

**RMN 1D : Quoi d'autre ?**

## ➤ La relaxation : quel apport ?

Si un système de spins est écarté de ses conditions d'équilibre thermodynamique ( $\vec{M}_0$ ), après l'arrêt de la perturbation (= impulsion), le système retourne à son état d'équilibre initial. Ce retour à l'équilibre se réalise pendant un temps fini, appelé temps de relaxation. Pendant ce temps de relaxation, le système interagit avec son environnement (= réseau). Le phénomène de relaxation est décrit par deux mécanismes :

- la relaxation longitudinale caractérisée par un temps  $T_1$  et une constante de vitesse  $R_1$ ,
- la relaxation transversale caractérisée par un temps  $T_2$  et une constante de vitesse  $R_2$ .

### 1) Relaxation longitudinale ou relaxation spin-réseau ( $R_1$ )

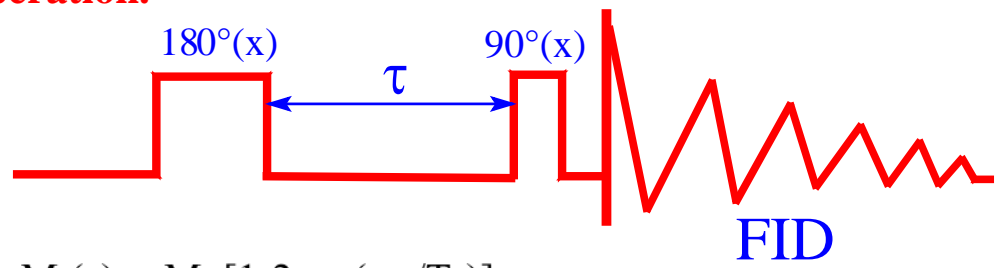
Elle régit la répartition des spins dans les différents états d'énergie selon une distribution de Boltzmann, lorsque  $\vec{B}_0$  seul est appliqué. Le temps pendant lequel le système évolue pour atteindre son état d'équilibre est appelé **temps de relaxation spin-réseau, noté  $T_1$  ( $R_1 = 1/T_1$ )**.

**Origine de  $R_1$ .** C'est une combinaison entre les mouvements moléculaires et l'environnement (solvant). En phase liquide, les molécules sont fréquemment soumises à des collisions qui induisent des changements de leur état rotationnel et dévient leur axe de rotation. Les mouvements moléculaires chaotiques ("*tumbling*") sont quantifiés par le **temps de corrélation rotationnel:  $\tau_c$** . Il correspond au temps moyen que met la molécule pour effectuer une "*rotation*" de 1 radian par rotation diffusionnelle.

En première approximation, on peut estimer que  $\tau_c$  reflète la masse moléculaire de la molécule (ex. Pour une petite molécule dans un solvant non visqueux :  $M = 100 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow \tau_c \text{ court} \approx 100 \text{ ps}$ . Pour une grosse molécule dans  $\text{H}_2\text{O}$  :  $M = 10000 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow \tau_c \text{ long} \approx 10 \text{ ns}$ ).

**2) Mesure de T<sub>1</sub>: l'expérience d'inversion-récupération.**

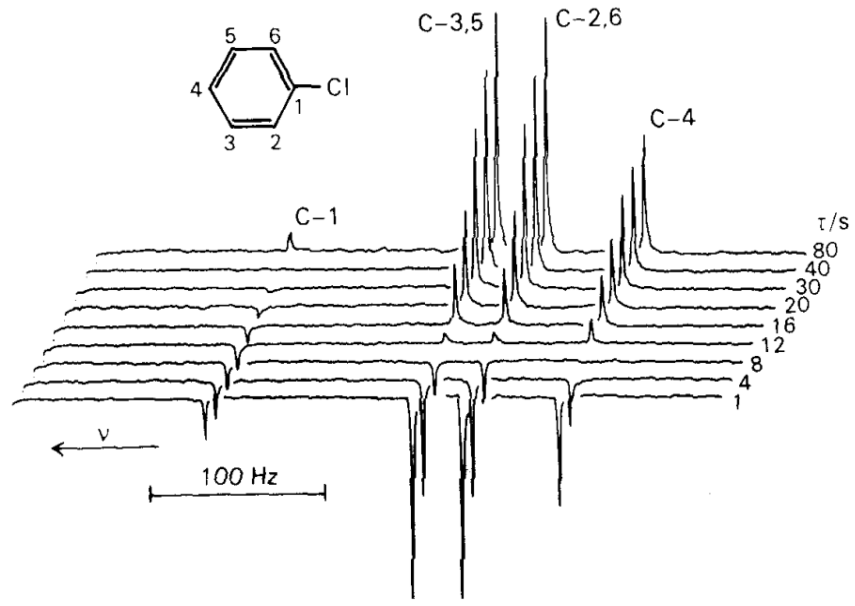
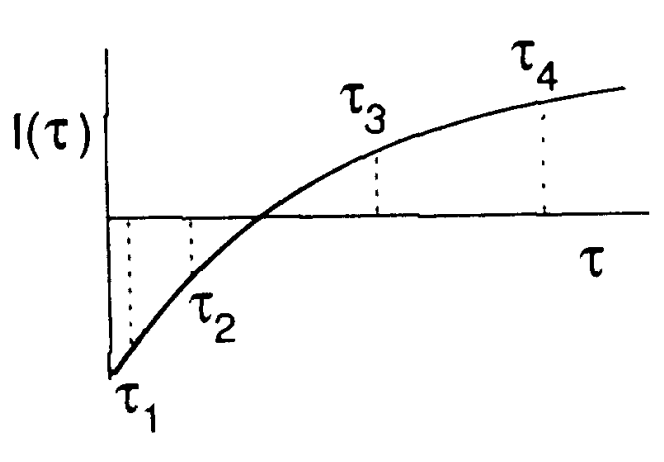
La relaxation spin-réseau est quantifiée au moyen de la mesure de T<sub>1</sub>.



