

RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE BIDIMENSIONNELLE

RMN 2D

OUSHABI Abdessamad

Enseignant : Pr. SEBTI Said



2011

Sommaire :

- I. Introduction
- II. RMN de proton ^1H et de ^{13}C
 1. Principe de la RMN ^1H et ^{13}C
 2. Principe de la RMN 2D
 3. Exemples de spectres
- III. Spectre DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer)
 1. Rappel théorique
 2. Exemples de spectres
- IV. Spectre INEPT (insensitive nuclei enhanced by polarization transfer)
 1. Rappel théorique
 2. Exemples de spectres INEPT
- V. Spectre COSY (COrrelation SpectroscopY)
 1. Rappel théorique
 2. Exemples de spectres COSY
- VI. Conclusion
- VII. Référence

I. Introduction

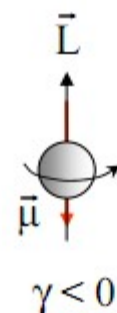
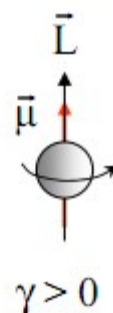
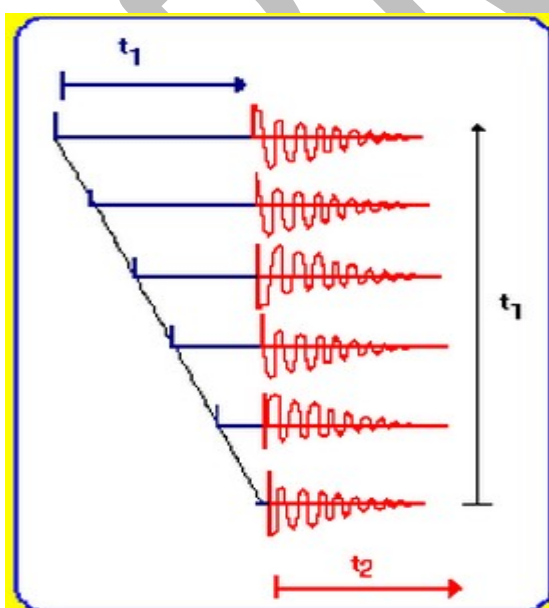
La RMN à deux dimensions a été proposée par J. JEENER de l'ULB en 1971. Depuis, la technique a connu un essor formidable comme en témoignant les nombreuses applications à l'élucidation de la structure de composés organiques, et inorganiques, autant en solution qu'à l'état solide. Bien qu'il existe une foule d'expériences différentes, utilisant différentes séquences d'impulsions de plus en plus compliquées, le principe de base est toujours le même.

□ QUELS SONT LES NOYAUX CAPABLES DE FOURNIR UNE RESONANCE?

Tous les noyaux ne présentent pas de résonance, il en existe deux types :

Les noyaux sensibles au champ magnétique externe qui possèdent un spin nucléaire I égale à $\frac{1}{2}$ comme le proton ^1H , qui possèdent deux moments magnétiques.

Les noyaux non sensibles possèdent tous un nombre de masse et un nombre atomique pairs. La parité de ces deux valeurs entraîne un moment magnétique nucléaire unique. Les noyaux de carbone ^{12}C ou d'oxygène ^{16}O possèdent un spin I égal à 0.



$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L}$$

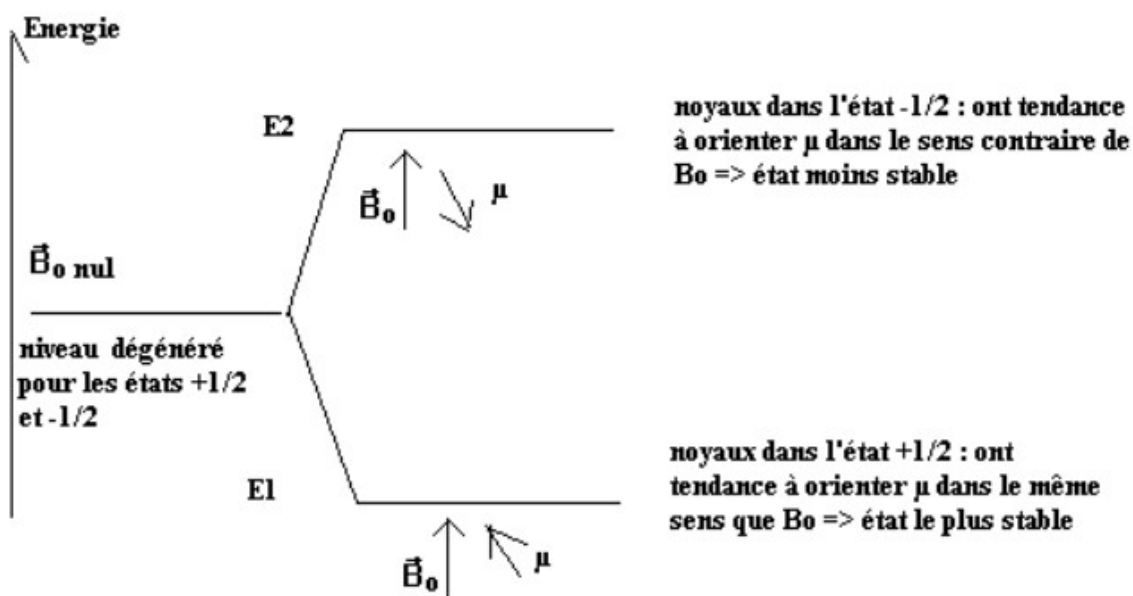
γ = rapport gyromagnétique en $\text{rad} \cdot \text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

II. RMN de proton¹H et ¹³C

1. Principe de la RMN ¹H et ¹³C :

Si on applique un champ magnétique extérieur les noyaux interagissent différemment suivant l'état de leur moment magnétique. Ils ont alors des énergies différentes. On dit qu'il y a « levée de dégénérescence du niveau d'énergie »

Remarque : si S = 0, il n'y a pas d'interaction possible et les noyaux correspondant ne peuvent pas être utilisés en RMN. [1]



$E_2 - E_1 = \Delta E$ est :

- ▶ Très faible
- ▶ Proportionnelle au champ appliqué B_0
- ▶ Dépend de la nature du noyau

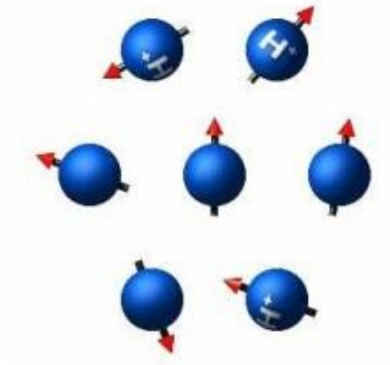
Exemple : $B_0 = 2.5 \text{ T à } 11.7 \text{ T}$ en RMN et on a $\Delta E \approx 10^{-25} \text{ J}$

- ▶ Propriétés nucléaires des noyaux les plus étudiés en RMN [2]

Noyau	¹ H	¹³ C	¹⁵ N	¹⁹ F	²⁹ Si	³¹ P	⁵⁷ Fe	¹⁰⁹ Ag	¹¹³ Cd	¹¹⁹ Sn
I	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Abondance naturelle (%)	99,98	1,11	0,37	100	4,7	100	2,19	48,18	12,26	8,58

