

Comment déterminer la structure moléculaire
d'un échantillon d'éthyle benzène (C_8H_{10}) à
l'aide d'un spectromètre à Résonance Magnétique
Nucléaire (RMN) ?

Maÿlis BIGOT, Karina PADULA, Elodie RENK

5 mars 2009

Table des matières

Introduction	2
1 Principe et composition du RMN	3
1.1 Principe RMN	4
1.2 Composition d'un spectromètre RMN	6
2 Réalisation d'une analyse	10
2.1 Mouvement de précession	11
2.2 Excitation	13
2.3 Réception	14
3 Réalisation expérimentale sur un échantillon C₈H₁₀ (éthyle benzène)	17
3.1 Réalisation de l'analyse avec un appareil haute résolution	18
3.2 Interprétation du résultat	21
Conclusion	24
Bibliographie	25

Introduction

C'est au début du XX siècle que la spectrométrie RMN (résonance magnétique nucléaire) commence à se développer, d'abord avec la découverte du spin en 1925 par Samuel ABRAHAM GOUDSMIT et George EUGENE UHLENBECK , puis avec la première expérience RMN réalisée par BLOCH à l'Université Stanford en même temps que celle de PURCELL à l'Université Harvard en 1946. Mais ce n'est qu'en 1953 que le premier spectromètre RMN est commercialisé. Aujourd'hui, il existe trois ou quatre distributeurs dans le monde : les États Unis, le Japon et l'Europe. Un alliage d'entreprises européennes, nord américaines et japonaises fournissent ces appareils.

Dans le nom spectromètre RMN, on retrouve deux définitions importantes. Tout d'abord, celle de spectromètre, appareil permettant de déterminer la structure et la composition d'une molécule par l'analyse d'un spectre. Il existe d'autres techniques complémentaires différentes de celle en question : la spectrométrie de masse, infrarouge, rayon X, entre autres. Ensuite il faut définir RMN, dont les initiales signifient Résonance Magnétique Nucléaire.

La résonance est un phénomène qui se produit dans tout système physique, qu'il soit électrique, mécanique ou magnétique lorsque le système est susceptible de modifier son état d'équilibre et d'emmagasiner de l'énergie sous l'influence d'une sollicitation externe à une fréquence bien précise. Dans le cas de la RMN, on s'intéresse à l'étude du champ magnétique, qui interagit dans cette situation avec le noyau de l'atome, d'où l'adjectif nucléaire.

Dans la spectrométrie, on étudie des échantillons. Or ces échantillons sont composés de molécules. À titre indicatif, les molécules sont constituées d'atomes, qui sont formés d'électrons et de nucléons. Les nucléons sont, eux, répartis entre protons et neutrons.

La RMN est l'analyse de la réaction des protons qui sont soumis à un champ magnétique intense, pour ainsi définir la structure de la molécule en question.

Ce principe de spectrométrie RMN est utilisé dans différents domaines, que ce soit dans l'industrie pharmaceutique, dans le médical, dans la recherche en laboratoire de biologie ou de chimie, mais aussi dans l'industrie.

On souhaite pouvoir déterminer la structure moléculaire d'un échantillon à l'aide d'un spectromètre RMN.

Il s'agit d'introduire le principe de la RMN avec la composition de l'appareillage, ensuite montrer comment se réalise l'analyse pour finalement étudier un échantillon d'éthyle benzène C_8H_{10} par mesure expérimentale.

Partie 1

Principe et composition d'un appareil RMN

1.1 Principe RMN

Dans cette première partie on étudiera le principe de la RMN ainsi que la composition du spectromètre.

Pour qu'il y ait résonance magnétique, un champ magnétique supérieur au champ terrestre est nécessaire, et donc un champ plus élevé que 0,46 Gauss, de symbole G. Aujourd'hui, on est capable d'atteindre jusqu'à 23,5 teslas. On note que le Gauss est l'unité du champ magnétique mais que l'on peut aussi exprimer en tesla, de symbole T ($1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$). Cependant le tesla, en RMN, est plus courant puisqu'il permet d'exprimer le champ avec des valeurs numériques plus petites.

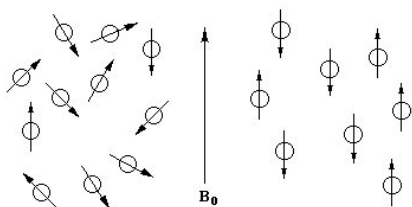
On soumet une molécule à ce champ magnétique et les protons s'orientent dans la même direction que ce champ qui est défini par leur moment cinétique intrinsèque, le spin. La valeur du spin est donnée par le nombre de protons et de neutrons. Trois cas possibles :

- Si le nombre de protons (Z) et de neutrons (N) est pair, alors leur spin (I) est 0.
- Si le nombre de protons (Z) et de neutrons (N) est impair, alors leur spin (I) est un entier.
- Si la somme (A) des protons (Z) et des neutrons (N) est impaire, alors leur spin (I) est un demi-entier.

A	N	Z	I	Exemples
pair	pair	pair	0	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{32}\text{S}$
pair	impair	impair	entier	$^2\text{H}^{14}\text{N}$
impair	pair	impair	demi entier	$^1\text{H}^{13}\text{C}^{19}\text{F}$

La RMN fonctionne principalement avec les atomes à spin $\frac{1}{2}$. Le spin $\frac{1}{2}$ d'un atome quelconque placé dans un champ magnétique de vecteur \vec{B}_0 s'oriente dans la direction du champ appliqué. L'atome de spin $\frac{1}{2}$ (placé dans un champ magnétique de vecteur \vec{B}_0) aura les protons qui s'orientent de deux manières différentes :

- La "tête" vers le haut, majoritairement (C'est pourquoi on peut l'utiliser)
- La "tête" vers le bas

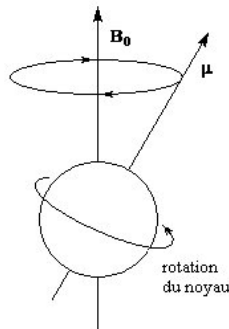


À gauche, une population de spins soumis au champ terrestre. À droite, après l'application du champ une partie de la population s'oriente dans le sens contraire au champ ou dans le même sens.

