

1. Introduction

Spectroscopie RMN

Structure et conformation

Mouvements et interactions

Historique de la résonance magnétique nucléaire

En 1946, deux groupes de recherche indépendants ont observé pour la première fois un signal de résonance magnétique nucléaire. Bloch, Hanse et Packard de l'Université Stanford et Purcell ainsi que Torrey et Pound de l'Université Harvard ont réussi à détecter le signal ^1H de l'eau et de la cire paraffine respectivement.

Bloch et Purcell ont reçu conjointement le prix Nobel de physique en 1952 pour leur découverte.

Durant les trois décennies qui ont suivi leur découverte, les spectromètres de résonance magnétique nucléaire à onde continue (Continuous Wave) ont permis de mesurer des spectres unidimensionnels, c'est-à-dire des spectres n'ayant qu'une seule axe de fréquence.

Le développement d'expériences bi-dimensionnelles durant les années 70 a débuté une nouvelle ère dans la spectroscopie RMN. Les spectres enregistrés selon cette méthode ont deux axes de fréquence, la troisième étant l'axe d'intensité.

Depuis lors, il devient possible de prendre des spectres ayant trois ou même quatre dimensions, mais ce sont des expériences qui sont loin de la routine pour la majorité des utilisateurs de la spectroscopie RMN.

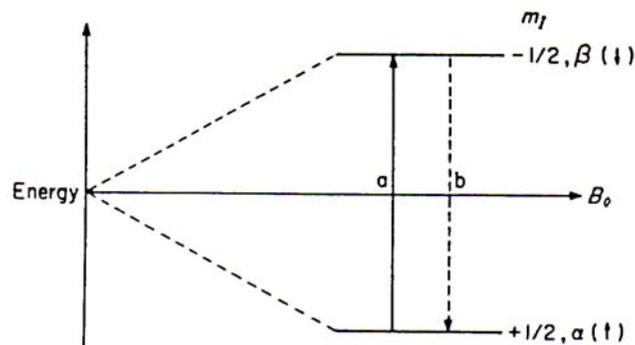
Un noyau dans un champ magnétique statique

Pour un noyau donné avec un spin I non nul, il existe $2I+1$ orientations différentes du moment angulaire ou du dipôle magnétique dans un champ magnétique statique.

Nombre de niveaux Zeeman = $2I+1$

Séparation entre les niveaux Zeeman $\Delta E = h\nu_0 = \frac{\mu B_0}{I}$ où $\mu = \frac{\gamma \hbar}{2\pi}$

Par exemple, lorsque $I = \frac{1}{2}$ (pour ^1H et ^{13}C), $\Delta E = 2\mu B_0 = \frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi}$



Population et niveaux d'énergie

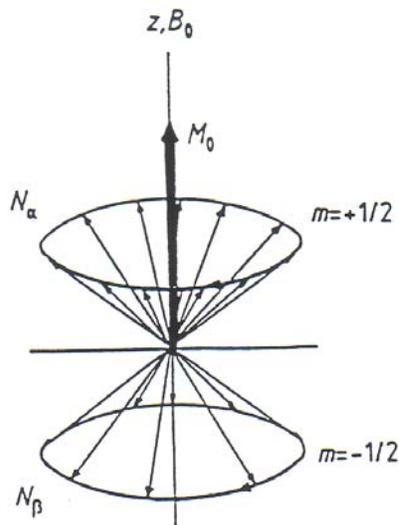
Une transition a lieu lorsque la fréquence d'irradiation correspond à la fréquence ω_0 (Fréquence de Larmor), caractéristique pour un noyaux et un champ donné.

$$\omega_0 = \gamma B_0 \text{ (Fréquence de Larmor)}$$

γ : Constante gyromagnétique

La distribution des orientations des dipôles nucléaires se fait selon deux direction, avec le champ (α) et contre le champ (β).

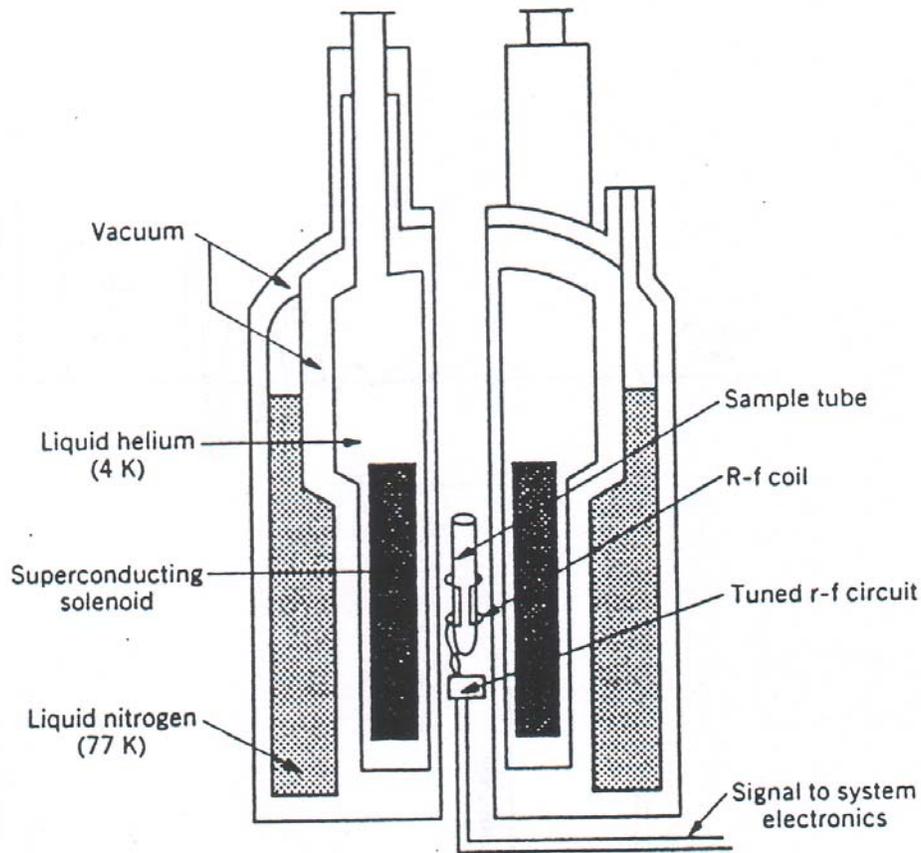
$$\text{Nombre total } N = N_\alpha + N_\beta \quad (N_\alpha > N_\beta)$$