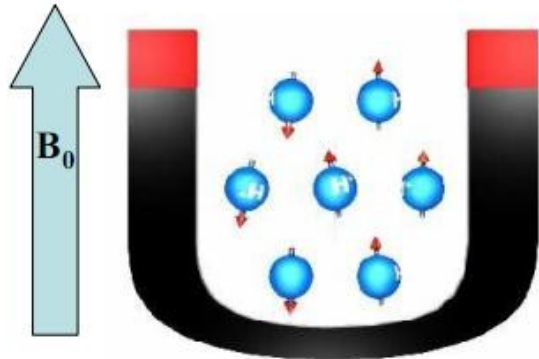
► Orientation des moments magnétiques nucléaires [2]

En l'absence de champ magnétique



Absence d'orientation privilégiée

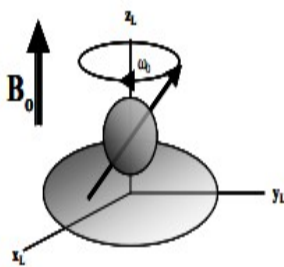
En présence d'un champ magnétique B_0 uniforme



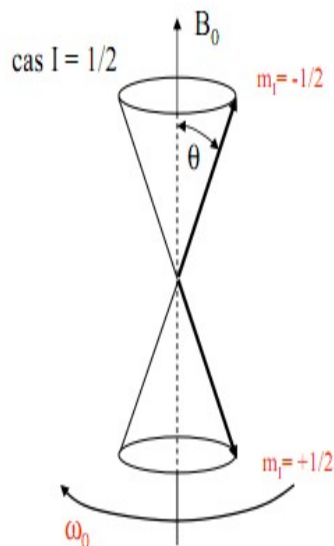
Les spins prennent $(2I + 1)$ orientations définies

► Rotation des spins

Les spins tournent autour de l'axe du champ magnétique B_0 à la même vitesse, Elle dépend du noyau et du champ magnétique B_0 .



Précession de Larmor à la fréquence ω_0



$$\nu_0 = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

ν_0 → fréquence de LARMOR (s-1 ou Hz)

γ → rapport gyromagnétique (rad.s-1.T-1)

B_0 → champ magnétique (Tesla, T)

π → radian, rad

Equation de Larmor

$$\omega_0 = \gamma B_0$$

2. Principe de la RMN 2D :

L'expérience de la RMN à deux dimensions appartient autant à la spectroscopie à transformée de Fourier qu'à celle à impulsion et repose sur une succession de trois intervalles de temps :

- ✚ Préparation
- ✚ Evolution
- ✚ Détection

Certain nombre d'expériences s'y ajoute encore une autre période avant la détection, le **temps de mixage**.

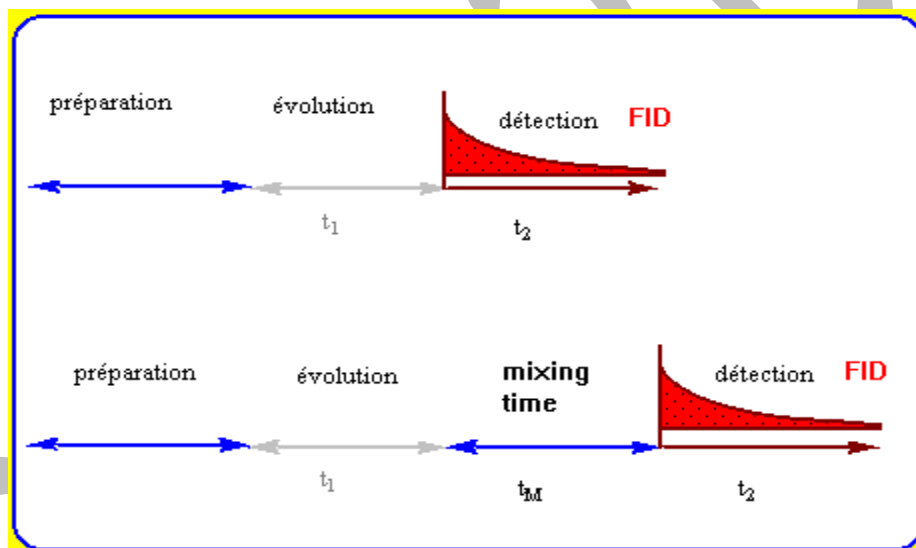


Fig. 1 : Schématisation des intervalles de temps pour une expérience de RMN 2D

a) Le temps de préparation :

Lors du temps de préparation, on prépare le système de spin à étudier pour l'expérience, que ce soit par exemple en appliquant une expérience de découplage ou simplement en créant une magnétisation transversale à l'aide d'une impulsion à 90° (fig.2), il est destiné à permettre le retour des noyaux excités à leur état d'équilibre entre deux exécutions successives de la séquence.[9]

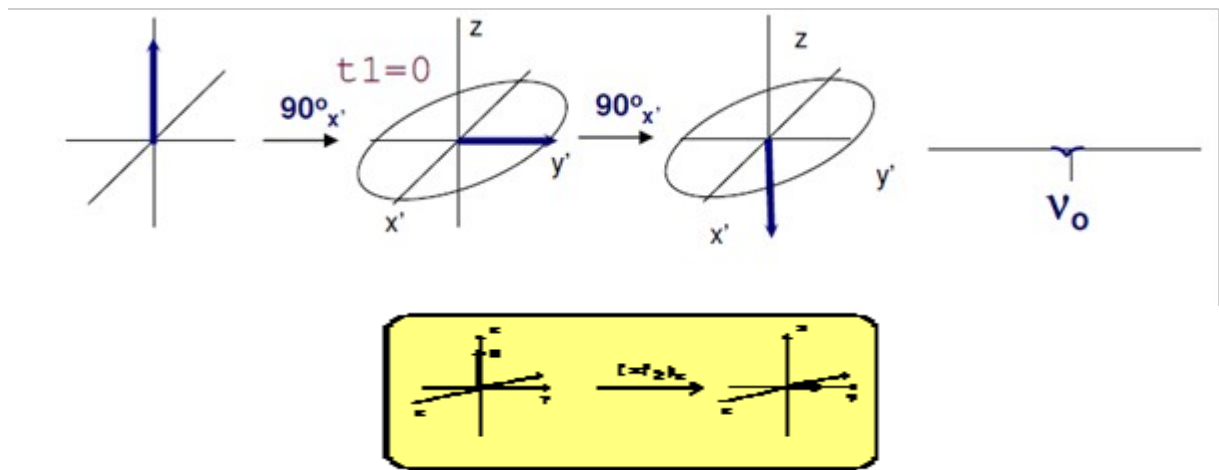


Fig.2 : préparation de spin par création d'impulsion à 90°

b) Temps d'évolution .