FIG. 1.1 –

Lorsque les protons sont soumis à la résonance magnétique, ils entrent en un mouvement rotatoire autour de l'axe \vec{B}_0 , appelé le mouvement de précession.

Pour le mettre en résonance, il faut le soumettre à un signal de fréquence égale à la fréquence de précession.

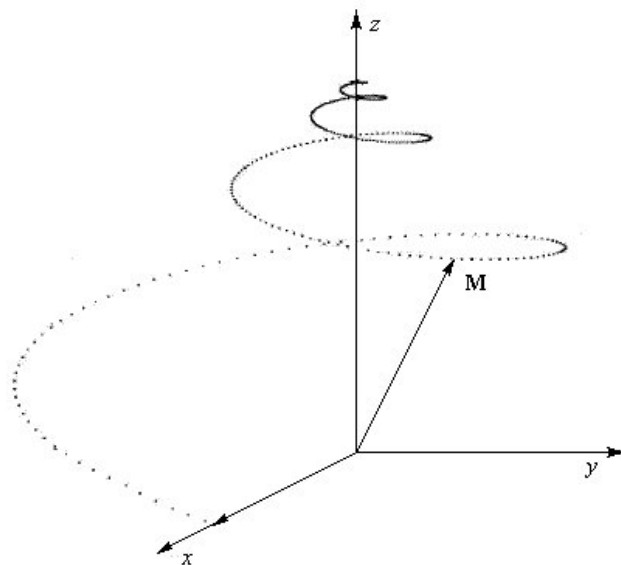


Le proton mis sous champ magnétique effectue un mouvement de précession.

FIG. 1.2 –

Chaque atome possède une fréquence propre (fréquence de Larmor). Ses protons sont soumis à une impulsion courte d'un signal sinusoïdal de fréquence de Larmor qui va créer un champ électromagnétique \vec{B}_1 . La durée de cette impulsion détermine l'angle de basculement du proton. C'est la phase d'excitation.

À la suite de l'impulsion, le proton basculé revient à son état initial (direction de \vec{B}_0). C'est la relaxation, qui permet, grâce à ce mouvement, de réceptionner un signal. Pendant cette phase de relaxation, le proton émet un signal (très faible) qui est appelé signal RMN. C'est l'information renvoyée par l'échantillon. Cette dernière est utilisée pour l'élaboration de la structure moléculaire de l'échantillon étudié.



Ainsi que lors du phénomène d'excitation, le mouvement décrit par le proton lors de la relaxation est une spirale. Sur ce schéma on voit la trajectoire des protons partant de l'axe x et aboutissant à l'axe z, sa position de départ.

La relaxation se décompose sur deux axes différents : la relaxation transversale et la relaxation longitudinale. La première est la projection du phénomène sur l'axe horizontal et la

deuxième sur l'axe vertical. Le spectromètre RMN mesure principalement le signal de relaxation longitudinale pour la détermination d'une structure moléculaire. La relaxation transversale est plutôt utilisée dans des contrôles industriels pour garantir la qualité de leurs produits.

Pour obtenir tous ces phénomènes et résultats, il est nécessaire d'avoir un appareillage spécial : le spectromètre RMN.

1.2 Composition d'un spectromètre RMN

Le spectromètre est composé de trois parties essentielles : la console, la station informatique et un aimant.



FIG. 1.3 – Une vue d'ensemble de l'appareillage : la station informatique ①, l'aimant supra-conducteur ② et la console ③



FIG. 1.4 – La console : cœur du système

Il est important de préciser que la console relie l'ordinateur à l'aimant. C'est dans la console que se trouve tout le système électronique. C'est elle qui envoie les signaux d'excitation et reçoit les signaux de réception.

Comme on le constate, sur la photo (fig. 1.4), la console est le cœur du système où sont reliés de nombreux câbles allant ou venant de l'aimant. Les informations sont émises et transmises au poste informatique par une liaison *ethernet*. C'est donc un seul câble (RG 45) relie le poste informatique à la console.



FIG. 1.5 – Câblage de la console

Si on fait un zoom sur la console, on aperçoit, à droite, les connections des gros câbles blindés (câbles coaxiaux) reliés à deux amplificateurs ; ce sont les amplificateurs HF (haute fréquence) du signal impulsionnel émis. Les deux amplificateurs reçoivent des signaux de basse puissance et de fréquence correspondant à la fréquence de Larmor que l'utilisateur a choisi d'observer. Ces signaux sont transmis par des cartes électromagnétiques appelées SGU/2. Après amplification, ces signaux sont transmis par les amplificateurs via les gros câbles coaxiaux reliés au boîtier pré-amplificateur situé au pied de l'aimant. De ce boîtier partent trois gros câbles qui sont reliés à la sonde. Chaque câble transporte un signal de fréquence différente. C'est l'utilisateur qui définit ces fréquences.

Les SGU/2 combinent les fréquences d'excitation à partir de signaux de référence HF envoyé par la carte REF400, un synthétiseur de fréquence. Une fois avoir excité les noyaux, le signal de réception RMN est capté par la bobine de la sonde et est donc envoyé par le même câble, utilisé lors de l'excitation, au récepteur RXAD400 (*Receiver X nucleus Analogic Digital 400 MHz max*).

Le signal de réception étant tellement faible qu'il est nécessaire de le pré-amplifier plus près de sa réception, pour le transmettre ensuite au récepteur qui va démoduler le signal (comme un poste radiophonique) puis le convertir en un signal numérique (digital). Une fois converti il est transmis à une autre carte, la DRU (*Digital Receiver Unit*), dotée d'une mémoire très rapide qui enregistre les données numériques reçues du RXAD400. Cette mémoire est ensuite lue par l'ordinateur pour les stocker sur le disque dur.