Quelques noyaux importants en RMN

| Nuclide | Spin I | Electric quadrupole moment $[eQ]$ $[10^{-28} \text{ m}^2]$ | Natural abundance [%] | Relative sensitivity | Gyromagnetic ratio γ $[10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}]$ | NMR frequency [MHz] $(B_0 = 2.3488 \text{ T})$ |
|-------------------|-------------|---|-----------------------------|-------------------------|--|--|
| ^1H | 1/2 | – | 99.985 | 1.00 | 26.7519 | 100.00 |
| ^2H | 1 | 2.87×10^{-3} | 0.015 | 9.65×10^{-3} | 4.1066 | 15.351 |
| ^3H | 1/2 | – | – | 1.21 | 28.5350 | 106.664 |
| ^6Li | 1 | -6.4×10^{-4} | 7.42 | 8.5×10^{-3} | 3.9371 | 14.716 |
| ^{10}B | 3 | 8.5×10^{-2} | 19.58 | 1.99×10^{-2} | 2.8747 | 10.746 |
| ^{11}B | 3/2 | 4.1×10^{-2} | 80.42 | 0.17 | 8.5847 | 32.084 |
| ^{12}C | 0 | – | 98.9 | – | – | – |
| ^{13}C | 1/2 | – | 1.108 | 1.59×10^{-2} | 6.7283 | 25.144 |
| ^{14}N | 1 | 1.67×10^{-2} | 99.63 | 1.01×10^{-3} | 1.9338 | 7.224 |
| ^{15}N | 1/2 | – | 0.37 | 1.04×10^{-3} | -2.7126 | 10.133 |
| ^{16}O | 0 | – | 99.96 | – | – | – |
| ^{17}O | 5/2 | -2.6×10^{-2} | 0.037 | 2.91×10^{-2} | -3.6280 | 13.557 |
| ^{19}F | 1/2 | – | 100 | 0.83 | 25.1815 | 94.077 |
| ^{23}Na | 3/2 | 0.1 | 100 | 9.25×10^{-2} | 7.0704 | 26.451 |
| ^{25}Mg | 5/2 | 0.22 | 10.13 | 2.67×10^{-3} | -1.6389 | 6.1195 |
| ^{29}Si | 1/2 | – | 4.70 | 7.84×10^{-3} | -5.3190 | 19.865 |
| ^{31}P | 1/2 | – | 100 | 6.63×10^{-2} | 10.8394 | 40.481 |
| ^{39}K | 3/2 | 5.5×10^{-2} | 93.1 | 5.08×10^{-4} | 1.2499 | 4.667 |
| ^{43}Ca | 7/2 | -5.0×10^{-2} | 0.145 | 6.40×10^{-3} | -1.8028 | 6.728 |
| ^{57}Fe | 1/2 | – | 2.19 | 3.37×10^{-5} | 0.8687 | 3.231 |
| ^{59}Co | 7/2 | 0.42 | 100 | 0.28 | 6.3015 | 23.614 |
| ^{119}Sn | 1/2 | – | 8.58 | 5.18×10^{-2} | -10.0318 | 37.272 |
| ^{133}Cs | 7/2 | -3.0×10^{-3} | 100 | 4.74×10^{-2} | 3.5339 | 13.117 |
| ^{195}Pt | 1/2 | – | 33.8 | 9.94×10^{-3} | 5.8383 | 21.499 |

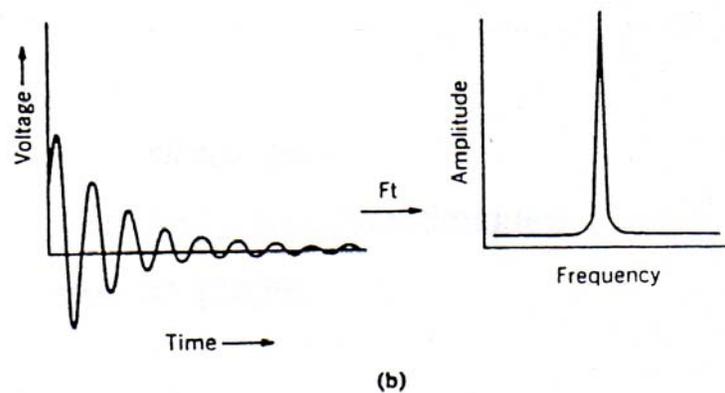
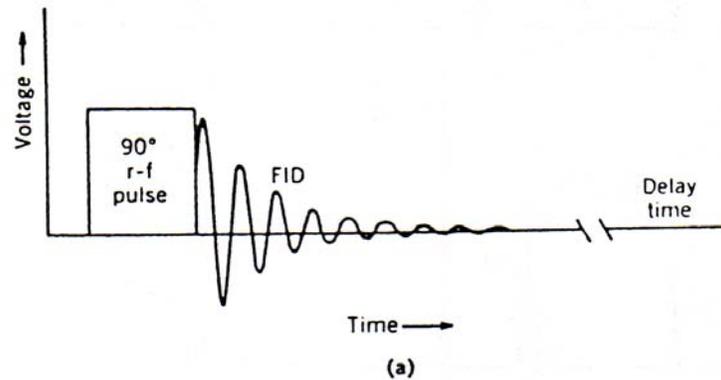
Coupe transversale d'un aimant RMN supraconducteur



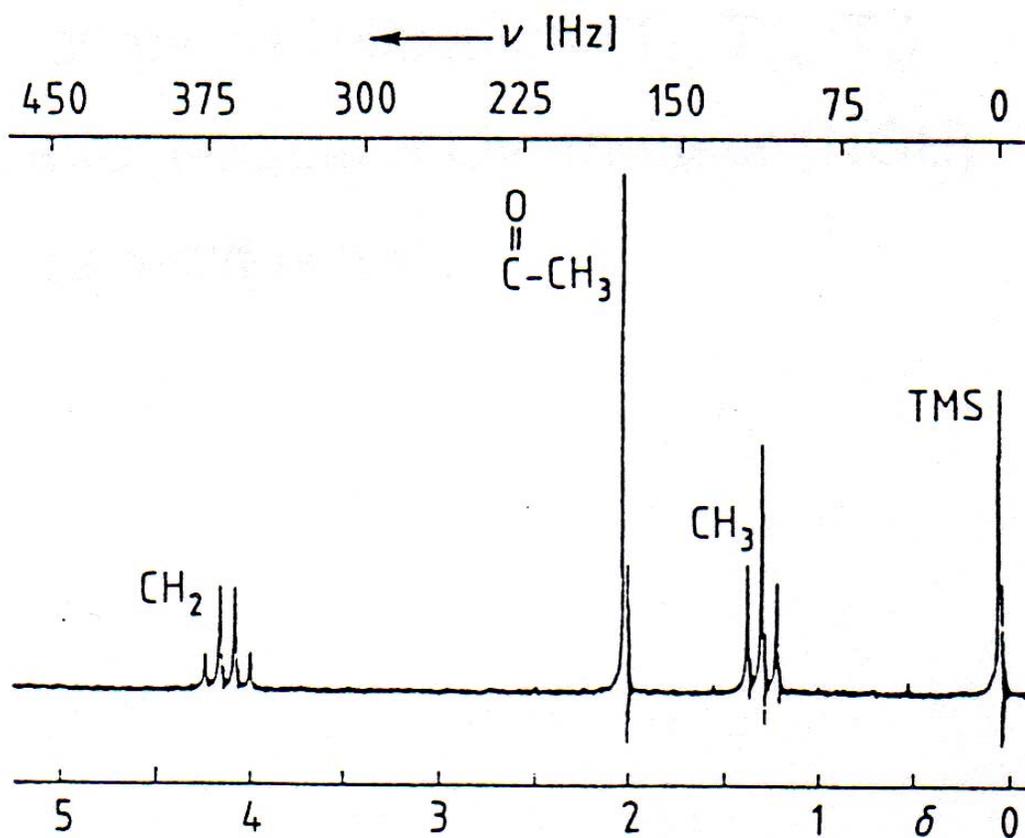
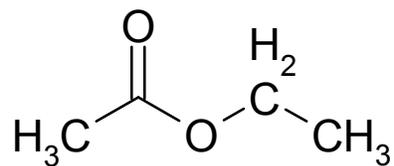
Une expérience FT-RMN typique