L'aimantation longitudinale  $\vec{M}_z$  dépend de  $\tau$  selon:  $M_z(\tau) = M_0 [1 - 2\exp(-\tau/T_1)]$ .

$M_z = 0$  pour  $\tau = T_1 \times \ln 2$

Pour chaque pic du spectre, T<sub>1</sub> peut être déterminé en traçant  $\ln[I(\infty) - I(\tau)] = f(\tau)$  où I(∞) correspond à une intensité totalement relaxée telle que  $\tau \gg T_1$ .



**3) Relaxation transversale ou relaxation spin-spin (R<sub>2</sub>)**

Elle traduit la perte de cohérence (ou défocalisation) des spins évoluant dans le plan transversal (xy) après l'impulsion de radiofréquence  $\vec{B}_1$ . R<sub>2</sub> est caractérisée par un **temps de relaxation spin-spin T<sub>2</sub>** ( $R_2 = 1/T_2$ ).

R<sub>2</sub> s'accompagne d'un élargissement de raie,  $\Delta\nu$  de telle sorte que:

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi T_2}$$

**Origine de la relaxation spin-spin.**  $R_2$  est gouvernée par le **mécanisme de relaxation dipolaire** qui résulte de l'interaction dipôle-dipôle, à travers l'espace, entre les  $\vec{\mu}$  associés aux spins nucléaires. La relaxation dipolaire est induite par des champs magnétiques intra- et intermoléculaires (champs fluctuants) associés aux mouvements moléculaires, càd à  $\tau_c$ .

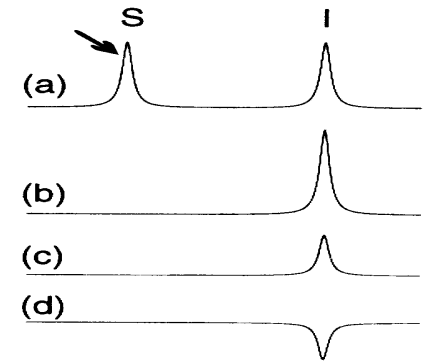
#### 4) Le couplage dipolaire ou nOe

L'effet nucléaire Overhauser (nOe) résulte du mécanisme de relaxation dipolaire.

Soient deux protons inéquivalents, I et S, non couplés scalairement, de telle sorte que le spectre RMN  $^1\text{H}$  présente deux singulets à  $\delta_I$  et  $\delta_S$ . Si on sature les spins S ( $n^{1/2} = n^{-1/2}$ ), en appliquant un champ radiofréquence oscillant à la fréquence  $\nu_s$ , le signal relatif aux spins S disparaît, mais en plus, **l'intensité du signal relatif aux spins I est modifiée** si I et S présentent une interaction dipolaire significative.

Le pic de I peut être plus intense, moins intense ou même inversé par rapport au pic d'origine. Ce phénomène, connu sous le nom de **nOe**, donne une information directe sur le couplage dipolaire inter-proton. Lorsque le nOe est quantifié, on accède à **la distance internucléaire**.

Le taux d'accroissement d'intensité est donné par: 
$$\eta = \frac{I - I_0}{I_0}$$



Les petites molécules ( $\tau_c$  court) présentent des taux de nOe  $> 0$ . Les grosses molécules ont des taux de nOe  $< 0$  et plus forts. Pour les molécules de taille intermédiaire, on est dans le cas particulier où on n'observe pas de nOe.

La vitesse d'établissement du nOe est proportionnelle à  $\tau_c$  selon:

$$R_{IS} = K \cdot \gamma_I^2 \gamma_S^2 \cdot \tau_c \cdot r_{IS}^{-6}$$

### 5) Exemples d'application

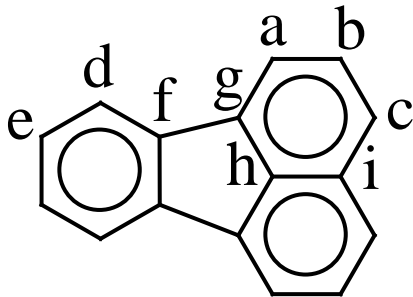
Les applications des propriétés de relaxation couvrent deux domaines: **structure et dynamique**.

En général, les mesures de  $T_1$  sont utilisées pour l'étude des mouvements moléculaires et les nOe pour les investigations structurales.

