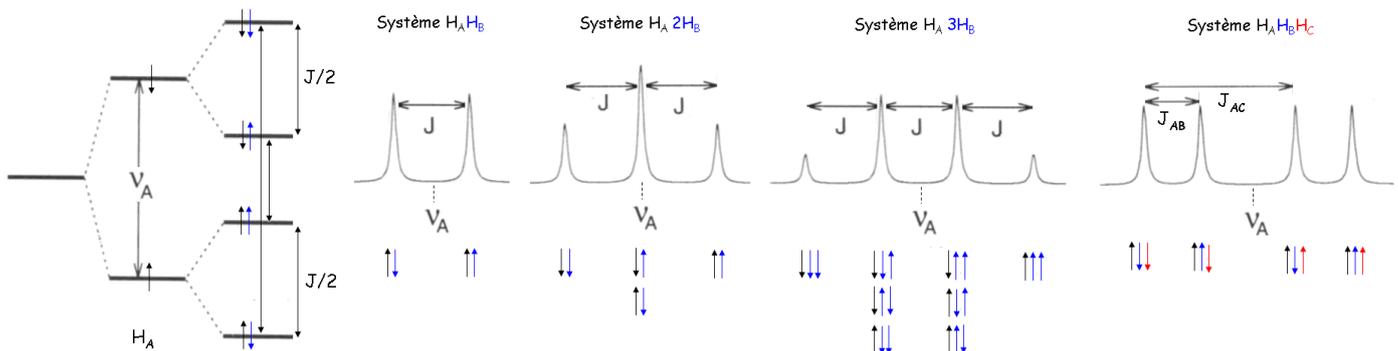
TMS : composé référence
tétraméthylsilane $Si(CH_3)_4$

2. ν_{spin} dépend du couplage avec d'autres familles de spins non équivalents

Couplage = interaction entre des spins non équivalents qui dépend de leur orientation respective

Couplage homonucléaire : $^2J_{HH}$, $^3J_{HH}$, $^3J_{cis}$, $^3J_{trans}$,

cf. TD 1 et pages 61-63 fascicule TD



Couplage hétéronucléaire : (pages 64 à 69 du fascicule TD)

- ✓ couplage entre deux noyaux de spin $\frac{1}{2}$
cf. TD 3 fig. 3 : 1H et ^{19}F : $^2J_{HF} = 48\text{Hz}$, $^3J_{HF} = 27\text{Hz}$
cf. TD 2 fig. 3 : 1H et ^{13}C : $^1J_{HC} = 100\text{-}200\text{Hz}$, $^2J_{CH} = 5\text{-}10\text{Hz}$
- ✓ couplage entre un noyau de spin $\frac{1}{2}$ et un noyau quadripolaire ($I > \frac{1}{2}$)
cf. TD 3 fig. 4 : couplage entre 1H et ^{10}B ou 1H et ^{11}B

3. ν_{spin} dépend de l'intensité du champ de la bobine B_0
 cf. TD 3 fig. 1 : exemple d'un enchaînement CH_3-CH_2

Signal des 1H du CH_3 : $\delta_{CH_3} = 1\text{ppm}$
 autour de $\nu_{CH_3} = \gamma_H B_0 (1 - \sigma_{CH_3}) / 2\pi$ s'étale un triplet : $^3J_{HH} = 6.5\text{ Hz}$

Signal des 1H du CH_2 : $\delta_{CH_2} = 1.5\text{ppm}$
 autour de $\nu_{CH_2} = \gamma_H B_0 (1 - \sigma_{CH_2}) / 2\pi$ s'étale un quadruplet : $^3J_{HH} = 6.5\text{ Hz}$

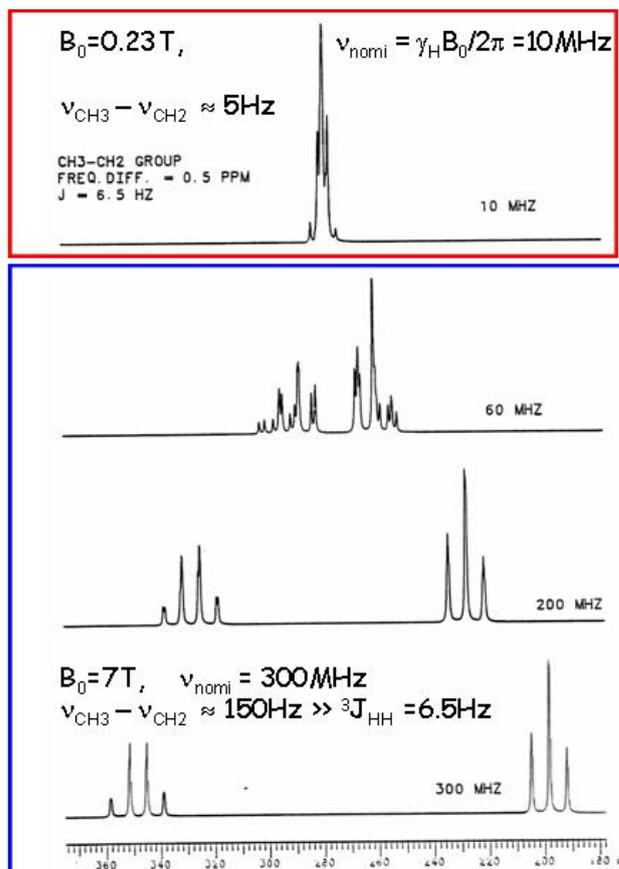
J indépendant de B_0 et ν_{CH_3}
 $\nu_{CH_3} \nearrow$ si $B_0 \nearrow$