Pour observer les transitions RMN dans un échantillon analytique, la façon la plus simple pour atteindre les conditions de résonance revient à varier la fréquence d'irradiation (ν_1) en maintenant la densité du flux magnétique constante (frequency sweep method) ou vice-versa (field sweep method). Ces deux méthodes s'avèrent adéquates pour mesurer les spectres de noyaux sensibles tels que ^1H , ^{19}F et ^{31}P qui ont tous des spins de $\frac{1}{2}$ et des grands moments magnétiques.

Cette méthode fut remplacée par la méthode dite pulsée qui comprend une **Impulsion**, une **Acquisition** suivie d'une **Transformée de Fourier** :

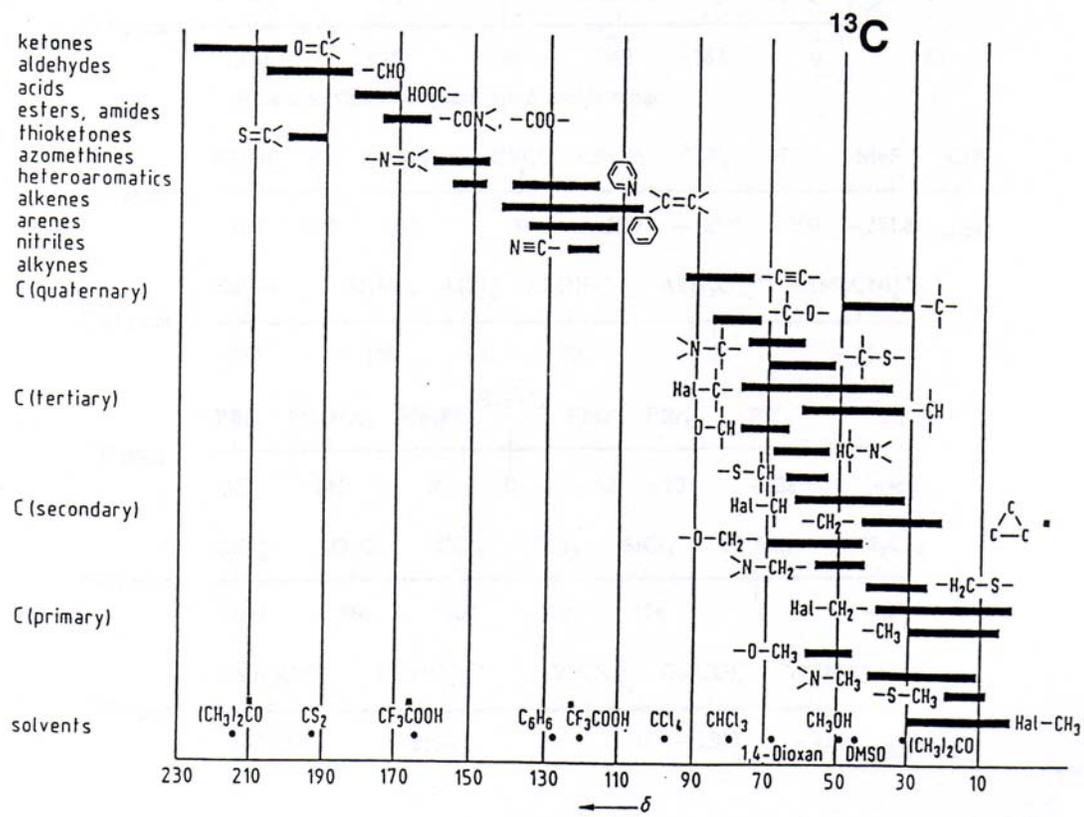
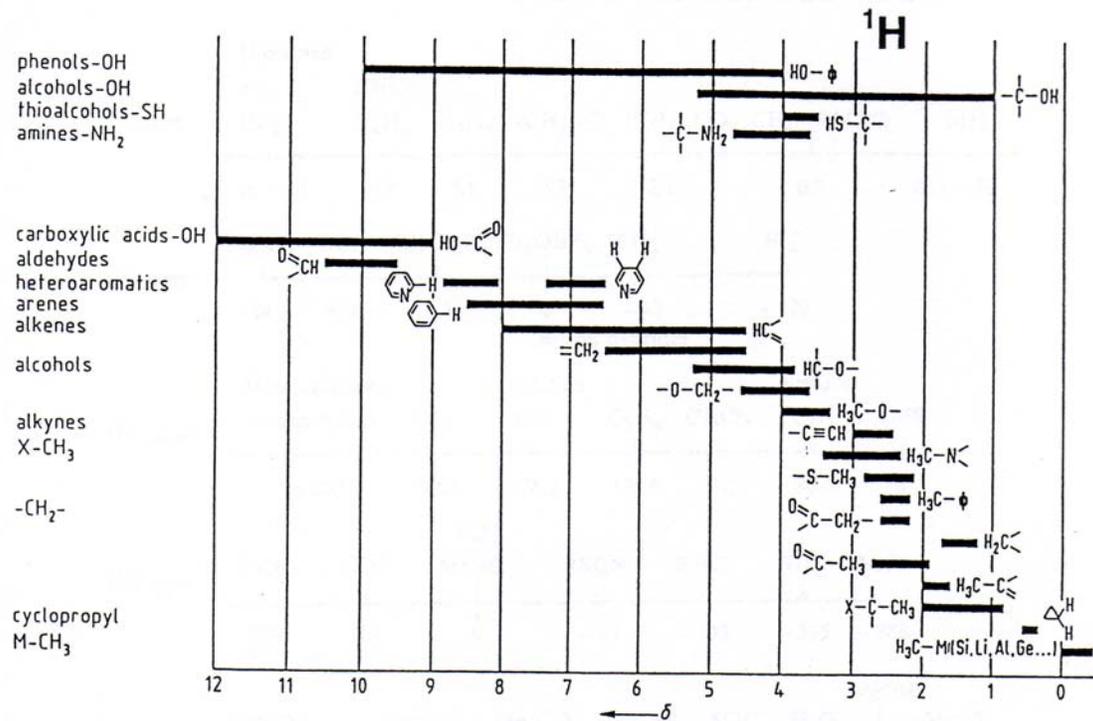