#### Ex.1) Structure du fluoranthène - Cas des carbones quaternaires

Les  $T_1$  des noyaux  $^{13}\text{C}$  dans les molécules organiques sont dominés par les interactions dipolaires  $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ . Les carbones quaternaires sans protons directement attachés relaxent plus lentement que les CH et  $\text{CH}_2$  de la même molécule. Les Cq du fluoranthène relaxent 5 à 8 fois plus lentement que les CH.

$^{13}\text{C}$	T1 (s)	nOe ( $\eta$ )
CH a	2,4	1,73
CH b	2,4	1,98
CH c	2,1	1,86
CH d	2,5	1,72
CH e	2,2	1,86
Cq f	16,1	0,33
Cq g	15,6	0,34
Cq h	15,1	0,15
Cq i	11,6	0,33



Les mesures de nOe distinguent les Cq avec les valeurs de taux ( $\eta$ ) les plus faibles et sont en accord avec une relaxation dipolaire plus lente et une contribution relativement plus grande des autres mécanismes de relaxation qui ne sont pas à l'origine de la relaxation croisée.

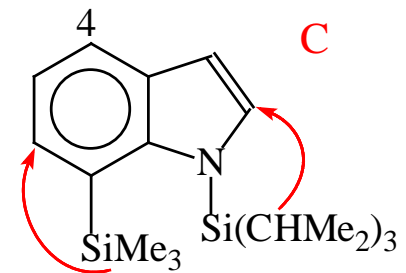
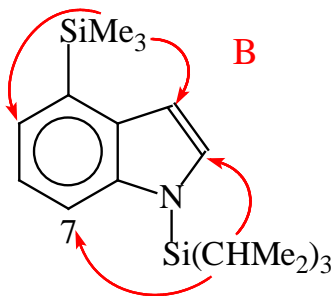
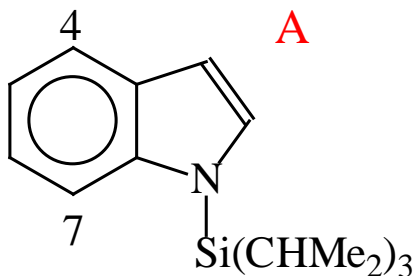
## Ex.2) Détermination de structure à partir de nOe

La triméthylsilylation du composé A peut conduire aux deux composés B et C avec une substitution en position 4 ou 7. Le seul spectre RMN  $^1\text{H}$  ne permet pas d'identifier l'isomère issu de la synthèse. Les sous-spectres des deux composés présentent 4 doublets + un doublet de doublets pour les 5 H aromatiques inéquivalents dans la région 7 – 8 ppm.

Deux expériences de nOe ont été enregistrées:

- irradiation du singulet  $\text{Me}_3\text{Si}$   $\Rightarrow$  augmentation d'intensité de 2 doublets
- irradiation du septuplet  $\text{Si}(\text{CHMe}_2)_3$   $\Rightarrow$  augmentation d'intensité des 2 autres doublets.

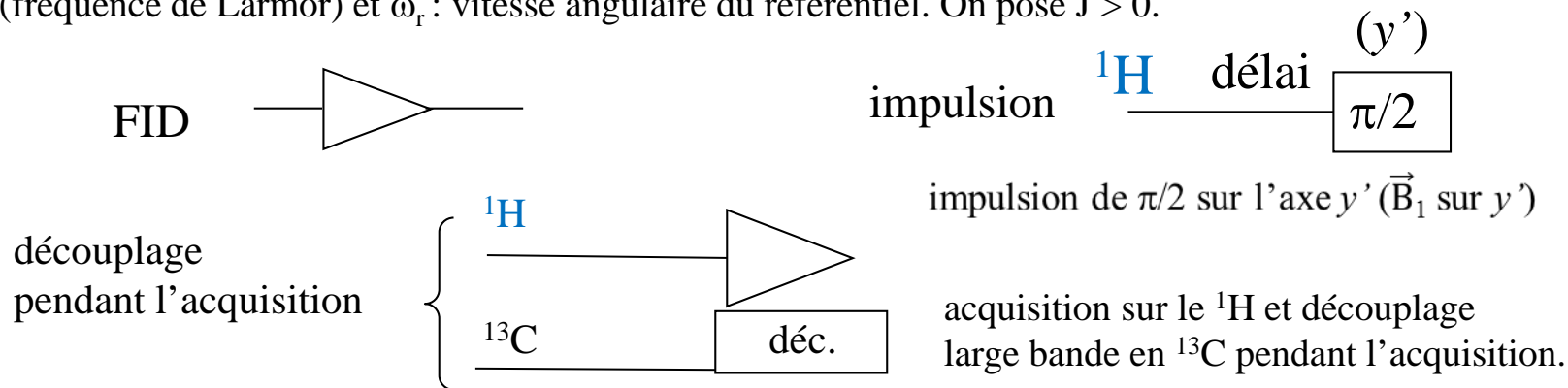
L'isomère B, avec la substitution en position 4, est seul compatible avec ces observations de nOe.