Ces informations enregistrées peuvent ensuite être exploitées par l'utilisateur (chimiste, biologiste, physicien, médecin, ...). Les programmes qui contrôlent l'appareil permettent également

de traiter les données RMN pour en faire leur exploitation (par exemple dans la constitution moléculaire tout comme dans la modélisation moléculaire en 3 dimensions).

Cette station informatique est pilotée par un système opératif Unix, Linux, Windows XP ou Windows NT, où sont installés les logiciels nécessaires à la spectrométrie RMN. C'est elle qui dirige toute l'opération, déterminant fréquences, temps, bascule et les autres paramètres nécessaires à l'analyse. Non seulement elle envoie des informations mais aussi réceptionne les données numériques, le signal RMN provenant de l'aimant supraconducteur.

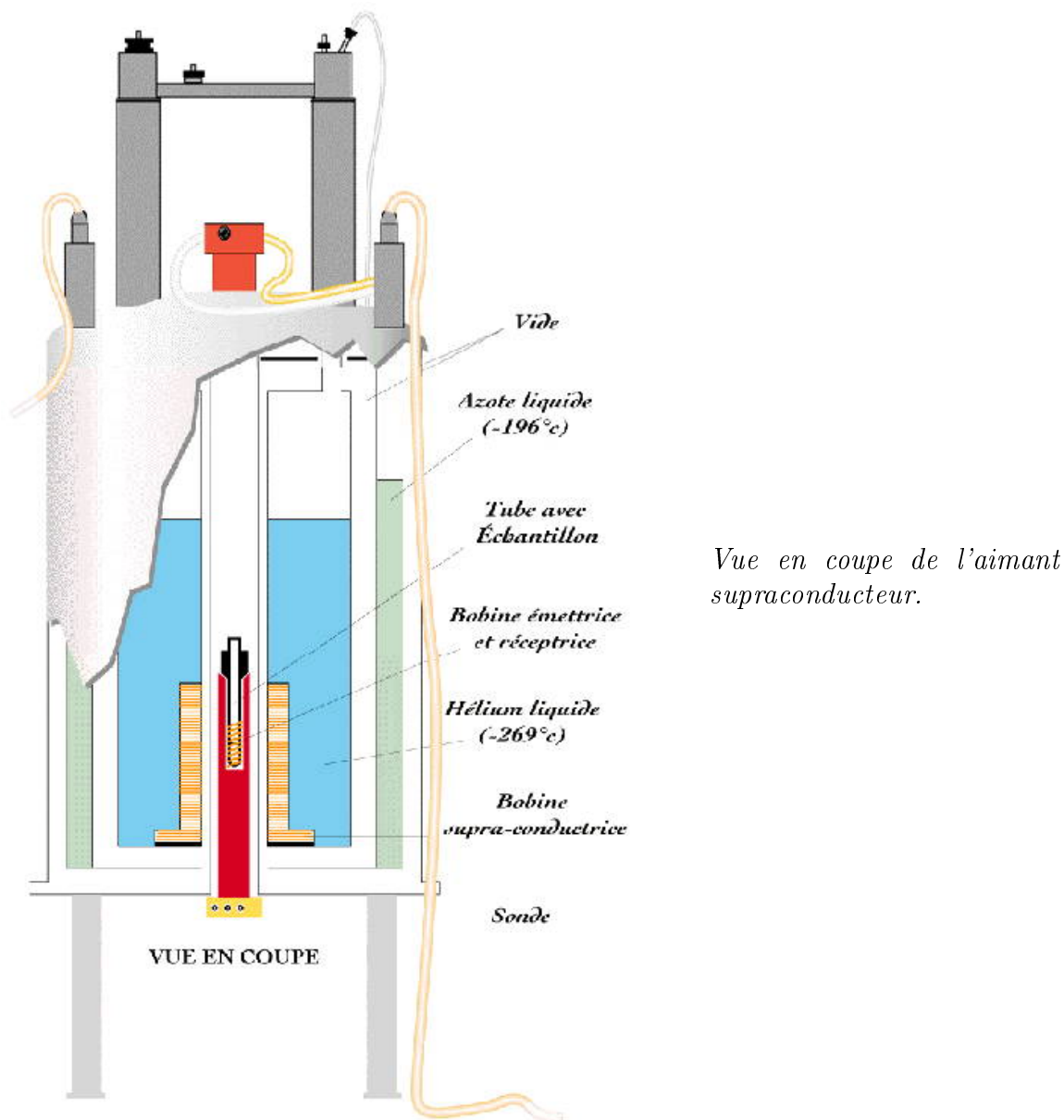


FIG. 1.6 –

L'aimant supraconducteur est un aimant avec un champ magnétique très élevé, le choix de son champ dépend des molécules que l'on veut observer. L'obtention d'un tel champ n'est

possible qu'avec une bobine à résistance nulle (ou supraconductrice), cet état peut être atteint en portant la bobine de l'aimant à une température proche du zéro absolu (0K). Pendant beaucoup de temps, on ne sut comment résoudre ce problème, mais on arriva enfin à la solution : avec de successives compressions de l'hélium gazeux, on aboutit à l'hélium liquide, dont la température approche le zéro absolu avec 4K. Mais se pose alors un autre problème : comment empêcher que cet hélium s'échauffe et s'évapore ? Pour y remédier on l'insère dans un réservoir (le dewar) contenant de l'azote, à l'état liquide, à -196°C , soit 77K, lui-même, dans un réservoir mis sous vide (parfait isolant).

On observe qu'au bas de l'aimant supraconducteur se trouve une sonde comme nous pouvons le voir sur le schéma(1.7). Comme déjà énoncé dans la partie 1.2, celle-ci est reliée par trois câbles blindés qui eux sont reliés à la console. Chacun de ces câbles véhicule des signaux, en effet ils vont transmettre les signaux d'excitation des protons correspondant à leur fréquence de Larmor (ex : excitation des protons du ^{13}C (carbone 13 à 100MHz), du ^1H (hydrogène à 400MHz)).