Un spectre ^1H RMN 90 MHz de l'acétate d'éthyle

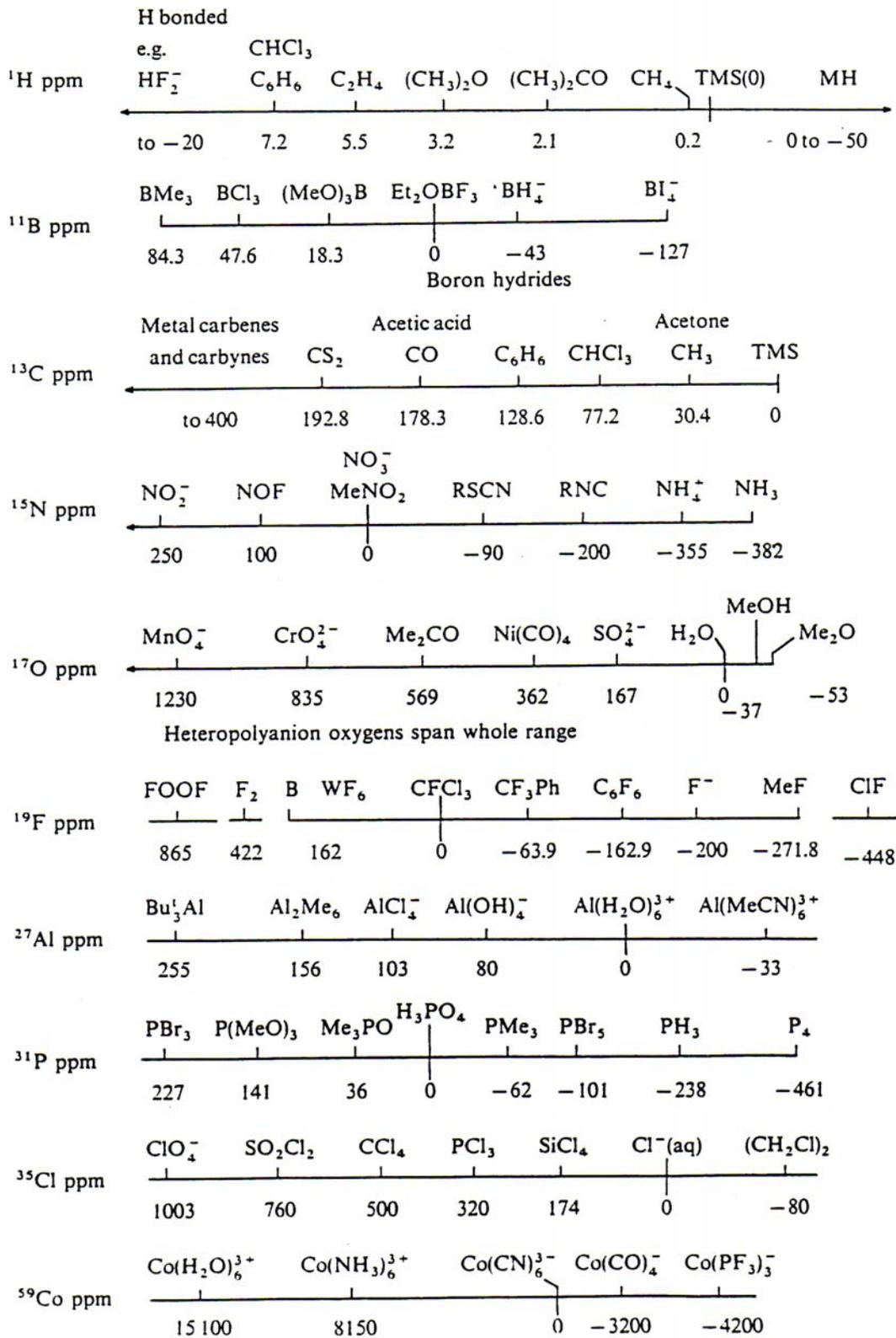


Sur ce spectre, il est important de noter les **déplacements chimiques** ainsi que les **couplages dipolaires**.

Déplacements chimiques de groupements organiques



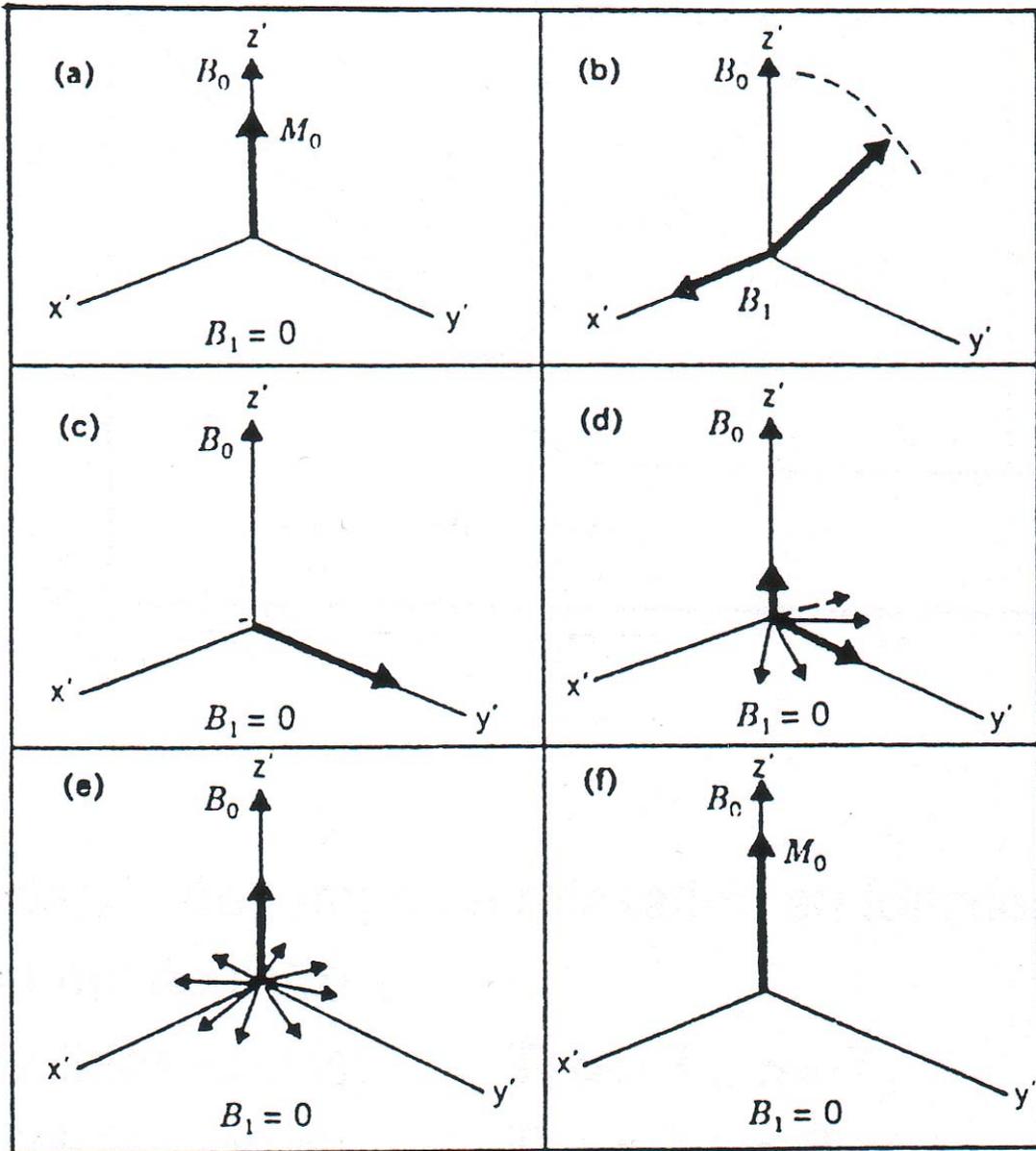
Déplacements chimiques pour divers noyaux