Pendant le temps d'évolution t_1 , le système de spin évolue sous l'influence de différents facteurs, chaque cohérence évolue à sa fréquence caractéristique en fonction du déplacement chimique et des couplages scalaire du noyau correspondant.[9]

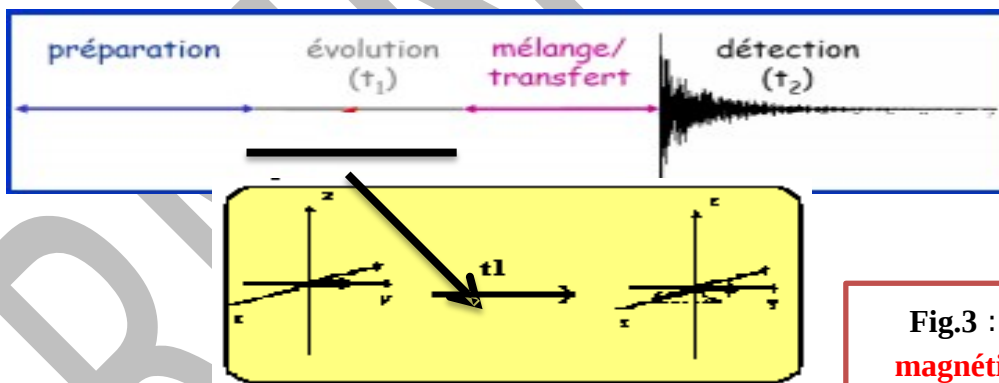


Fig.3 :Evolution de la magnétisation durant le temps t1

c) Temps de détection :

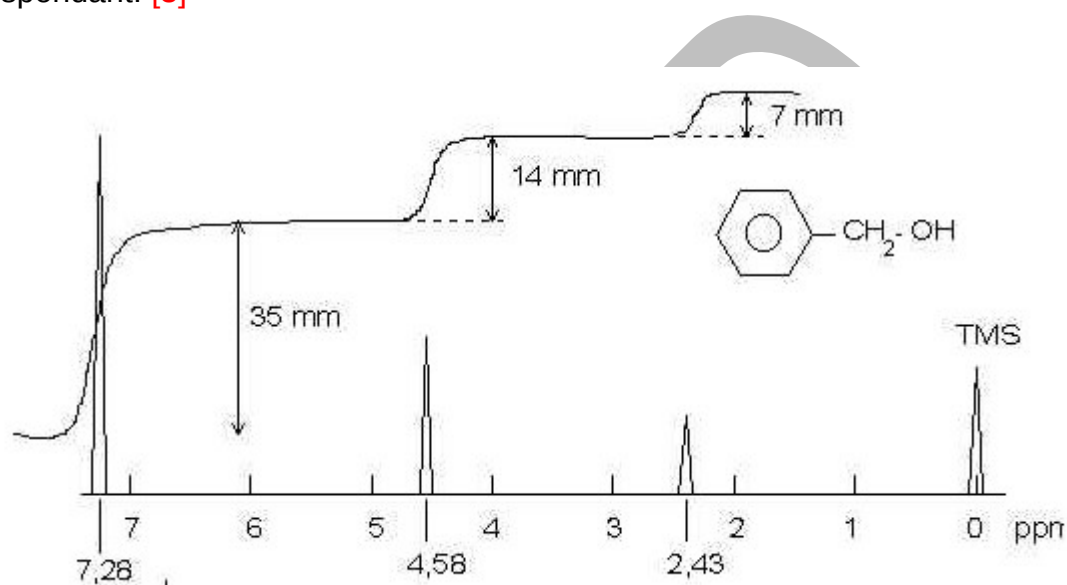
L'acquisition du signal modulé a lieu pendant la période de détection, la séquence que nous venons de décrire ne constitue pas encore à elle seule une expérience RMN 2D.

d) Temps de mixage :

Il se compose d'une séquence d'impulsion qui a pour objet de réaliser des transferts de cohérence de manière à pouvoir corrélér des fréquences différentes. [9]

3. Exemples de spectre ^1H et ^{13}C :

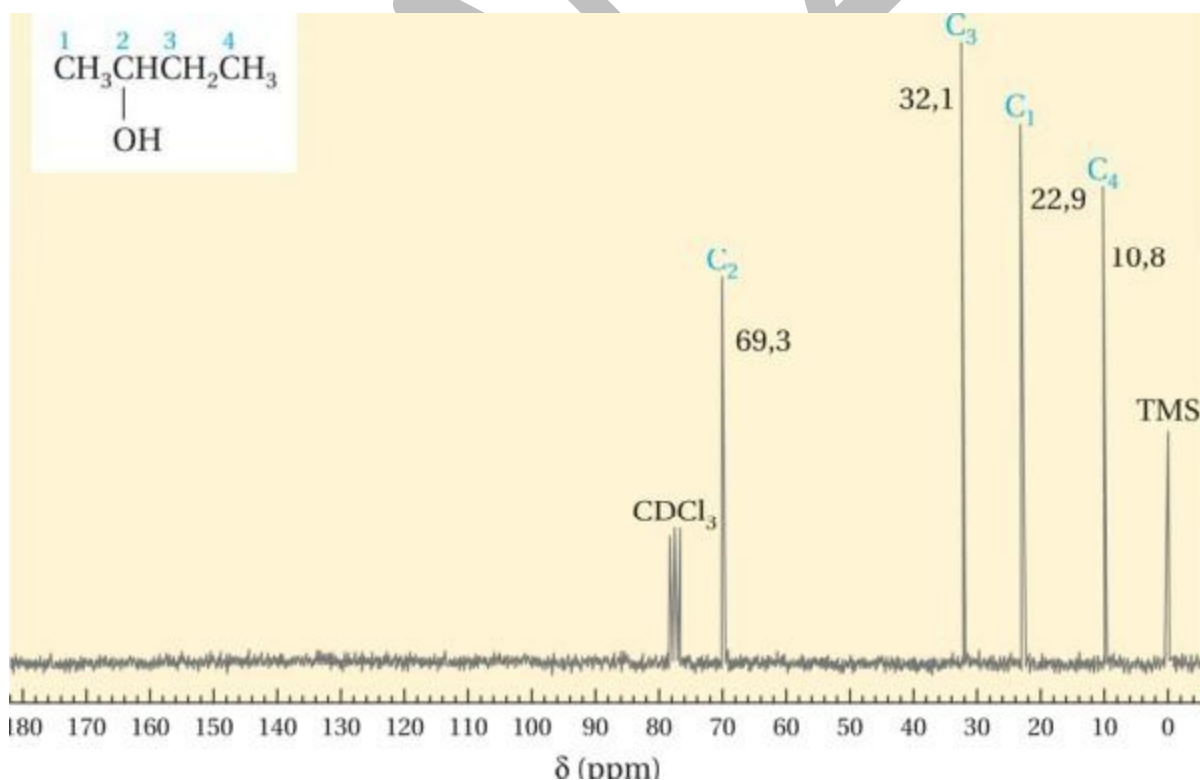
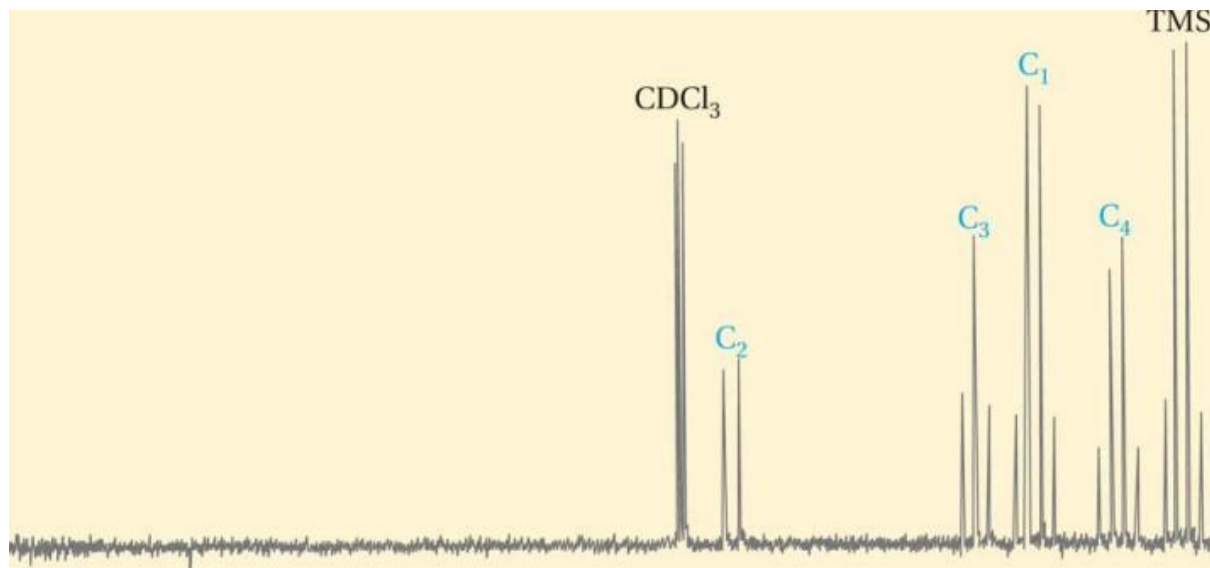
Dans un spectre RMN l'énergie absorbée par une espèce donnée de protons est proportionnelle au nombre de protons mis en jeu. C'est -à-dire que l'intensité du signal, qui est mesurée par sa surface, est proportionnelle au nombre de protons intéressés. Avec les spectrographes courants l'intégration des aires des signaux peut être obtenue directement et se présente sous la forme d'une série de paliers (figure suivante). La hauteur de chaque palier est proportionnelle à l'aire intégrée du signal correspondant. [3]