# ➤ Des séquences 1D pour détecter « X »

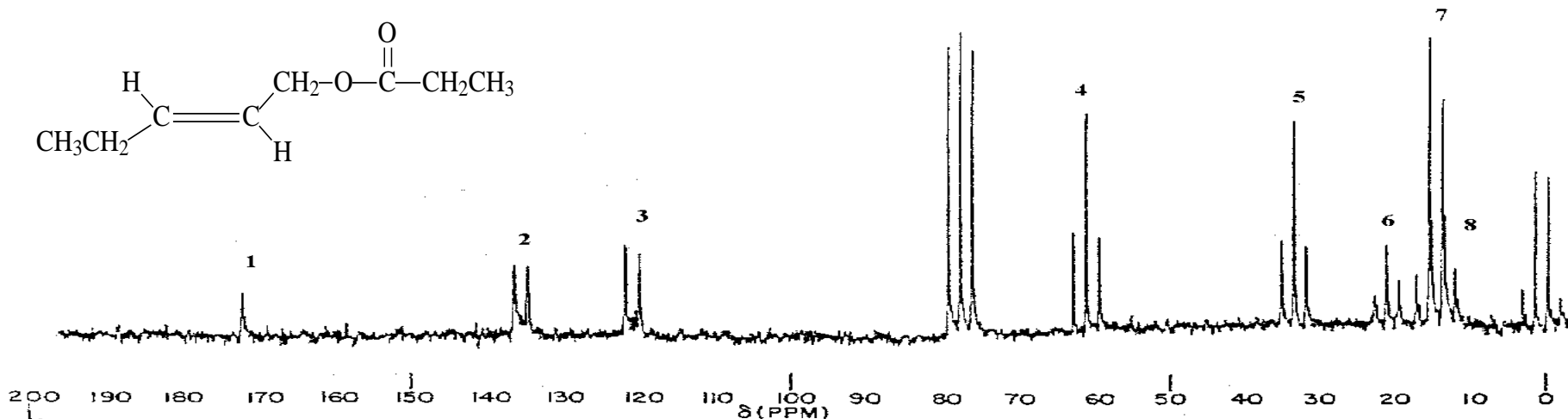
## 1) Convention, symboles et règles

Par convention :  $\vec{\Omega} = -\gamma \vec{B}_{\text{eff}} = \vec{\omega}_0 - \vec{\omega}_r$  d'où  $\Omega = \omega_0 - \omega_r$  et  $\Omega < 0$ .  $\omega_0$  : vitesse angulaire du spin (fréquence de Larmor) et  $\omega_r$  : vitesse angulaire du référentiel. On pose  $J > 0$ .



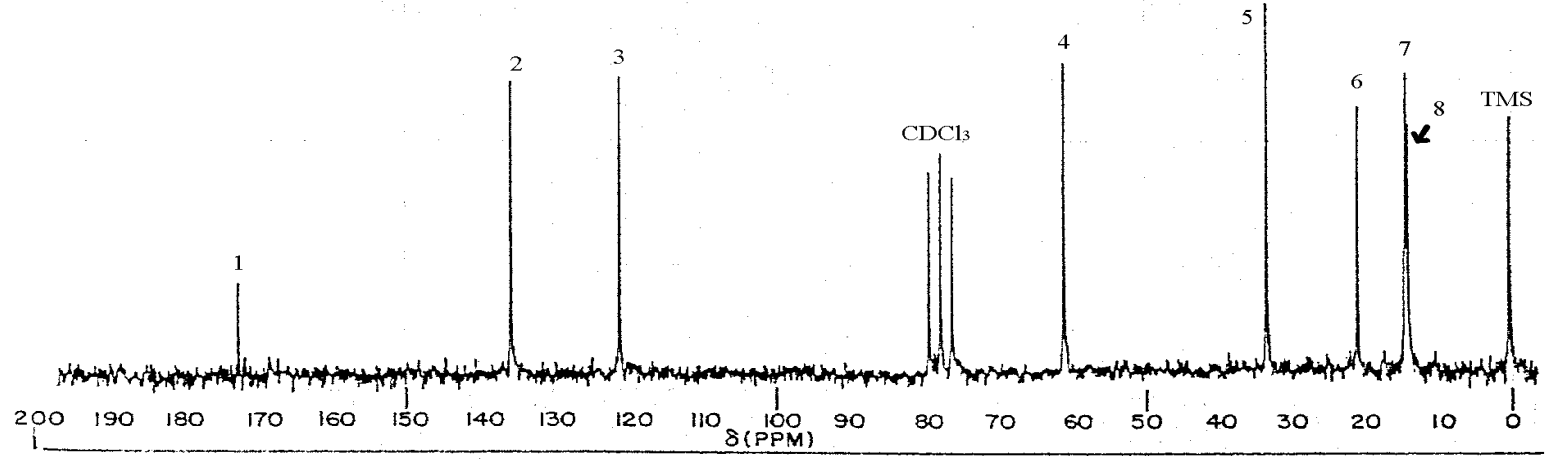
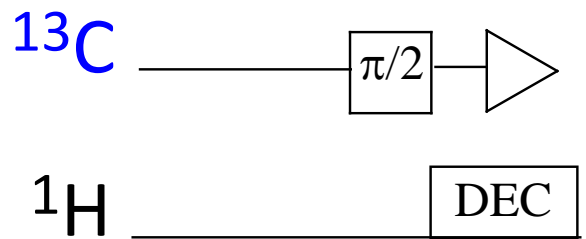
## 2) Détection de « X » au moyen de la séquence simple

$X = ^{13}\text{C}$ . La séquence impulsionnelle simple appliquée au noyau  $^{13}\text{C}$  (et  $^{13}\text{C}$  en abondance naturelle : 1,08%) conduit à des signaux dont la structure fine est en général un multiplet (car  $^1\text{JH-}^{13}\text{C} \neq 0$ ,  $^1\text{JH-}^{31}\text{P} \neq 0$ , etc.)