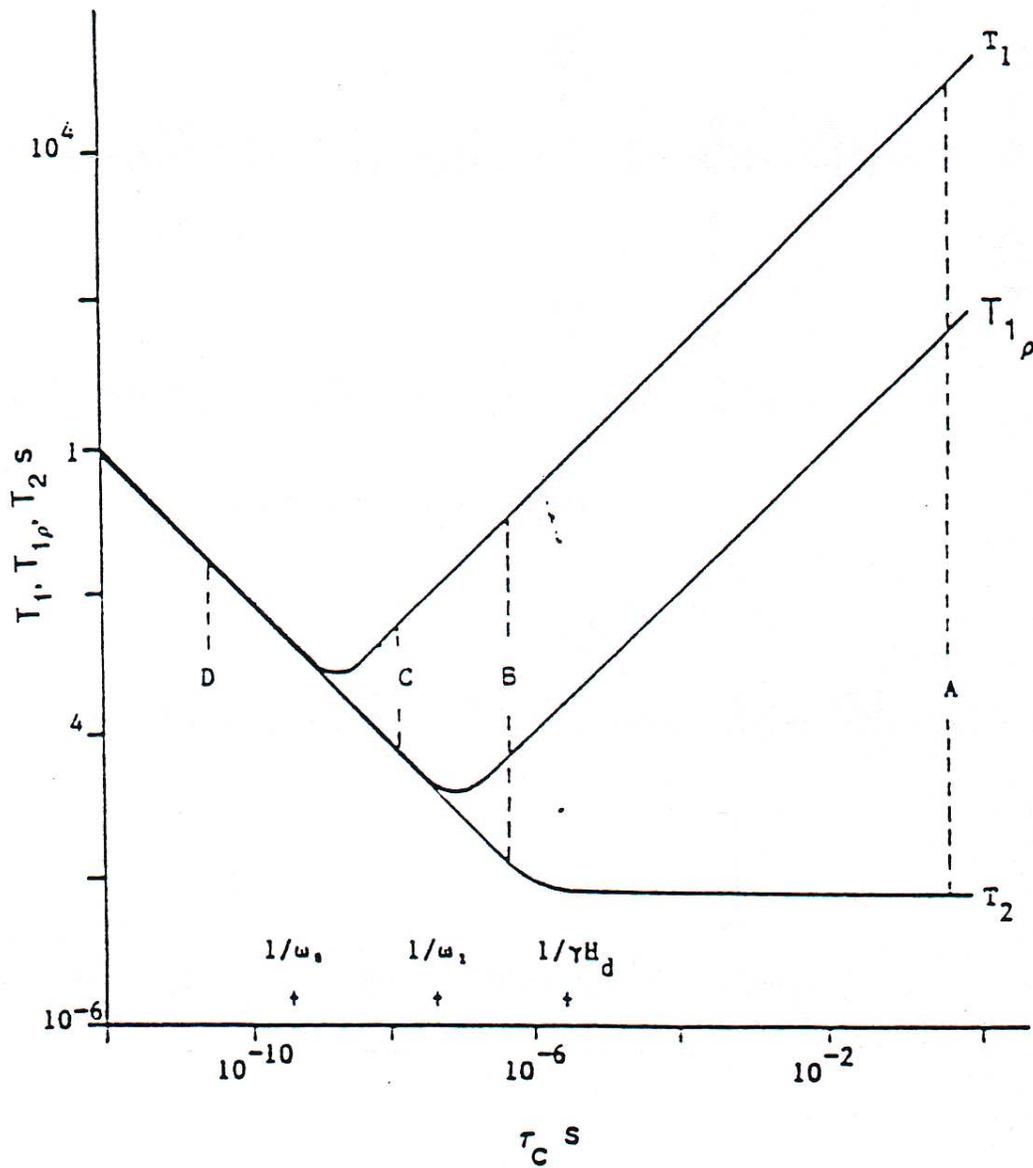


Relaxation

Les spins avant et après une impulsion de 90°

- T_1 : Temps de relaxation longitudinale (spin-réseau)
- T_2 : Temps de relaxation transversale (spin-spin)





La dépendance du temps de relaxation en fonction du temps de corrélation moléculaire τ_C :

- A : Solides raides : $T_1 \gg T_{1\rho} \gg T_2$
- B : Solides mous : $T_1 \gg T_{1\rho} > T_2$
- C : Liquides visqueux : $T_1 > T_{1\rho} = T_2$
- D : Liquides fluides : $T_1 = T_{1\rho} = T_2$

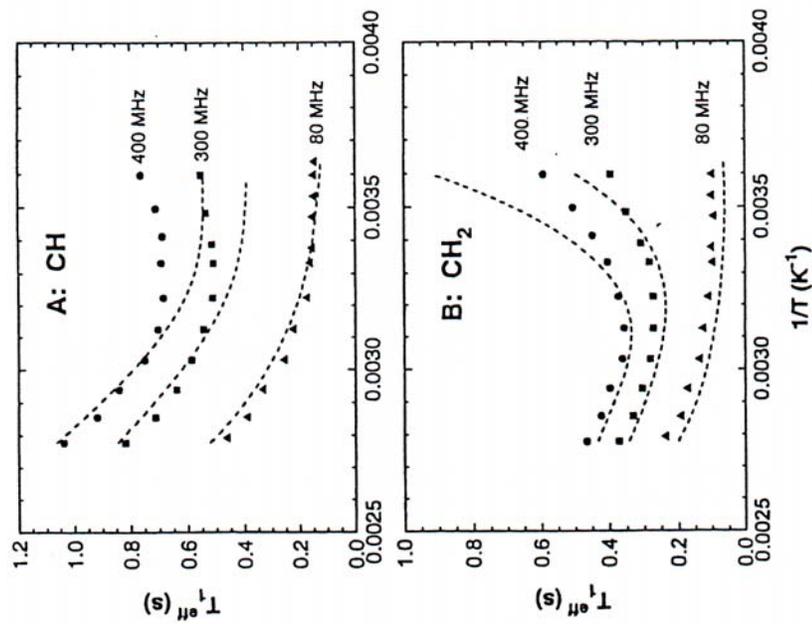


Figure 4. 80-, 300-, and 400-MHz T_1^{eff} values for (A) the methylene proton and (B) the methylene carbon in PVA solution plotted as a function of reciprocal temperature, $1/T$. Dashed curves correspond to fittings to the model of Dejean de la Batie et al., with $\tau_2/\tau_1 = 10$, $\tau_1/\tau_L = 200$, and $\alpha = 0.21$ for methine carbon and $\alpha = 0.33$ for methylene carbon.