Le spectre représenté ci-dessus est celui de l'alcool benzylique. La hauteur du palier correspondant aux protons aromatiques est de 35 mm. Celle du palier correspondant au groupe $-\text{CH}_2-$ est de 14 mm, soit bien les $2/5$ de 35 mm. Même raisonnement pour le proton de la fonction alcool.

Il est très important de noter que l'intégration ne fournit pas le nombre de protons en valeur absolue. On pourrait tout aussi bien avoir un nombre de protons égal à 10, 4 et 2 pour le spectre ci-dessus. [3]

Spectre RMN ^{13}C du **butan-2-ol** avec (en haut) et sans (en bas) couplage ^{13}C - ^1H . Les valeurs de δ sont affichées dans le spectre du bas. Le solvant utilisé est le CDCl_3 .



La figure ci-dessus présente le spectre RMN ^{13}C du **butan-2-ol** mesuré avec et sans couplage ^{13}C - ^1H . Le spectre sans couplage ^1H (**appelé spectre avec découplage du proton**) présente quatre singulets bien définis, un pour chacun des

types d'atomes de carbone. Le signal de l'atome de carbone portant le groupe hydroxyle apparaît à des champs plus faibles ($\delta = 69,3$ ppm), et les signaux des deux atomes de carbone méthyliques sont bien séparés ($\delta = 10,8$ ppm et $22,9$ ppm). Dans le spectre avec couplage $^{13}\text{C}-^1\text{H}$, la règle $n + 1$ s'applique. Le signal de chaque type de noyau de ^{13}C est scindé à cause des noyaux de ^1H qui leur sont directement liés. Le signal des deux groupes CH_3 est un quadruplet (trois atomes d'hydrogène, par conséquent, $n + 1 = 4$), l'atome de carbone du CH_2 donne un triplet et celui du CH un doublet. [4]

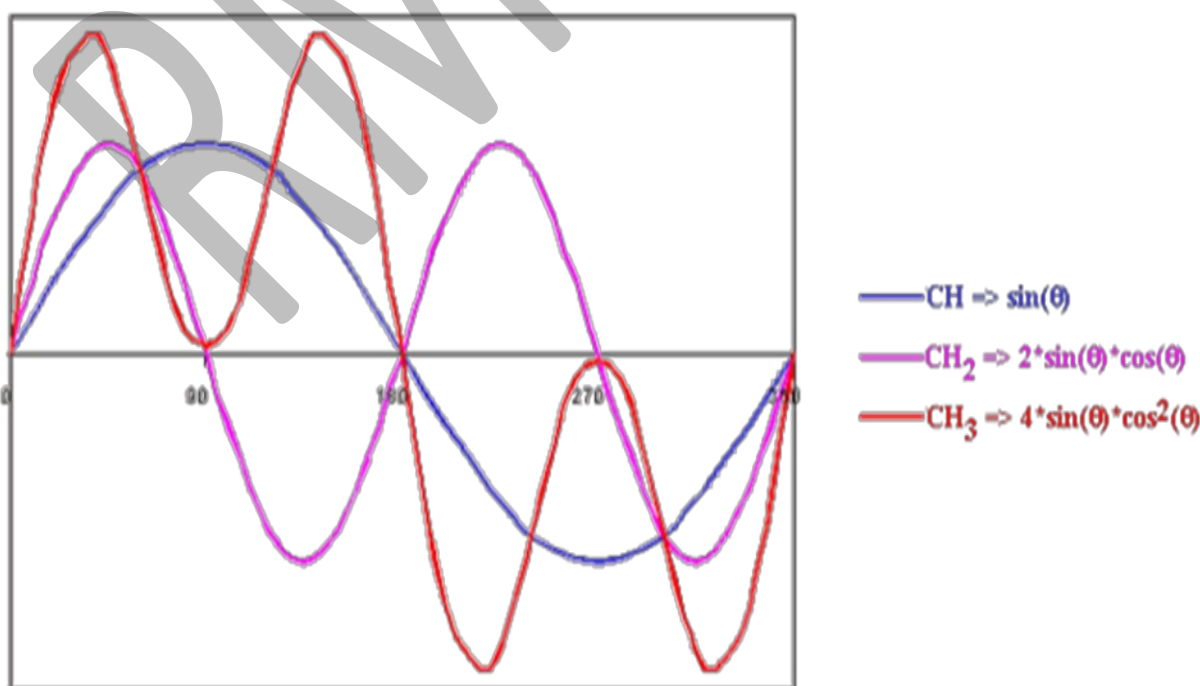
III. Spectre DEPT :

1. Rappel théorique :

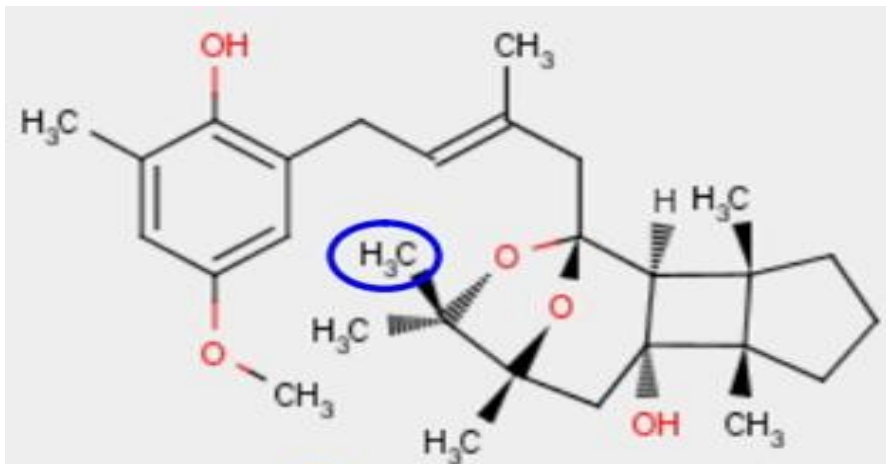
C'est une procédure qui permet d'améliorer l'intensité de ^{13}C et de donner le nombre de protons attaché au carbone, Elle permet distinguer entre les signaux ^{13}C de CH , CH_2 , et CH_3 .

Elle se fait par l'application de Variable angle proton pulse à 90° et 135° .

EN DEPT-90, seulement CH apparaît. En DEPT-135, CH_2 sont dirigés vers le bas, CH et CH_3 vers le haut.