Chaque appareil peut être équipé de sondes accordées à des fréquences différentes, c'est-à-dire qu'elles ne permettent pas d'exciter les mêmes noyaux, en effet chaque sonde est bien différente. En conséquence chaque sonde est spécifique à des noyaux déterminés, par contre une entrée pour l'hydrogène (très abondant et présent dans quasiment toute les molécules) se trouve sur chacune d'elle. Également, elles ont toutes une entrée ^2H (deutérium) qui sert à observer continuellement le signal ^2H dans le but de stabiliser parfaitement le champ magnétique (système de régulation). On trouve donc toujours un câble blindé branché sur une entrée ^2H permettant d'exciter les protons ^2H .

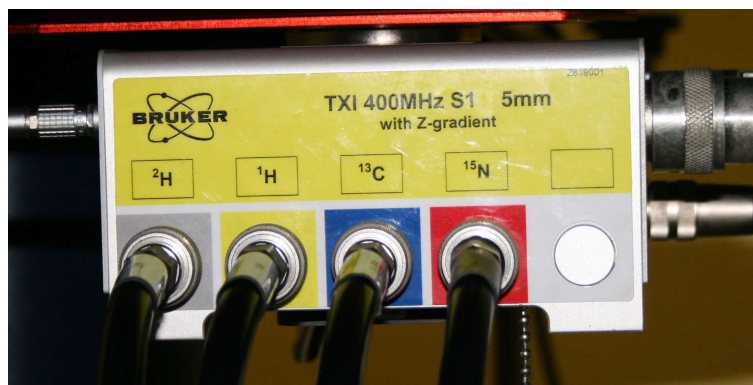


FIG. 1.7 – Sonde

Partie 2

Réalisation d'une analyse

2.1 Mouvement de précession

Mouvement de précession, mise en résonance du proton dans le champ magnétique.

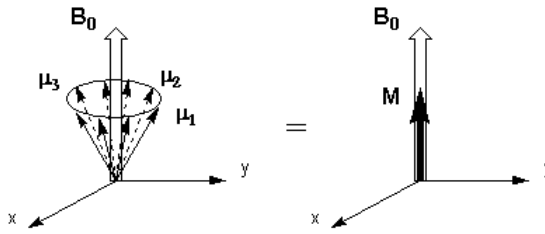


FIG. 2.1 –

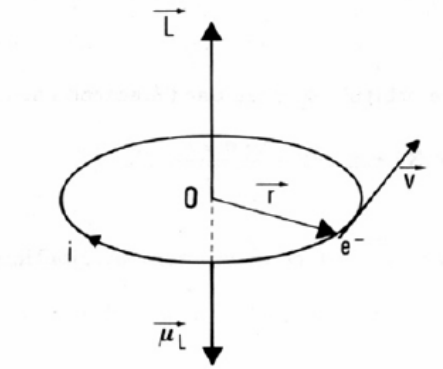


FIG. 2.2 – Modélisation du moment cinétique et du moment magnétique d'un atome.

Les protons sont soumis à un champ magnétique . On a vu dans la partie 1.1 que dans ces conditions, ils décrivent un mouvement de précession, rotatoire. On parle de moment cinétique, caractéristique à l'atome et qui représente sa capacité de rotation. D'où la formule :

$$\vec{L} = \vec{OM} \wedge \vec{p}$$

D'après le produit vectoriel :

$$L = r.p.\sin\alpha$$

$$\left\{ \begin{array}{l} L : \text{moment cinétique } \text{kg m}^2 \text{s}^{-1} \\ r : \text{vecteur position par rapport au centre du proton, en m} \\ p : \text{quantité de mouvement (matérialisation du mouvement sur un temps donné) en } \text{kg m s}^{-1} \\ \alpha \text{ angle entre } r \text{ et } p \end{array} \right.$$

Comme les protons sont dans le champ magnétique, il y a création d'un moment magnétique, grandeur vectorielle créée par le champ magnétique et est opposée au moment cinétique, de formule :

$$\vec{\mu} = \frac{q}{2m} \vec{L}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\mu} : \text{moment magnétique, en } \text{C m}^2 \text{ s}^{-1} \\ q : \text{charge électrique du proton, en } \text{C} \\ m : \text{masse du proton, en } \text{kg} \\ \text{moment cinétique, en } \text{kg m}^2 \text{ s}^{-1} \end{array} \right.$$

À partir de la formule précédente, on en déduit :

$$\frac{\vec{\mu}}{\vec{L}} = \frac{q}{2m}$$

Or le rapport gyromagnétique γ est défini par :

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

D'où $\gamma = \frac{q}{2m}$

Le rapport gyromagnétique s'exprime en MHz T^{-1}

C'est une constante de chaque noyau, car il ne dépend que de sa charge et de sa masse.

C'est pour cela que l'on peut établir un tableau de rapports gyromagnétiques :

Noyau	Spin	γ (MHz T^{-1})
^1H	$\frac{1}{2}$	42,58
^{31}P	$\frac{1}{2}$	17,25
^{14}N	1	3,08
^{13}C	$\frac{1}{2}$	10,71
^{14}N	$\frac{1}{2}$	40,08

Il y a une relation entre la fréquence de Larmor, le rapport gyromagnétique et le champ \vec{B}_0 :

$$\omega_0 = \gamma \|\vec{B}_0\|$$

Avec :

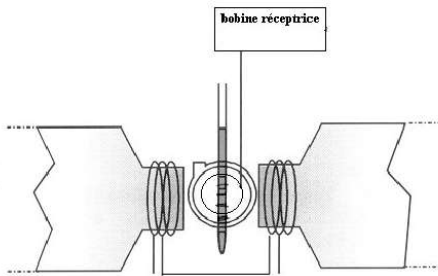
$$\left\{ \begin{array}{l} \omega_0 \text{ pulsation en rad s}^{-1} \\ \gamma \text{ le rapport gyromagnétique du noyau, en J Hz}^{-1} \\ \vec{B}_0 \text{ le champ magnétique auquel est soumis le noyau, en T} \end{array} \right.$$

Comme $\omega_0 = 2\pi v_0$, alors :

$$v_0 = \frac{\gamma \|\vec{B}_0\|}{2\pi}$$

On constate que la fréquence v_0 est directement proportionnelle au champ magnétique, plus le champ magnétique est élevé plus la fréquence est élevée.