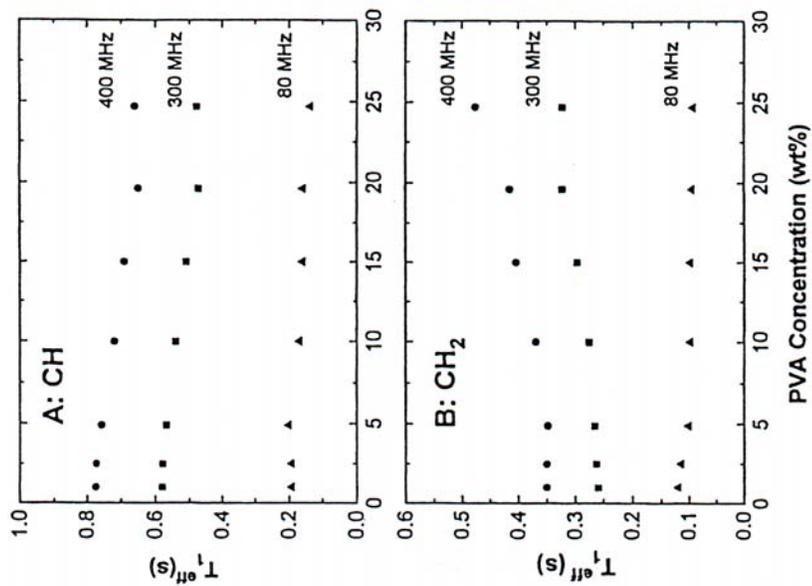
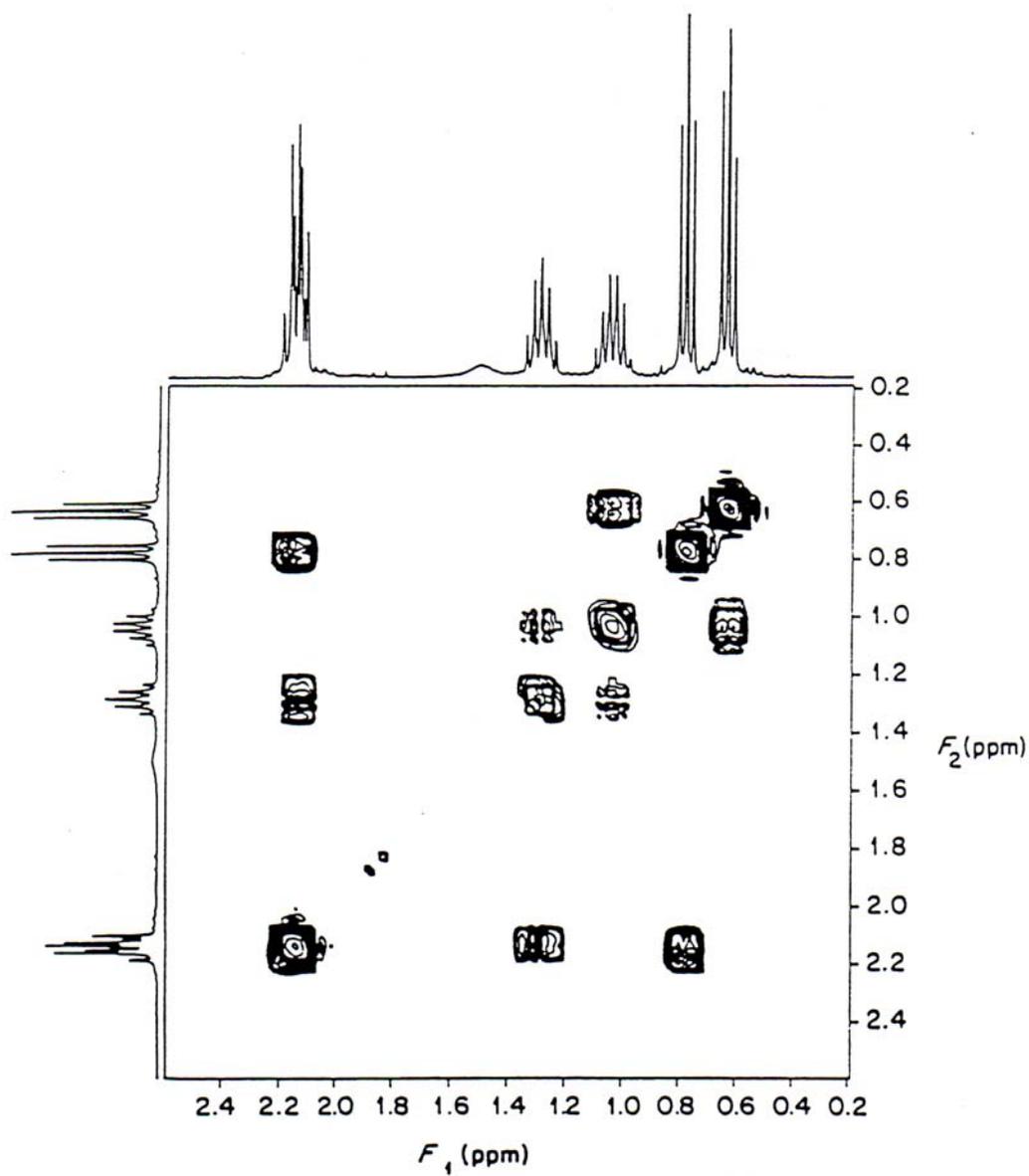
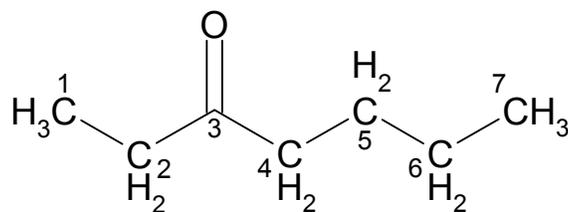
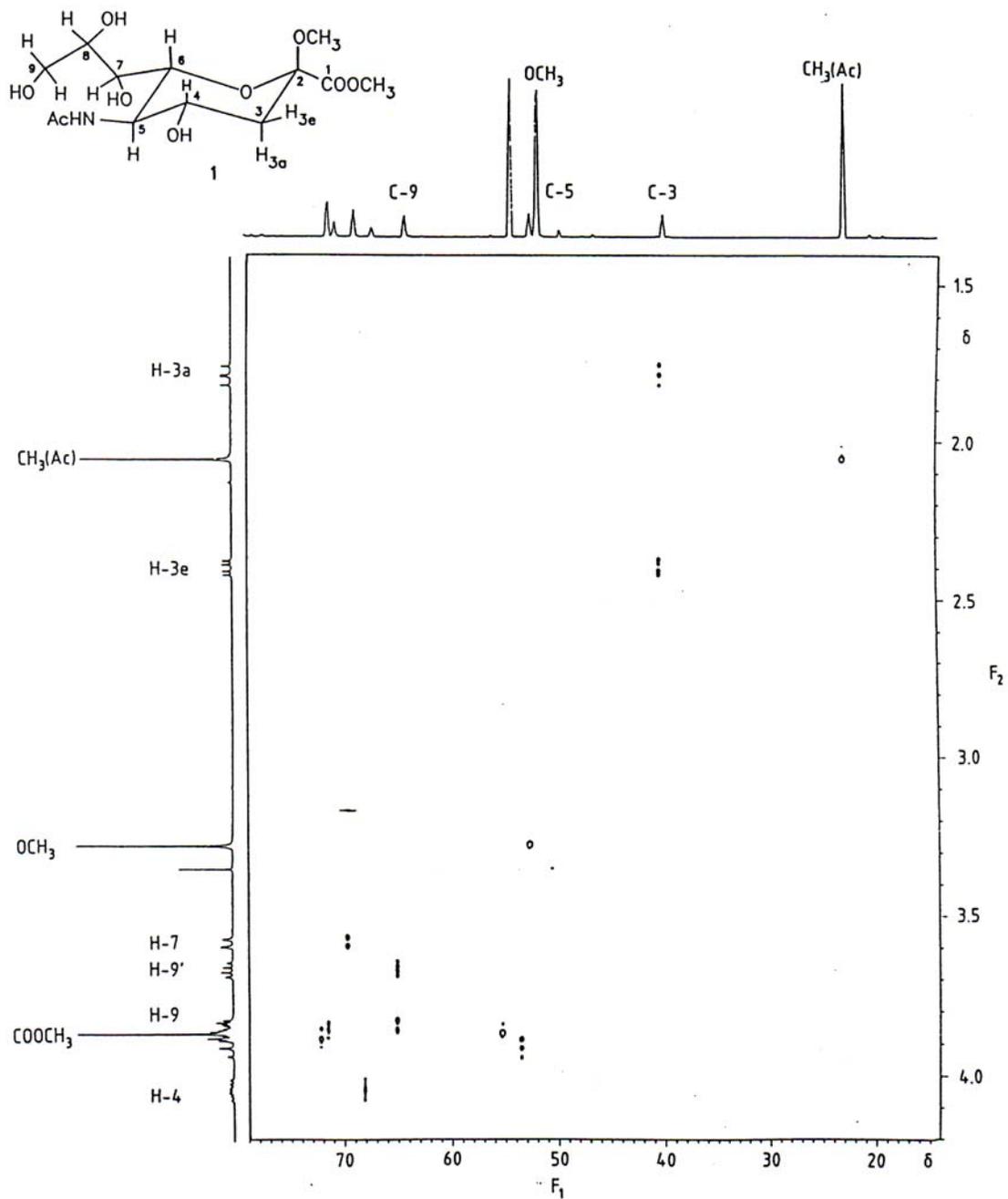