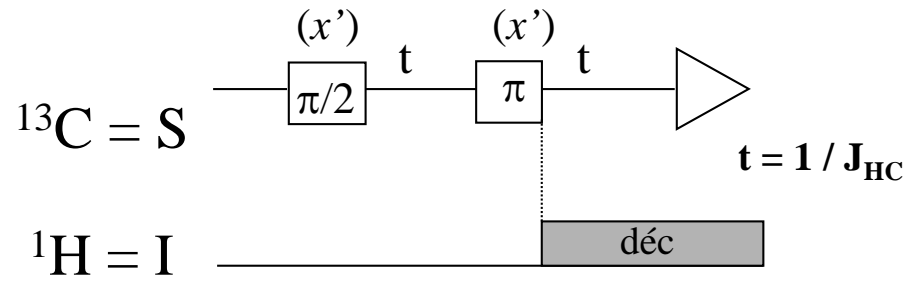
**3) Détection de « X » avec découplage.**

$X = {}^{13}\text{C}$  et  ${}^1\text{H}$  découplé. La séquence impulsionnelle est la suivante :  
 Le découplage des protons pendant l'acquisition annule le couplage  $J_{13\text{C-H}}$ ; de telle sorte que chaque groupe  $\text{CH}_n$  ( $0 < n < 4$ ) donne un singulet.



**4) La séquence de J-modulation.**

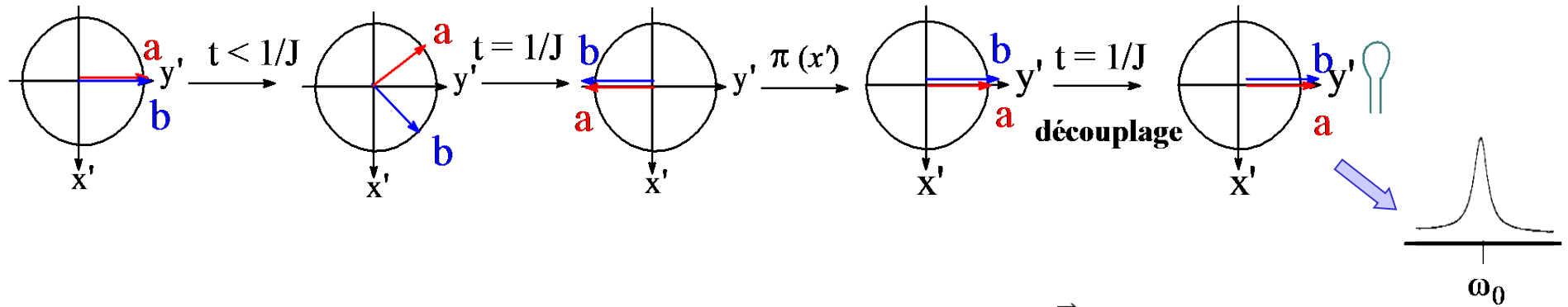
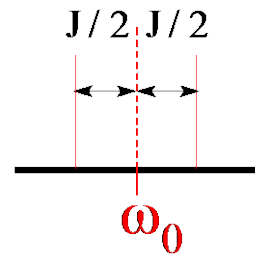
Séquence utilisée principalement pour des **couples hétéro-nucléaires ( ${}^1\text{H}$ - ${}^{13}\text{C}$ )**. Elle génère des signauxphasés  $>0$  et  $<0$  selon le nombre de H liés au  ${}^{13}\text{C}$ .  
 C'est une séquence multi-impulsionnelle incluant un « écho de spin » + un découplage des protons après l'impulsion de  $180^\circ$  et un choix judicieux du délai  $t$  en fonction de  $J$ .



L'écho ( $\pi/2 - t - \pi - t -$ ) induit une refocalisation des  $\delta$  pour le  ${}^{13}\text{C}$ .  
 Le découplage des protons durant la seconde période  $t$  annule l'évolution des couplages hétéronucléaires.

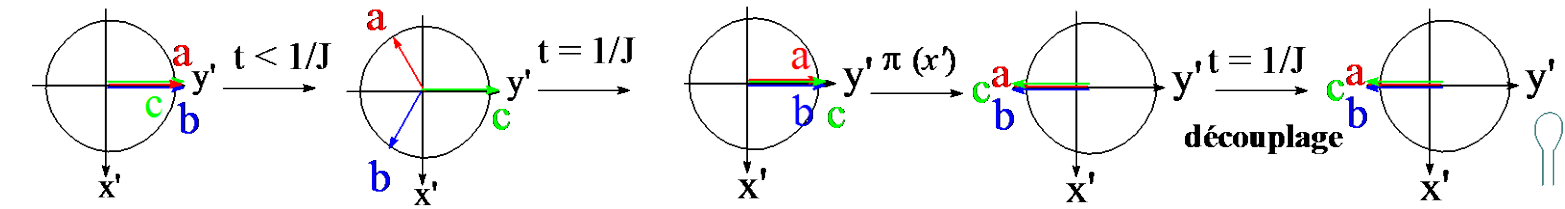
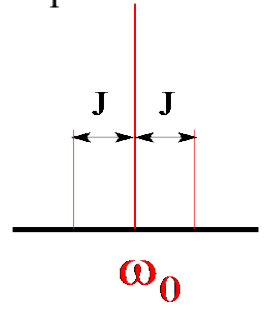