2.2 Excitation



L'échantillon, au centre de la figure, est entouré par une bobine émettrice. L'ensemble est placé au centre magnétique de l'aimant.

FIG. 2.3 –

L'impulsion HF est envoyée par l'intermédiaire de la sonde à travers une bobine. L'échantillon est au centre de cette bobine (voir fig.2.2).

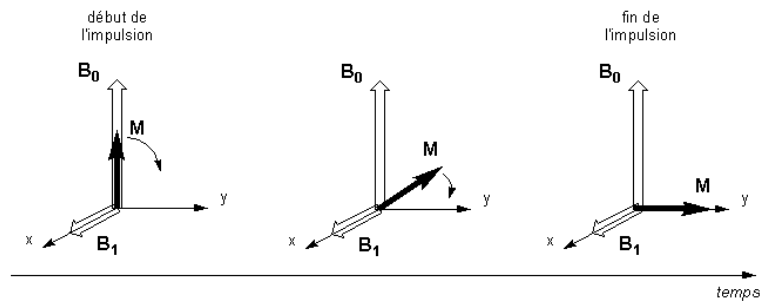


FIG. 2.4 – *Basculement du proton lors de la phase d'excitation.*

L'application d'une impulsion courte, quelques microsecondes, à la fréquence de résonance du proton, dans une bobine crée un champ électromagnétique \vec{B}_1 qui perturbe l'aimantation résultante \vec{M}_0 .

On a ce basculement selon un angle qui est généralement compris entre 0° et 90° . Il est proportionnel à la quantité d'énergie transmise par la bobine, c'est à dire à la durée et à l'amplitude de cette impulsion.

Après l'impulsion, le proton bascule d'un angle θ , va se mettre à revenir vers sa position initiale. C'est le phénomène de relaxation que l'on détaille plus loin. Généralement le basculement du proton se fait à 90° , car c'est à cet angle que l'amplitude du signal rendu est maximal, mais aussi à des angles inférieurs à 90° . On donne une impulsion moins longue aux protons dans le cas d'une solution à concentration importante et aussi dans les cas de répétition d'excitation.

A l'arrêt de l'excitation l'aimantation résultante n'est plus dans la direction de \vec{B}_0 mais à un angle θ à celui-ci. On a effectivement créé une composante transversale qui n'existait pas auparavant \vec{B}_1 .

2.3 Réception

Lors de la période de réception, c'est à dire, à la fin de l'excitation le proton aimanté revient à sa position d'équilibre en décrivant un mouvement complexe, une spirale (fig. 1.1), ce phénomène est la relaxation. Elle se décompose en une composante longitudinale, qui va croissant vers sa position d'équilibre \vec{M}_0 et une composante transversale qui va décroissante vers sa valeur d'équilibre, c'est à dire, 0 (le proton retourne à sa position de départ).

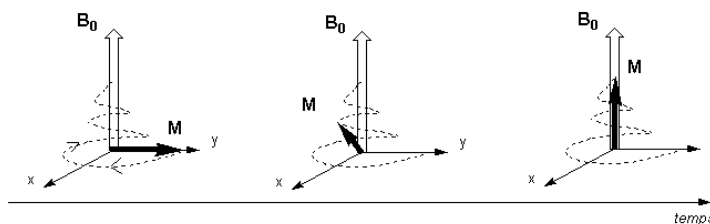


FIG. 2.5 – Relaxation : retour du proton à sa position initiale.

C'est cette composante transversale de l'aimantation M_{xy} qui, en tournant à la vitesse ω_0 , devant la bobine qui a servi à l'excitation et qui sert maintenant à la réception, va envoyer dans cette bobine un signal sinusoïdal amorti à la fréquence ω_0 : c'est le signal RMN.

C'est ce signal détecté par la bobine qui permet de connaître la présence des atomes et ainsi de déterminer la structure moléculaire. Ce signal peut se présenter de deux manières différentes. Si l'échantillon a une structure simple (exemple : H_2O), le signal est constitué d'une seule sinusoïde amortie (fig. 2.6).

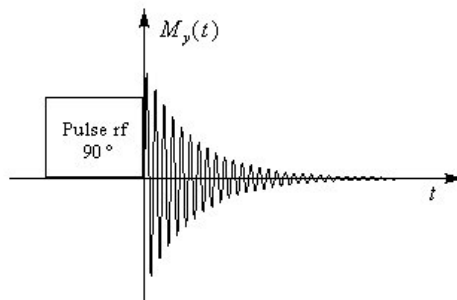


FIG. 2.6 – *Sinusoïde amortie unique : excitation d'une seule espèce chimique.*

Tandis qu'un échantillon de structure plus complexe nous donne une superposition de plusieurs sinusoïdes amorties de fréquences légèrement variées aboutissant à un signal RMN plus complexe (fig. 2.7).

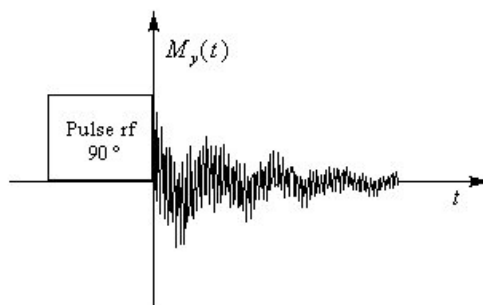


FIG. 2.7 – *Sinusoïde amortie complexe : excitation de plusieurs espèces chimiques.*

Ce signal, après conversion en signal numérique, sera par la suite traité pour donner un spectre de raies, obtenues par l'ordinateur, qui contrôle le spectromètre.