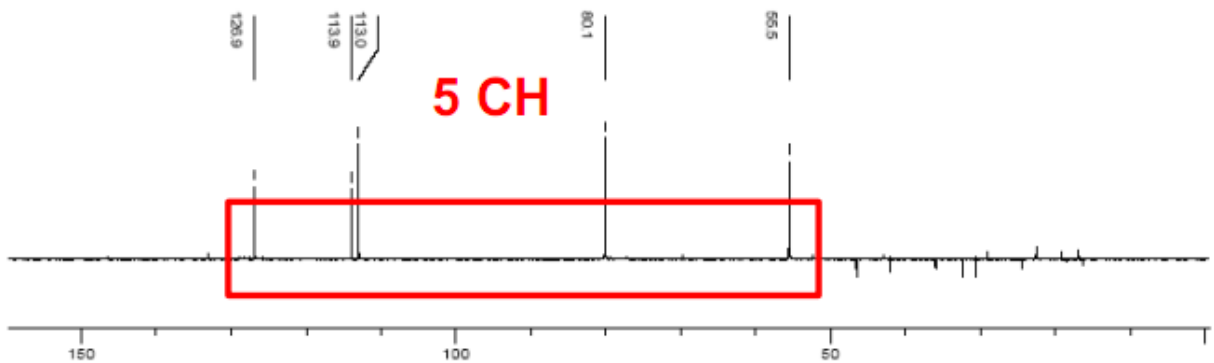


Exemples de spectres DEPT :



Spectre DEPT 90

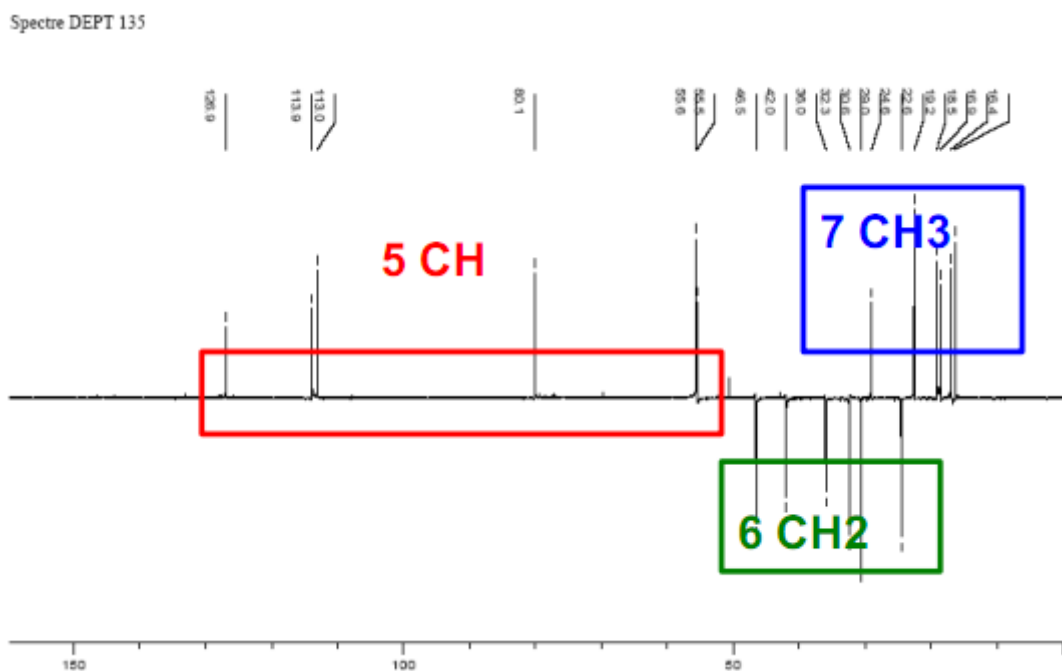
Specter DEPT 90



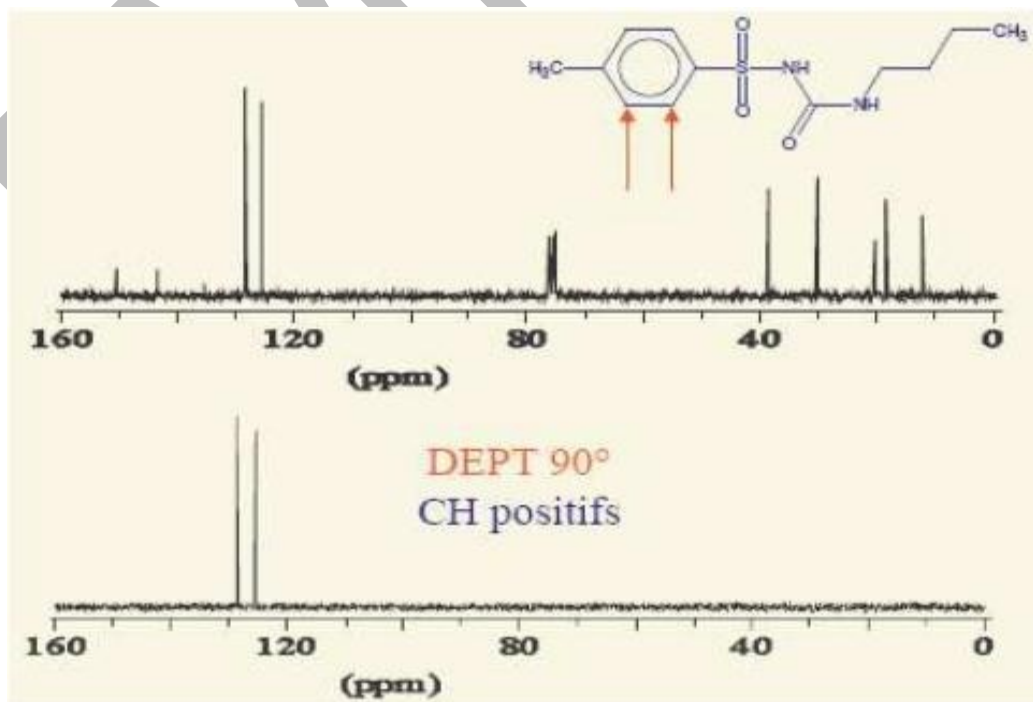
CH₃ n'apparaît pas sur le DEPT 90 et apparaît en positif sur le DEPT 135.

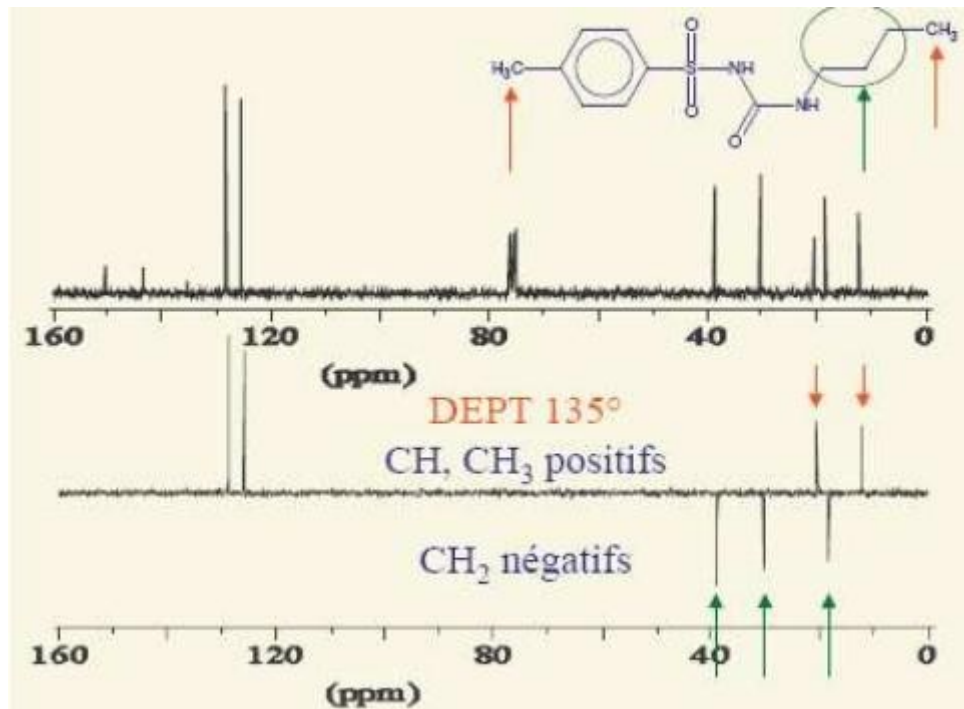
- ▶ C n'apparaît sur aucun des deux
- ▶ CH apparaît en positif sur les deux
- ▶ CH₂ n'apparaît pas sur le DEPT 90
- ▶ et apparaît en négatif sur le DEPT 135 [5]