❖ **Cas du  $^{13}\text{C-H}$ .** Sans découplage des protons, le signal d'un noyau  $^{13}\text{C-H}$  présente un doublet :  
 À la raie à  $\nu = \omega_0 + J/2$  est associée le vecteur  $\vec{a}$  et à celle à  $\nu = \omega_0 - J/2$ , le vecteur  $\vec{b}$ . Le modèle vectoriel permet de représenter l'évolution de  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  pendant la séquence de J-modulation. Pour simplifier la représentation vectorielle, on choisit de prendre des signaux à la résonance ( $\Omega = 0$ ). De plus, on fixe le délai  $t$  égal à  $1/J_{\text{H-C}}$ .

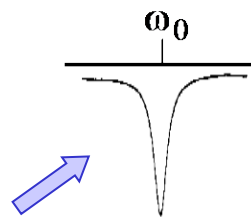


**Evolution des spins pendant la J-modulation.** Après l'impulsion de  $\pi/2$ ,  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont alignés selon  $+y'$ . Puis, les deux vecteurs s'écartent de  $2\pi(J/2)t$  par rapport à la bissectrice. Quand  $t = 1/J$ ,  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  se retrouvent alignés selon  $-y'$ . Ce premier délai assure une refocalisation des couplages. L'impulsion de  $\pi(x')$  ramène les vecteurs en  $+y'$ . Le découpleur est activé pendant le second délai  $t$ , ce qui bloque leur évolution par les couplages hétéronucléaires. Par contre, la refocalisation des  $\delta$  des noyaux  $^{13}\text{C}$  est effective.  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont parallèles à  $y'$  d'où une raie positive sur le spectre.

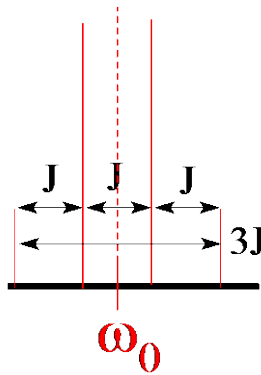
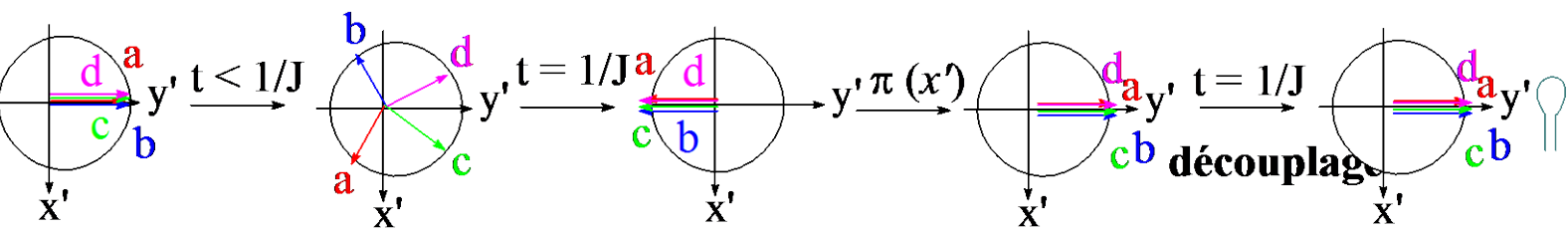
❖ **Cas du  $^{13}\text{CH}_2$ .** Sans découplage des protons, le signal d'un noyau  $^{13}\text{CH}_2$  est un triplet :  
 Les 3 vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  correspondant aux trois raies du spectre évoluent selon:



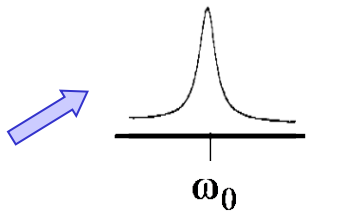
Les raies latérales du triplet étant écartées de  $2J$ , leurs vecteurs évolueront 2 fois  $\pm$  vite que les vecteurs du groupe C-H vu avant. Après le délai  $t = 1/J$ ,  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  se retrouvent alignés selon  $+y'$ , après avoir effectué une rotation de  $\pm 2\pi$ . Le vecteur  $\vec{c}$  associé à la raie centrale reste à la résonance donc aligné selon  $+y'$ . L'impulsion de  $\pi(x')$  change l'orientation des vecteurs en  $-y'$  conservée pendant le nouveau délai  $t = 1/J$ . On observe une raie négative sur le spectre.