Après avoir procédé à cette transformation, qui consiste à passer d'un signal temporel F.I.D. (*free induction decay* qui veut dire "d'induction libre", c'est à dire, en fonction du temps) à un signal fréquentiel (en fonction de la fréquence). Ce signal fréquentiel peut être présenté en Hz ou en ppm (particule par millier). Le ppm est fonction de la valeur du champ (exemple : 400 MHz \rightarrow 1 ppm = 400 Hz). Ce qui nous permet de travailler avec des nombres beaucoup plus petits et donc plus faciles à gérer.

Une fois le spectre RMN obtenu, il faut savoir l'interpréter pour pouvoir déterminer la structure moléculaire (c'est le rôle des chimistes, biologistes, physiciens). Pour cela on s'appuie sur les données obtenues, qui sont les raies du spectre, placées à des valeurs ppm bien précises, qui correspondent au déplacement chimique. Ce déplacement chimique dépend de la place que prend le noyau dans la molécule et donc des liaisons entre les atomes. D'où chaque atome a un déplacement chimique propre à son environnement.

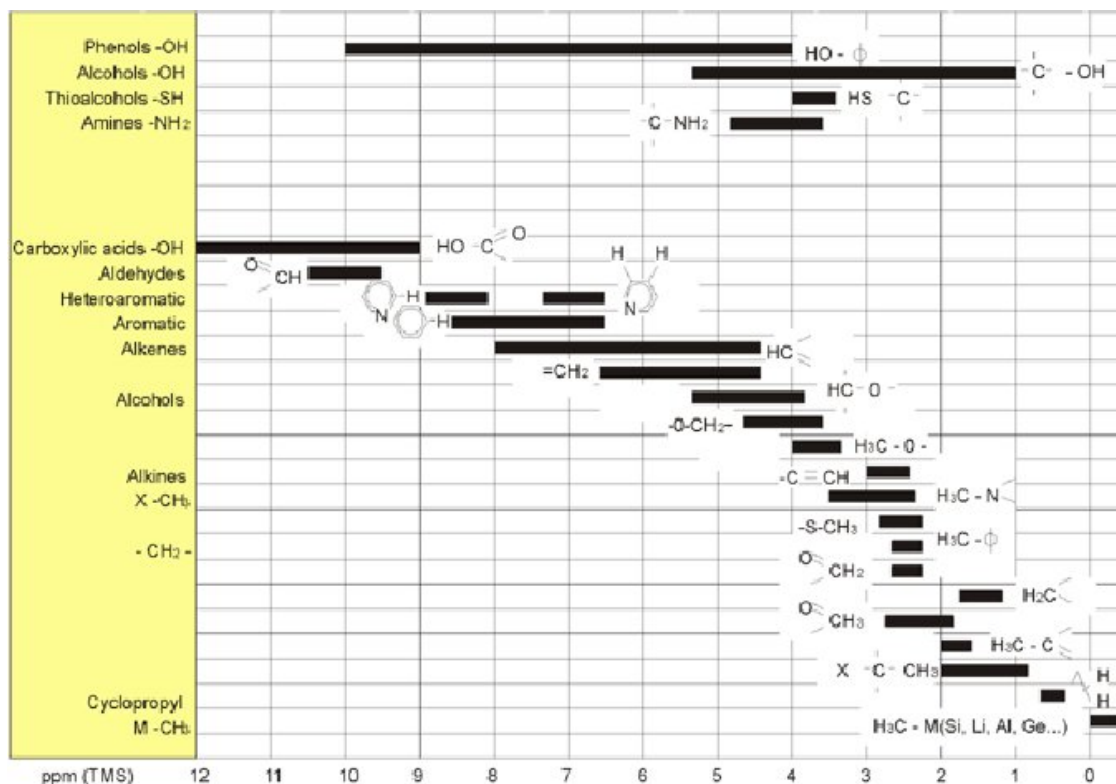


FIG. 2.8 – ^1H Chemical Shifts in Organic Compounds".

Il existe un tableau de déplacement chimique qui nous permet de déterminer dans le spectre à quoi correspond chaque raie.

Après avoir repéré à quoi correspond chaque raie, on s'attache maintenant aux voisins des atomes. On considère que l'atome n'a aucun voisin lorsqu'on obtient une raie simple. Lorsqu'on obtient des raies doubles cela signifie qu'il a un voisin, lorsqu'on obtient des raies triples l'atome a deux voisins.

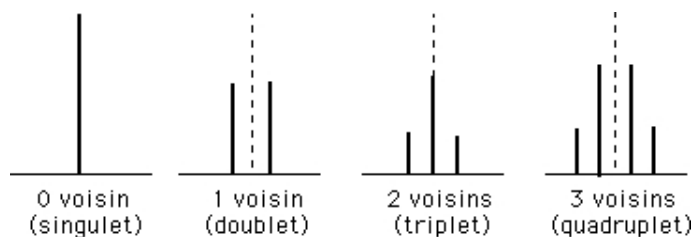


FIG. 2.9 – *Interprétation de différentes raies possibles.*

Partie 3

Réalisation expérimentale sur un
échantillon C_8H_{10} (éthyle benzène)

Le 18 Décembre 2008 nous, élèves de 1^{re} S Maÿlis BIGOT, Karina PADULA, Elodie RENK, nous sommes rendues à l'Université Nova de Lisboa afin de mettre en pratique toutes les théories que nous avons énoncées dans les parties une et deux précédentes et aussi pour voir de près un spectromètre RMN de 400 MHz.

Nous avons réalisé une expérience sur un échantillon de l'éthyle benzène, dont la structure est connue, de formule C_8H_{10} .

On consacra cette partie à expliquer ce que nous avons réalisé.

Dans un premier temps, nous avons pris connaissance des différentes parties de l'appareil. Ensuite nous y avons introduit notre échantillon pour réaliser une analyse dans le but de traiter les signaux enregistrés et d'en faire leur interprétation (spectre RMN).