B_0 faible : $\nu_{CH_3} - \nu_{CH_2} \approx ^3J_{HH}$
 les massifs se recouvrent

B_0 fort : $\nu_{CH_3} - \nu_{CH_2} \gg ^3J_{HH}$
 les massifs sont séparés

En échelle de déplacement chimique :

- ✓ $\delta_{CH_3} = (\sigma_{TMS} - \sigma_{CH_3})$ et $\delta_{CH_2} = (\sigma_{TMS} - \sigma_{CH_2})$
 indépendants de B_0
- ✓ Si $B_0 \nearrow$, les branches du multiplet sont
 + rapprochées : $\Delta\delta J = J / \nu_{nominal}$



4. ν_{spin} dépend de γ_{spin} qui est spécifique à chaque atome : $\gamma_H = 4\gamma_C$; $\gamma_H = 6\gamma_D$
 \Rightarrow On peut observer sélectivement (et successivement) l'aimantation de noyaux différents : il suffit de sélectionner un intervalle de fréquence adapté

Exemples :

pour $B_0 = 9.4\text{T}$, $\nu_H = \frac{\gamma_H B_0}{2\pi} = 400\text{MHz}$ $\Delta\nu_H$ observé = 8000 Hz $\Rightarrow \Delta\delta_H = 20\text{ ppm}$

$\nu_C = \frac{\gamma_C B_0}{2\pi} = 100\text{MHz}$ $\Delta\nu_C$ observé = 20 000 Hz $\Rightarrow \Delta\delta_C = 200\text{ ppm}$

B) Facteurs influençant M_0

1. Intensité de B_0 : $(N_{\frac{1}{2}} - N_{-\frac{1}{2}}) \nearrow$ si $B_0 \nearrow$ ([signal/bruit] \nearrow)

2. Nombre de spin résonnant à ν_{spin} qui dépend de

✓ la concentration de la molécule

* concentration isotopique des noyaux impliqués dans le couplage

cf. TD 3 fig. 4 : $^{10}B_3$: aire de l'heptuplet $\propto [^{10}B_3] \times (3H) = 7 \times 2.48$

$^{11}B_3$: aire du quadruplet $\propto [^{11}B_3] \times (3H) = 4 \times 20$

$\Rightarrow [^{10}B] / [^{11}B] = 17.3/80$

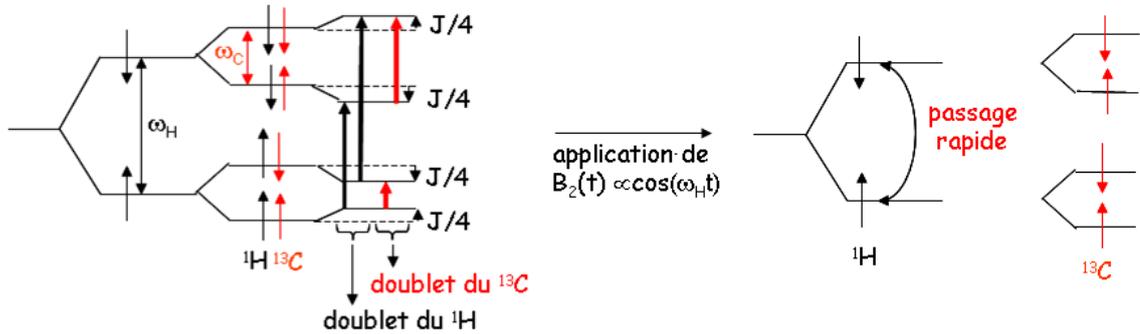
* équilibre chimique (cf. TD 3, fig. 6-7)

✓ des équivalences magnétiques (cf. TD 1, fig. 1)

✓ couplage : La hauteur des branches d'un multiplet est proportionnelle à la probabilité d'avoir l'orientation globale associée à ν_{spin}

IV) Peut-on modifier l'allure du signal RMN ?