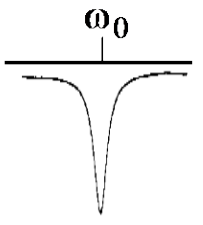
❖ **Cas du  $^{13}\text{CH}_3$ .** Sans découplage des protons, le signal d'un noyau  $^{13}\text{CH}_3$  est un quadruplet :  
 Les 4 vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  et  $\vec{d}$  correspondant aux raies du spectre évoluent selon:



Les vecteurs  $\vec{c}$  et  $\vec{d}$  associés aux raies centrales séparées de  $J$ , évoluent comme ceux du  $^{13}\text{C-H}$ . Les raies latérales étant écartées de  $3J$ , leurs vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ , évolueront 3 fois  $\pm$  vite. Après le délai  $t = 1/J$ ,  $\vec{c}$  et  $\vec{d}$  auront effectué  $\pm 1/2$  tour tandis que  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  auront parcouru  $\pm 3/2$  tour. Les 4 vecteurs se retrouvent alignés selon  $-y'$ . L'impulsion de  $\pi(x')$  ramène ces vecteurs selon  $+y'$ . Le découplage pendant le second délai  $t$  maintient les vecteurs en  $+y'$ , d'où une raie positive sur le spectre.



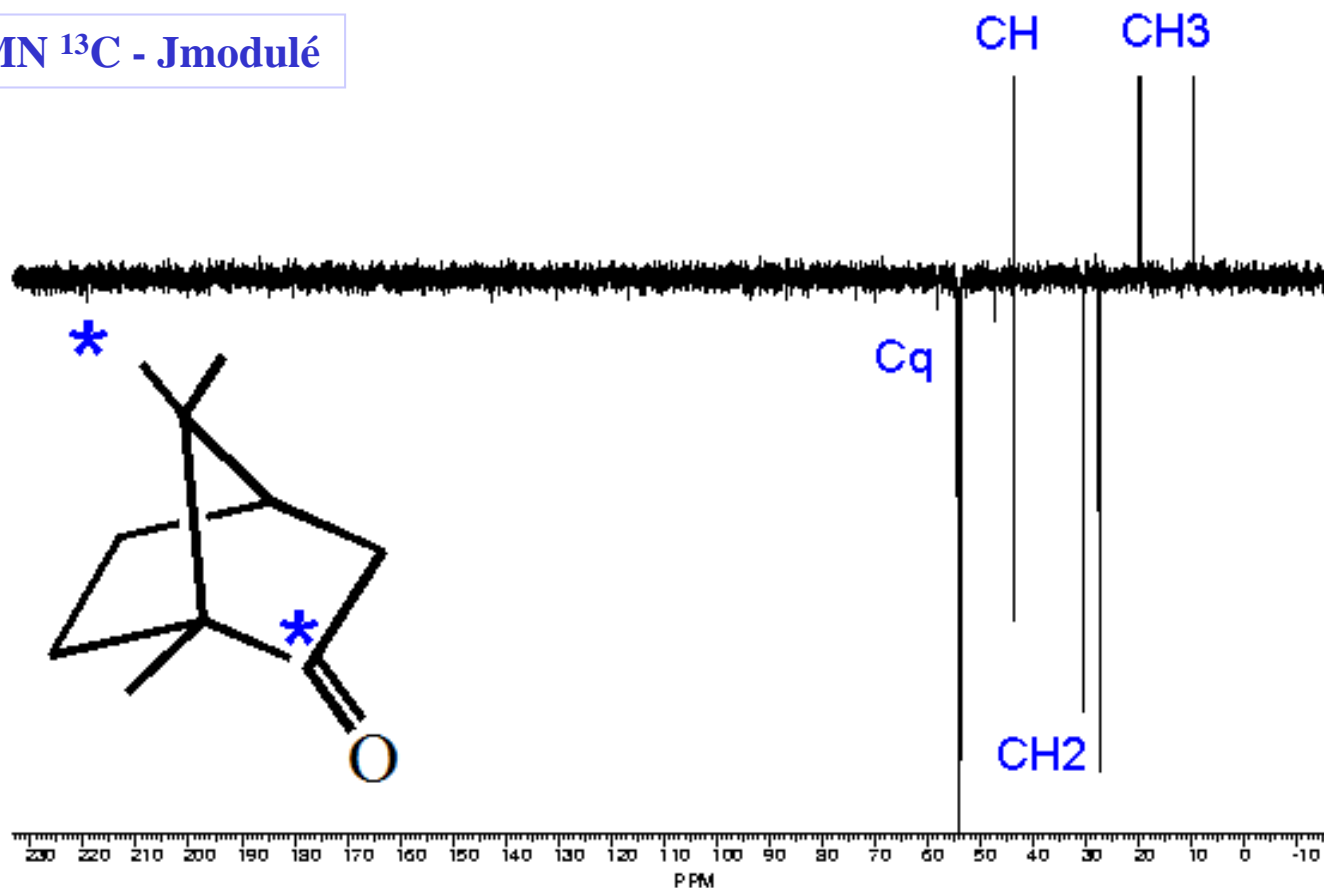
❖ **Cas du  $^{13}\text{Cq}$ .** Ce carbone sans proton donne un singulet sur le spectre à la fréquence  $\omega_0$ . L'unique vecteur après l'impulsion de  $\pi/2$  se retrouve en  $+y'$ . Il reste selon cette direction pendant le premier délai  $t$ . L'impulsion  $\pi(x')$  l'oriente en  $-y'$ . En fin de séquence impulsionnelle, le vecteur est toujours selon  $-y'$  et le signal détecté correspond à une raie négative.