3.1 Réalisation de l'analyse avec un appareil haute résolution

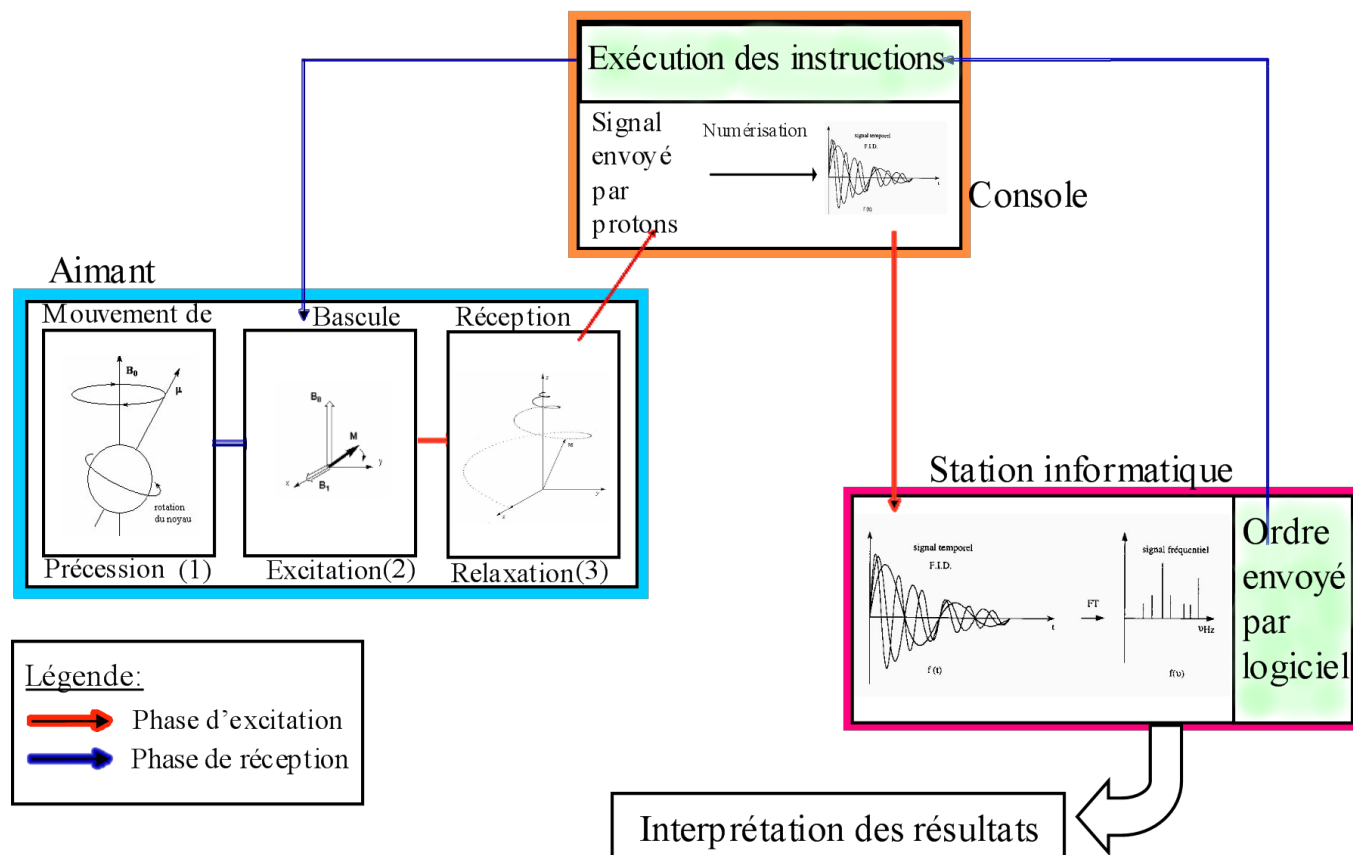


FIG. 3.1 – Synotique de l'appareil

Il existe des échantillons de référence ou « étalon », préparés avec minutie, certifiés, scellés pour le calibrage et le test des appareils. L'utilisateur les utilise régulièrement pour certifier

le bon fonctionnement de l'appareil. Il compare les résultats obtenus avec les spécifications données par le fabricant de l'appareil. C'est l'un de ces échantillons que nous avons étudié, plus précisément l'éthyle benzène de formule C_8H_{10} avec une concentration de 0.1% d'éthyle benzène. Dans notre cas l'objectif n'était pas de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil mais faire un usage expérimental réel pour la détermination de la structure moléculaire. Connaissant sa structure, nous avons réalisé un spectre proton, c'est-à-dire en 1H . L'atome d'hydrogène d'isotope 1H étant très abondant naturellement il est relativement facile d'obtenir un signal RMN important.

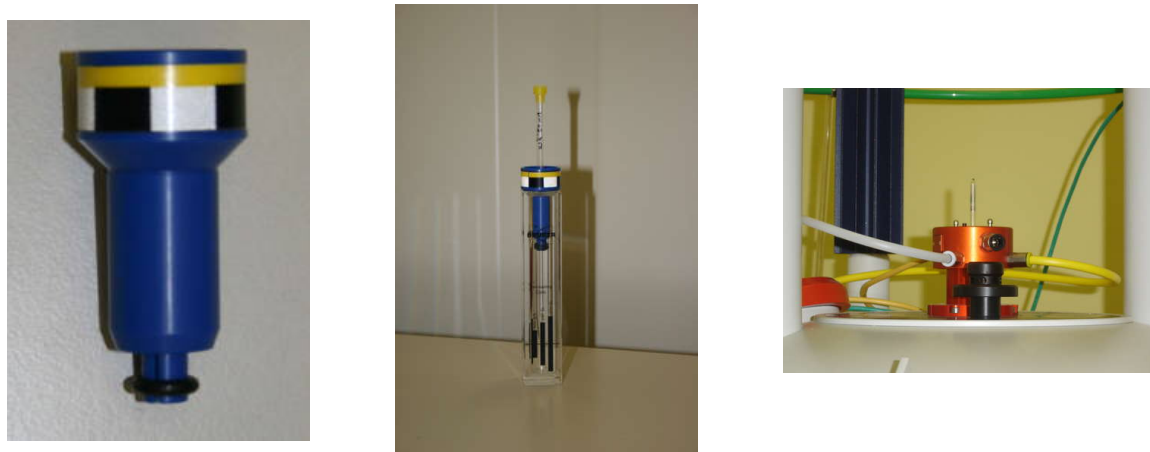


FIG. 3.2 – Les trois étapes avant l'entrée de l'échantillon dans l'aimant, de gauche à droite : le spinner, la jauge de profondeur puis l'échantillon dans la cheminée centrale.