Spectre DEPT 135



Exemple 2 :

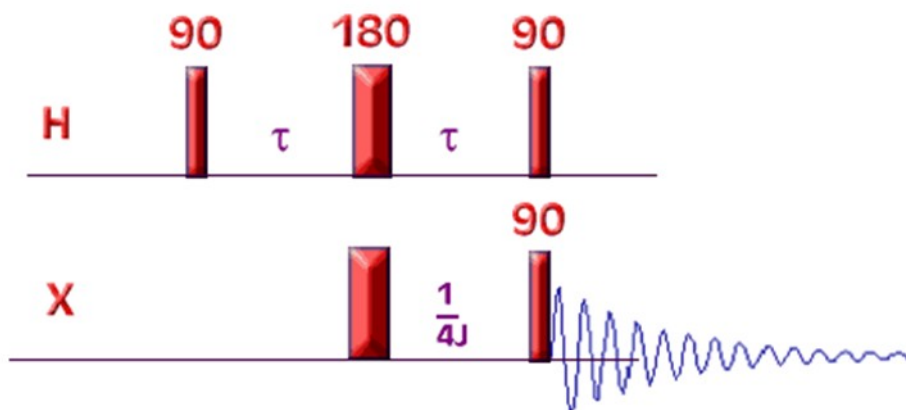


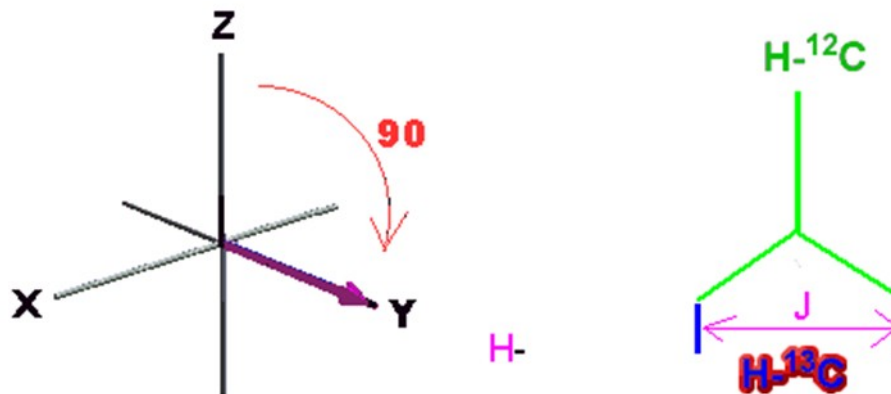


IV. Spectre INEPT

1. Rappel théorique :

La première séquence INEPT a été publiée sur la base de spin simple écho. la première étape de la séquence d'impulsions est d'appliquer un 90° d'impulsion sur les noyaux du proton, le délai de relaxation utilisé dans cette expérience est basé sur le taux de relaxation ($T_1(H)$). [7]

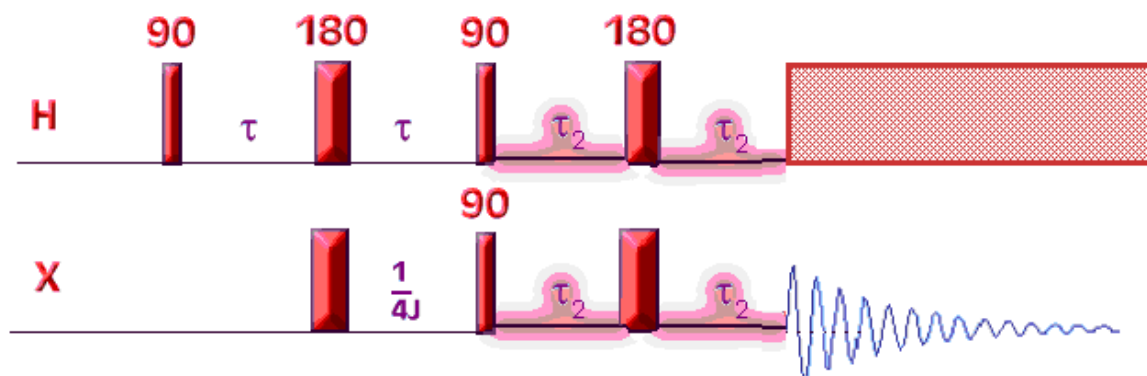




Le double degré d'impulsion 180° , appliquée à deux noyaux dans le milieu du délai l'évolution, pour recentrer le déplacement chimique et l'inhomogénéité de champ mais pas la constante de couplage hétéro nucléaire qui continue à déphaser au cours de la deuxième période d'évolution. [7]