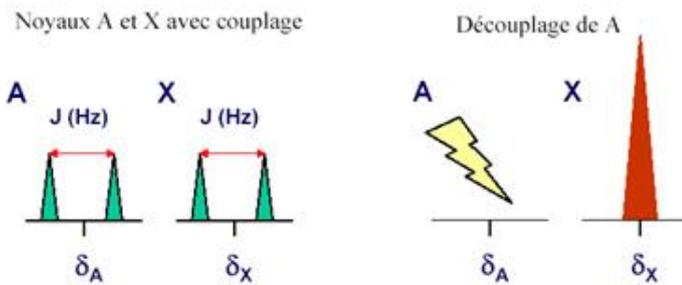
1. Découplage hétéronucléaire : cf. TD 2, exemples du découplage $^1\text{H} - ^{13}\text{C}$



$\omega_{^{13}\text{C}} = 25 \text{ MHz} \Rightarrow$ découplage des ^1H avec $B_2 = 100 \text{ MHz}$ ($\frac{\gamma_{\text{H}}}{\gamma_{\text{C}}} = 4$)

Découplage **large bande** (*broadband* ou BB) : découplage de **TOUS** les ^1H

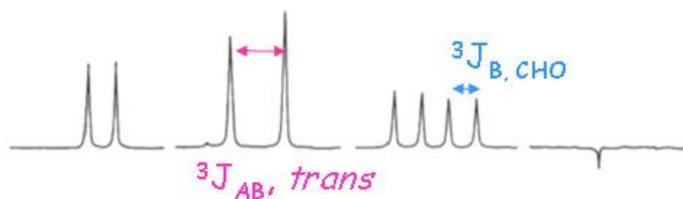
2. Découplage homonucléaire : cf. TD 2 fig. 1



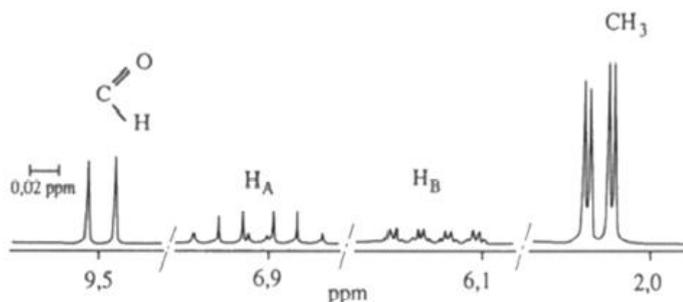
découplage sélectif : mise en évidence des couplages multiples



plus de couplage avec CHO
massifs H_B simplifiés

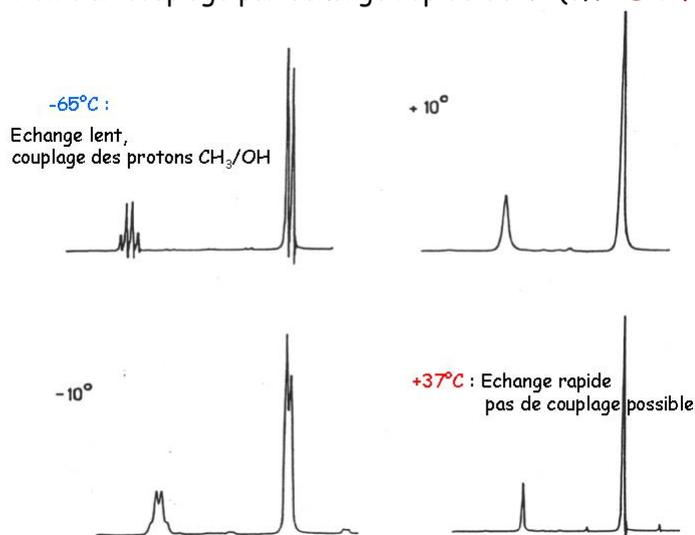


plus de couplage avec CH_3
massifs H_A et H_B simplifiés



Spectre ^1H complet, sans
découplage

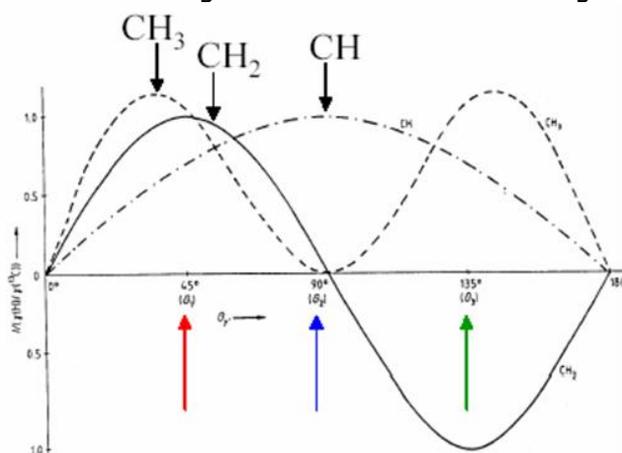
Remarque : Il arrive que le découplage se produise « naturellement ». Mise en évidence de disparition d'un couplage par échange rapide de ^1H (cf. TD 3 fig. 5)



3. Expérience DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer): cf. TD 2 fig. 1

^1H channel: $90_x^\circ - \tau - 180_x^\circ - \tau - \theta_y$ - τ - BB decoupling
 ^{13}C channel: $90_x^\circ - \tau - 180^\circ - \tau$ - FID (t_2)
 avec $\tau = \frac{1}{2J_{CH}}$

L'intensité des signaux varie en fonction de l'angle d'impulsion final θ_y



	45°	90°	135°
CH	+	+	+
CH ₂	+	×	-
CH ₃	+	×	+
C	×	×	×

DEPT135 le + utilisé
 permet de différencier
 les groupes C, CH, CH₂, et CH₃