Figure 7. Proton T_1^{eff} values measured at 80, 300, and 400 MHz for (A) the methine and (B) the methylene groups in PVA solutions as a function of polymer concentration.

Un spectre 2D-RMN (COSY) de 3-heptanone



Un spectre 2D-RMN (HETCOR $^{13}\text{C} - ^1\text{H}$)



Études RMN des polymères

Composition Chimique

Masse Molaire moyenne (oligomères)

Structure et conformation

- Stéréorégularité
- Conformation de chaîne
- Structure Microscopique
- Surface et porosité

Mouvement dynamique des chaînes

- Mouvement local
- Mobilité
- Transition thermique

Interaction avec d'autres molécules

- Association
- Miscibilité
- Séparation de phases

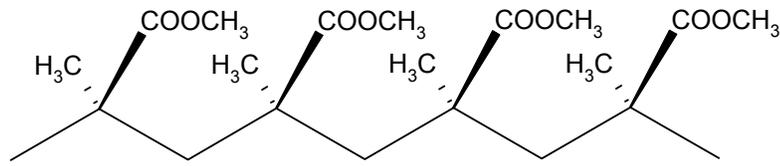
Diffusion

- Propriétés de transport
- Déplacement moléculaire

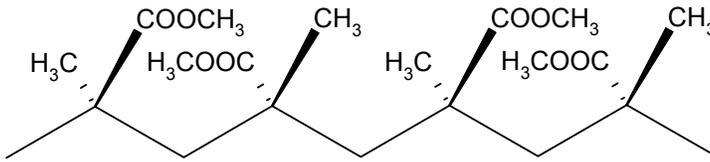
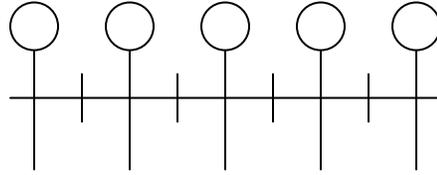
Microscopie

- Distribution moléculaire
- Structure des matériaux

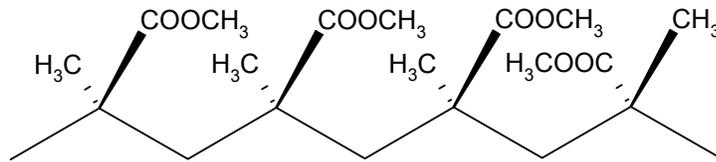
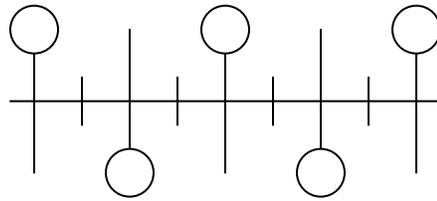
Tacticité du poly(méthacrylate de méthyle)



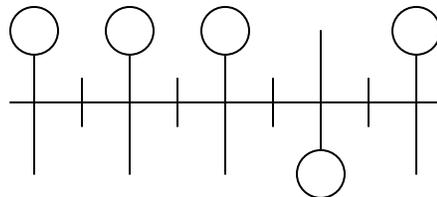
Isotactique



Syndiodactique



Atactique



Spectroscopie RMN dans l'étude de la tacticité des polymères

La spectroscopie RMN de ^1H et du ^{13}C (pour tétrades et pentades) est beaucoup utilisée dans l'étude de la stéréo-régularité des polymères. Les déplacements chimiques observés sur ces spectres permettent de déterminer la configuration des monomères consécutifs dans une séquence allant jusqu'à 7 unités de répétition.