Recentrage INEPT

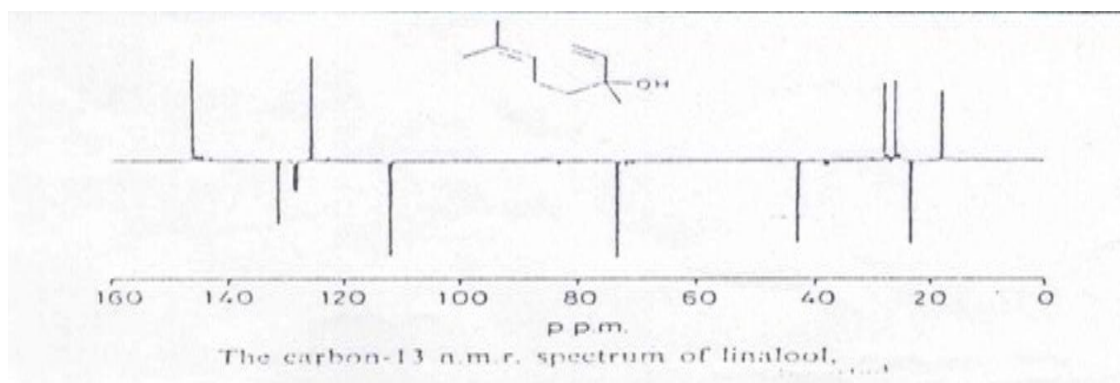
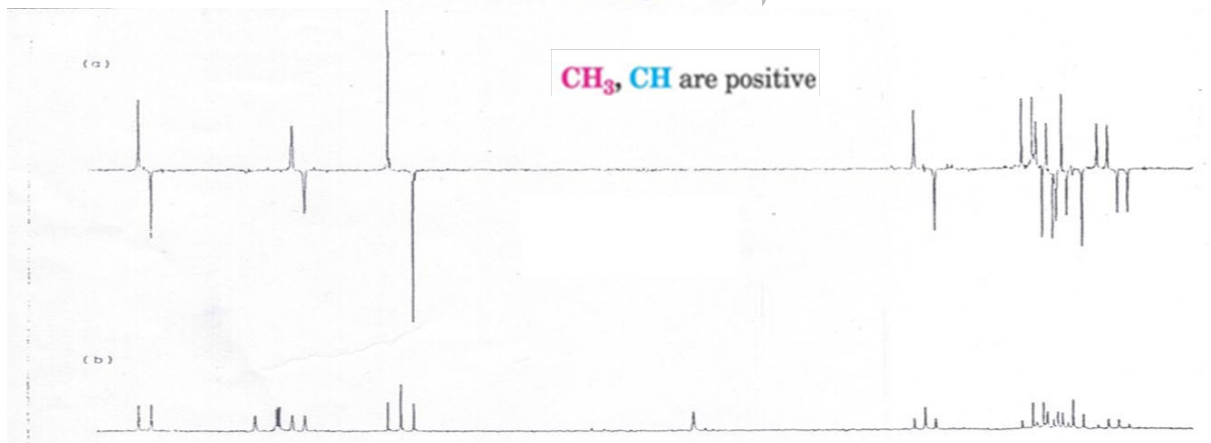
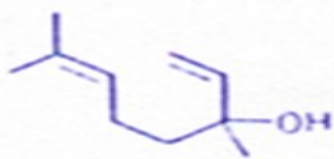
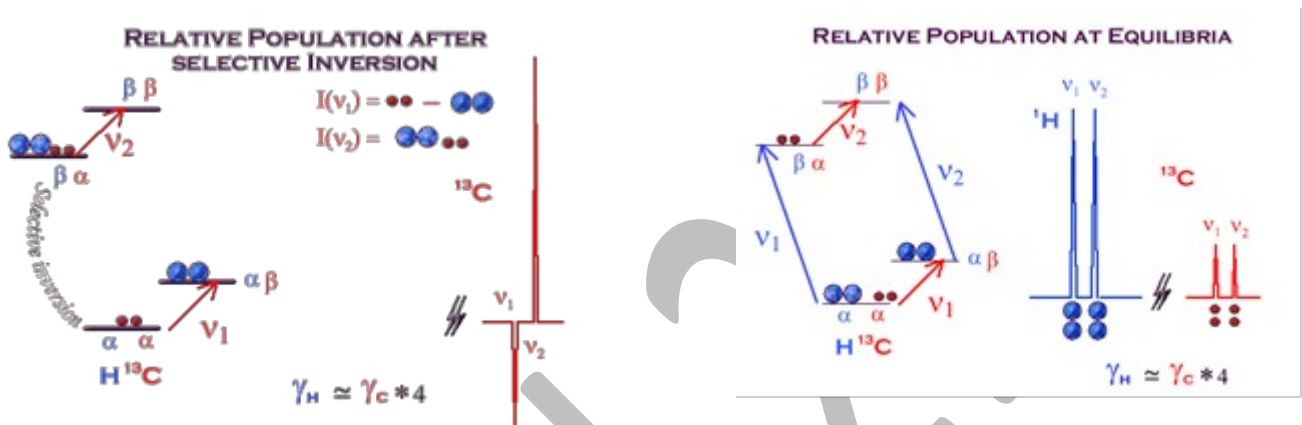
À la fin de la séquence normale INEPT, les composants multiplet X-enhanced sont orientés en opposition de phase. Allumer le découpleur en ce moment serait d'annuler la mise en valeur (comme tous les composants multiplet antiphase serait maintenant précession à la même fréquence: déplacement chimique)! La période de recentrage dans recentré INEPT permettra de réorienter ces composants jusqu'à ce qu'ils créent effet additif. Le retard recentrage optimale ne dépend pas seulement sur le couplage hétéro nucléaire J_{XH} constante, mais aussi de nombre de protons n couplé aux hétéroatomes [7]



2. Exemples de spectres INEPT :

L'idée derrière la séquence d'impulsion INEPT est d'inverser sélectivement une des transitions de proton dans le doublet (de couplage d'heteronoyau) créant la population non-équilibre dans le système spin AX.

Après cette inversion, le noyau X peut être observé avec intensité large (l'amélioration de rapport \pm environ 4 sur la case de carbone. [8])



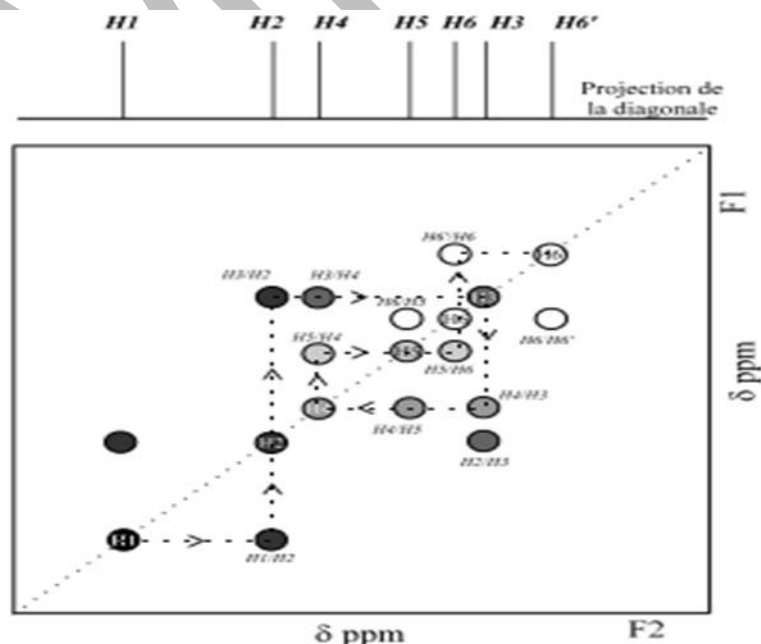
V. Spectre COSY :

1. Rappel théorique

La COSY permet une corrélation H-H, elle donne un renseignement sur les spins couplés (structure chimique).

Cette expérience 2D est constituée d'une impulsion de 90 degrés qui crée aimantation dans le plan transversal. Pendant le temps l'évolution, le délai variable t1 est incrémenté systématiquement dans l'échantillon afin de la largeur spectrale indirectement. Après cette période de temps variable, une deuxième impulsion mélange les états de spin, le transfert de magnétisation entre les spins couplés. Les spectres sont ensuite acquises au cours de t2 (temps de détection). Après la double transformation de Fourier, un spectre comme celui ci-dessous est obtenue montre une composante diagonale (par aimantation qui n'ont pas d'aimantation de change) et les pics de la Croix (off-diagonal) pour échanger des noyaux aimantation par couplage scalaire. [6]

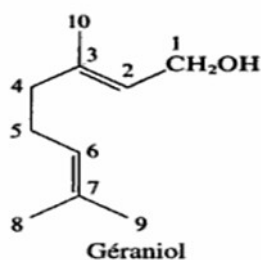
► Comment s'effectue la lecture d'un COSY ?