Constantes de couplage  $^1J_{\text{C-H}}$ :  $\text{Csp}^3$ :  $J \approx 125$  Hz,  $\text{Csp}^2$ :  $J \approx 166$  Hz, d'où  $J_{\text{moy}} \approx 140$  Hz utilisé pour la séquence de J modulation,  $\text{Csp}$ :  $J \approx 250$  Hz;

**Que ce passe-t-il si  $t = 1 / 2J$  ?** On peut montrer à l'aide du modèle vectoriel que seuls les Cq donneront un signal non nul et négatif. Pour les autres types de  $^{13}\text{C}$  (CH,  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$ ) les vecteurs évoluent de telle sorte que le vecteur résultant après le second délai  $t$  présente une composante nulle sur l'axe  $y'$  (axe de détection du signal). **Cette valeur de  $t$  constitue un filtre spécifique des Cq.**

### Spectre RMN $^{13}\text{C}$ - Jmodulé

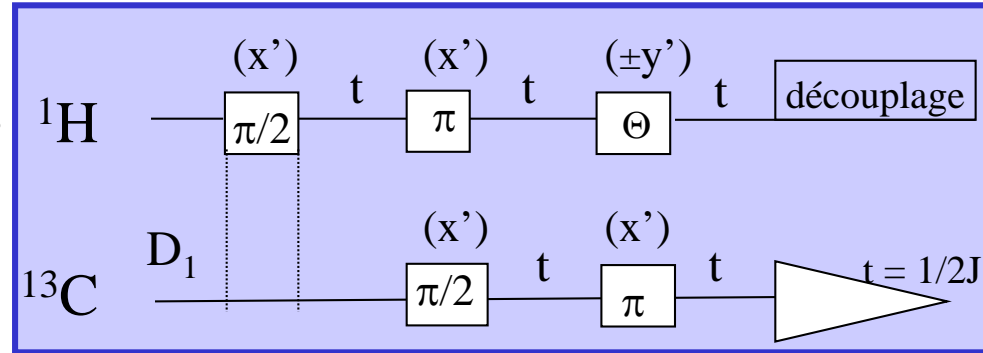


## 5) Séquence d'édition de spectres : DEPT.

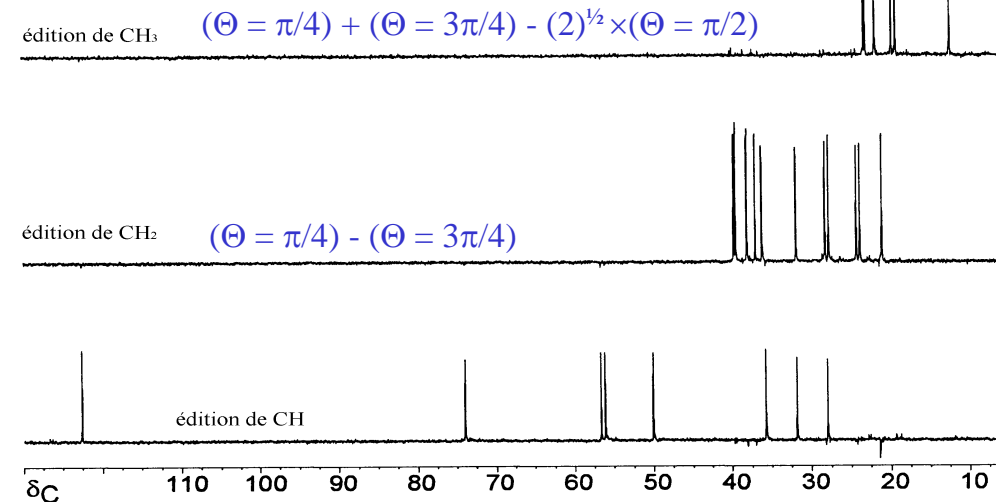
Le **D**istortionless **E**ditng by **P**olarisation **T**ransfert est une séquence impulsionnelle qui induit un transfert de polarisation d'un noyau de grande sensibilité vers un noyau de faible sensibilité (ex:  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ ). Il est utilisé pour faire de l'édition de spectres  $^{13}\text{C}$  en sous-spectres contenant seulement les groupes CH,  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$ ; et cela en fonction de l'angle  $\Theta$  inclus dans la séquence (application en chimie organique).

Dans un DEPT, la refocalisation des  $^{13}\text{C}$  de même type est inutile puisque les multiplets sont directement en phase. Selon la valeur de l'angle  $\Theta$ , indépendant de  $J_{\text{H-C}}$ , on sélectionne certaines hybridations du  $^{13}\text{C}$ :

- $\Theta = 3\pi/4 \rightarrow \text{CH}_3$  et  $\text{CH} > 0$ ,  $\text{CH}_2 < 0$
- $\Theta = \pi/2 \rightarrow \text{CH}$  seuls
- $\Theta = \pi/4 \rightarrow$  tous signaux  $> 0$ .



Combinaison de spectres à  $\Theta$  différents:



**Pb! Le modèle vectoriel ne permet pas de décrire cette séquence impulsionnelle qui inclut des cohérences multi-quanta pour des systèmes multi-spins. Il faut recourir aux opérateurs produits !**