Les résultats sont utilisés pour déterminer la probabilité Bernoulliene d'avoir un monomère de la même configuration (m) que le dernier sur la chaîne (P_m)

| Configuration | Probabilité |
|----------------------|--------------------|
| m, méso | P_m |
| r, racémique | $1-P_m$ |
| mm, isotactique | P_m^2 |
| mr, hétérotactique | $2P_m(1-P_m)$ |
| rr, syndiotactique | $(1-P_m)^2$ |

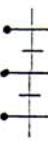
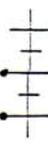
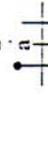
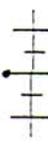
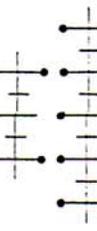
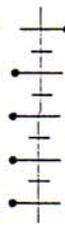
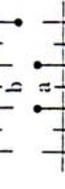
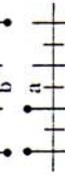
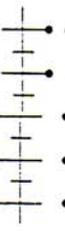
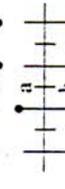
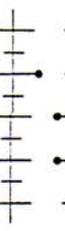
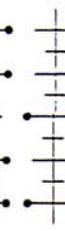
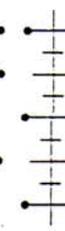
On peut vérifier si la probabilité P_m est indépendante de la configuration de la chaîne en propagation.

P_m est calculé par le rapport des aires sous les signaux RMN

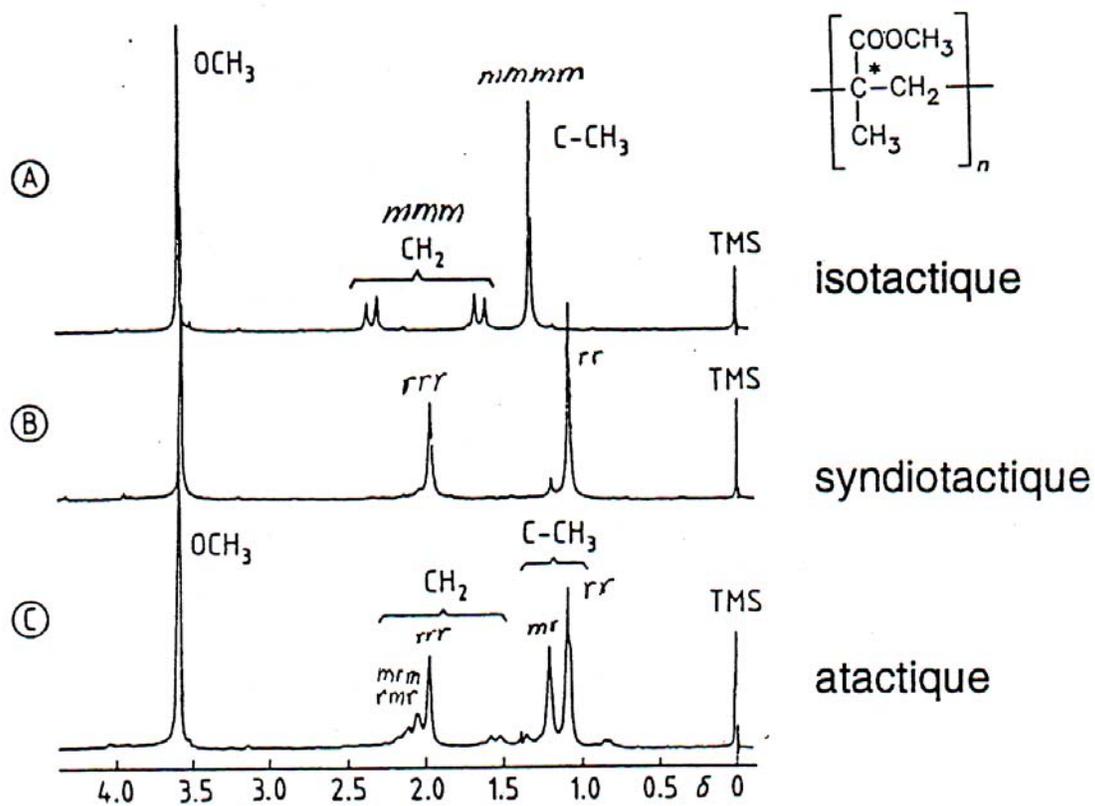
Ex. $S_m / S_{mm} = 2(1-P_m)/P_m$

- Ex. PMMA est principalement syndiotactique $P_m = 0,24$
PVC par polymérisation radicalaire $P_m = 0,43$
Structure atactique $P_m = 0,5$

Table 4. Diad, Triad, Tetrad, and Pentad Sequences

| | | α -Substituent | | β -CH ₂ | |
|---|---|-------------------------|----------------------------|---|-------------------------|
| Designation | Projection | Bernoullian probability | Designation | Projection | Bernoullian probability |
| triad | | | diad | | |
| isotactic, <i>mm</i> (<i>i</i>) |  | P_m^2 | meso, <i>m</i> |  | P_m |
| heterotactic, <i>mr</i> (<i>h</i>) |  | $2P_m(1 - P_m)$ | racemic, <i>r</i> |  | $(1 - P_m)$ |
| syndiotactic, <i>rr</i> (<i>s</i>) |  | $(1 - P_m)^2$ | tetrad | | |
| pentad | | | <i>mmmm</i> (isotactic) |  | P_m^4 |
| <i>mmmr</i> |  | $2P_m^3(1 - P_m)$ | <i>mmr</i> |  | $2P_m^3(1 - P_m)$ |
| <i>rmrr</i> |  | $P_m^2(1 - P_m)^2$ | <i>rmr</i> |  | $P_m(1 - P_m)^2$ |
| <i>mmrm</i> |  | $2P_m^2(1 - P_m)$ | <i>mr</i> |  | $P_m^2(1 - P_m)$ |
| <i>mmrr</i> |  | $2P_m^2(1 - P_m)^2$ | <i>rrm</i> |  | $2P_m(1 - P_m)^2$ |
| <i>rmrm</i> (heterotactic) |  | $2P_m^2(1 - P_m)^2$ | <i>rrr</i> |  | $(1 - P_m)^3$ |
| <i>rmrr</i> |  | $2P_m(1 - P_m)^3$ | | | |
| <i>mrrm</i> |  | $P_m^2(1 - P_m)^2$ | | | |
| <i>rrrm</i> |  | $2P_m(1 - P_m)^3$ | | | |
| <i>rrrr</i> (syndiotactic) |  | $(1 - P_m)^4$ | | | |

Tacticité du poly(méthacrylate de méthyle)



Spectre RMN ¹H à 220 MHz. Solutions de poly(méthacrylate de méthyle) dans le o-dichlorobenzène à 100°C.