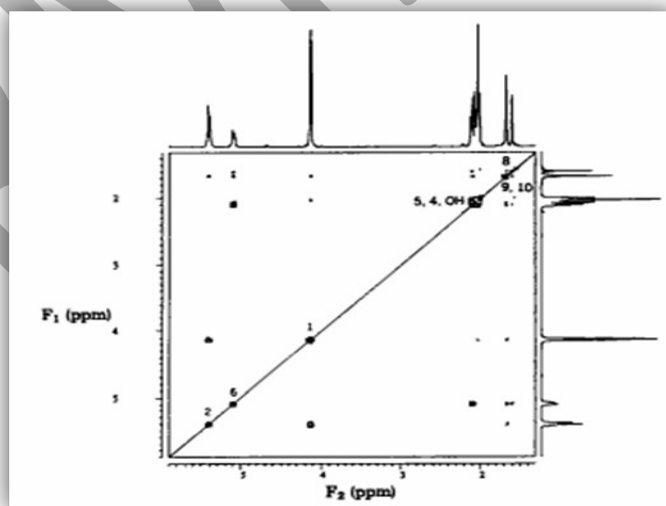
La diagonale du spectre représente le spectre 1D proton classique. L'expérience COSY va permettre de corréler les protons H1-H2 ; H2-H3 et H3-H4 (Certaines corrélations seront déterminées par les expériences TOCSY).

En partant du proton H1 le proton H2 est déterminé. La projection de ce signal (ou tache de corrélation) sur la diagonale permet de déterminer la corrélation H2-H3. L'identification et la projection sur la diagonale du proton H3 permet d'identifier le proton H4 et ainsi de suite. A noter que le spectre est parfaitement symétrique. [6]

2. Exemples de spectres COSY :



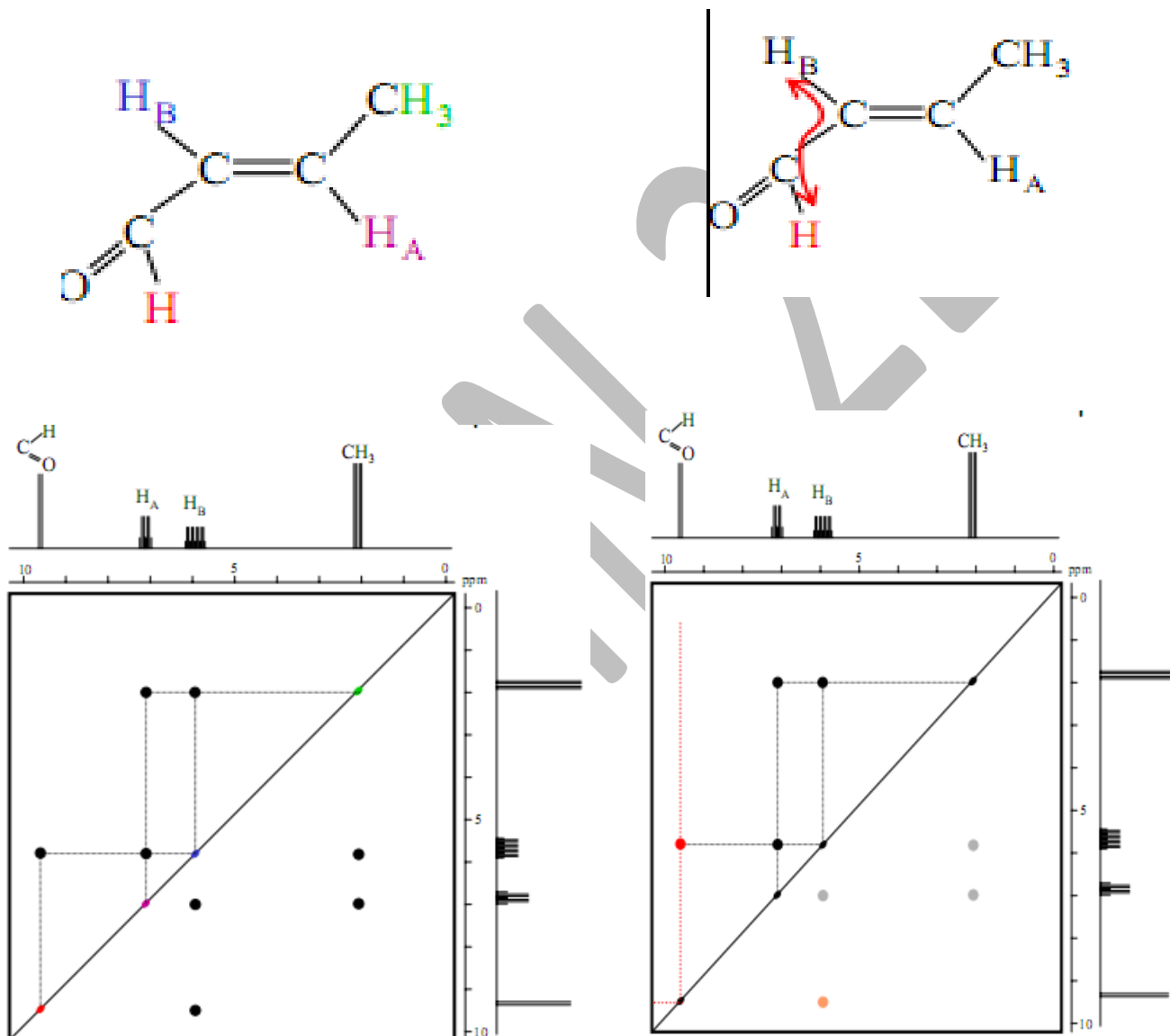
Le spectre cosy nous donne indirectement toutes les informations importantes sur les connectivités carbone-carbone. Nous pouvons donc tracer le squelette carboné du système de spin par l'intermédiaire des couplages 1H_1H ; on suppose que les couplages détectables entre protons ne s'étendent qu'à travers deux ou trois liaisons sauf dans le cas de délocalisation électronique. [6]



Les singulets intenses, en particulier ceux des groupes méthyles non couplés sont fortement réduits, dans le coin supérieur droit du spectre COSY du géranol, les signaux des trois méthyles se superposent d'une manière importante, comme ceux des groupes méthylènes.

Les signaux des protons méthyles H-8 et H-9 sont nettement séparés et les faibles couplages allyliques avec H-6 sont apparents via les pics de corrélation hors diagonale. Les couplages à longue distance entre les groupes méthyles et H-8 et H-9 sont également apparents. [6]

COSY ^1H - ^1H [10]



VI. Conclusion :

La RMN-2D est une technique plus efficace et précise que la RMN-1D, elle peut :

- ▶ Simplifier Analyse des cas plus complexes ou ambiguïtés telles que les protéines.
- ▶ Obtenir des informations structurales n'est pas accessible par les méthodes RMN-1D
- ▶ Expériences de corrélation permettant de faire le lien entre certains noyaux de la molécule
- ▶ Couramment utilisé pour la détermination de structure de grosses molécules.

[10]

VII. Référence :

- [1] www.educnet.education.fr/rnchimie/phys/.../rmn/rmn.pdf
- [2] gsite.univ-provence.fr/gsite/Local/lcp_ira/dir/Etienne/Cours%20RMN.pdf
- [3] www.ac-nancy-metz.fr/_RMN/_/spectro_rm.htm
- [4] [www.cheneliere.info/.../05_Spectroscopie_par_resonance_magnetique_nucleaire_\(RMN_13C\).pdf](http://www.cheneliere.info/.../05_Spectroscopie_par_resonance_magnetique_nucleaire_(RMN_13C).pdf)
- [5] protee.univ-tln.fr/MasterCharme/.../Plard_210308_Oral.pdf
- [6] Robert Milton Silverstein, G. Clayton Bassler, Terence C. Morill - 1998 - Science - 432 pages
- [7] <http://www.chem.queensu.ca/facilities/nmr/nmr/webcourse/inept.htm>
- [8] <http://www.chem.queensu.ca/facilities/NMR/nmr/webcourse/inept.htm#>
- [9] <http://rmn2d.univ-lille1.fr/index1.htm>
- [10] www.rmnhp-nancy.fr/Mutzenhardt/RMNSV2CM4.pdf