Pour commencer notre expérience, nous avons placé notre échantillon dans un *spinner* (turbine), (fig. 3.2) qu'on place dans une jauge de profondeur (fig. 3.2) pour bien positionner notre échantillon dans la sonde qui va le recevoir. De cette manière celui-ci se trouvera au centre du champ magnétique (centre magnétique). Il est indispensable que l'échantillon soit soumis à un champ homogène car, sinon, tous les spins ne s'orienteraient pas strictement dans la même direction et le spectre RMN serait inutilisable.

Une fois assurées de la bonne position de l'échantillon, nous pouvons l'introduire dans l'aimant du spectromètre en le posant dans la cheminée centrale où il descendra sur un coussin d'air (fig. 3.2) (la fonction est appelée *lift* (ascenseur)).

Après avoir introduit l'échantillon, quelques réglages sont nécessaires avant de pouvoir démarrer l'analyse. Tout d'abord il faut procéder à la mise en route de la fonction régulation du champ magnétique, cette fonction est appelée *lock* (verrouillage) du champ. Les commandes se passent à partir de la station informatique appelée *work station*. Pour cela l'appareil excite les protons d'hydrogènes d'isotope du 2H appelés deutérium. En effet chaque échantillon doit être dilué dans un solvant contenant des 2H à la place des 1H . Dans notre échantillon, le solvant est du chloroforme de formule $CDCl_3$. L'appareil excite en permanence les deutériums et mesure leur fréquence de résonance, de laquelle il en déduit la valeur du champ et appliquer une correction s'il le faut. Cette fonction est la régulation, comme on l'a déjà énoncé plus haut.

Après la stabilisation du champ, on procède au réglage de son homogénéité. Cette fonction a pour but de corriger ce champ, pour que tout le volume de l'échantillon soit appliqué à ce dernier. C'est fait par des petites bobines, placées dans l'aimant, et dans lesquelles on introduit un courant. Une routine spéciale est prévue sur l'appareil pour faire ce réglage automatiquement.

L'échantillon est maintenant dans les conditions optimales pour lancer l'analyse. Avant cela, il faut définir, par le programme qui contrôle l'appareil, les paramètres appelés paramètres d'acquisition. Notamment dans notre cas, on choisira les paramètres qui correspondent à une expérience s'agissant d'exciter le proton ^1H . Les paramètres seront interprétés et transformés en instructions pour la console. La console contient également un ordinateur central qui dialogue directement avec la station PC. Les instructions sont donc données au SGU/2 et à la carte référence pour que la fréquence d'excitation soit bien de 400 MHz qui correspond à la fréquence de Lamor ^1H sur notre appareil.

La durée de l'impulsion est déjà connue de l'appareil pour exciter à un angle de 90° . On a donc démarré l'acquisition par une instruction qui s'appelle *zg*. Cette instruction s'assure que la mémoire ne contienne plus de donnée et lance l'acquisition.

Lors des premières excitations, les résultats ne seront pas enregistrés, mais elles permettent de nous assurer que tous les protons ^1H sont bien en direction de l'axe \vec{B}_0 . Nous avons envoyé une série d'impulsions plus courtes que pour un angle de 90° , pour raccourcir le temps de relaxation des protons et permettre une accumulation du signal RMN reçu. Très souvent une excitation ne suffit pas pour avoir un signal interprétable, il faut répéter plusieurs fois et additionner les signaux reçus de l'échantillon. Ces impulsions nous permettront d'obtenir une addition de signaux temporels d'une durée de quelques secondes.

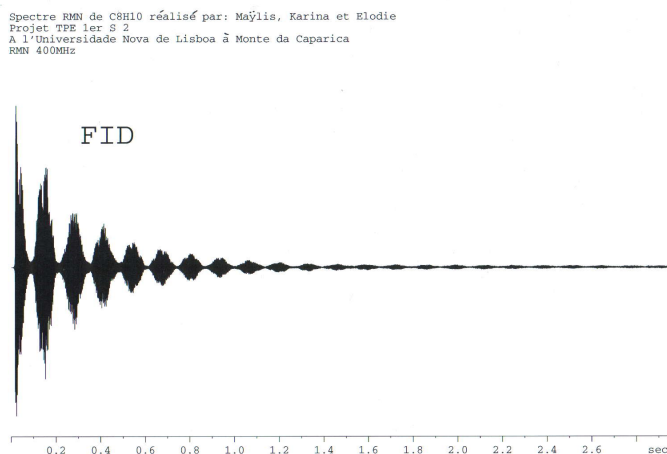


FIG. 3.3 – *Signal RMN des protons ^1H de la la molécule d'éthyle benzène .*

Le signal RMN est réceptionné par la sonde, puis envoyé à un boîtier d'amplification (pré-amplificateur) qui lui le transmet au récepteur RXAD et finalement le signal est stocké dans la mémoire de la DRU. Une commande du PC ira lire la mémoire de la DRU, en fin de séquence, pour finalement enregistrer les données sur le disque dur. Ce signal est appelé F.I.D.

C'est au niveau de la carte RXAD que le signal analogique sera converti en numérique et envoyé par l'intermédiaire de la carte DRU à la station informatique.

Cette dernière possède un logiciel capable de traiter le signal numérique (FID) reçu, comme par exemple zoomer une partie du signal RMN et visualiser les points numériques du signal.

Ce logiciel nous permet aussi de transformer le signal RMN en un spectre RMN, lequel devient alors interprétable pour les chimistes, biologistes, physiciens.

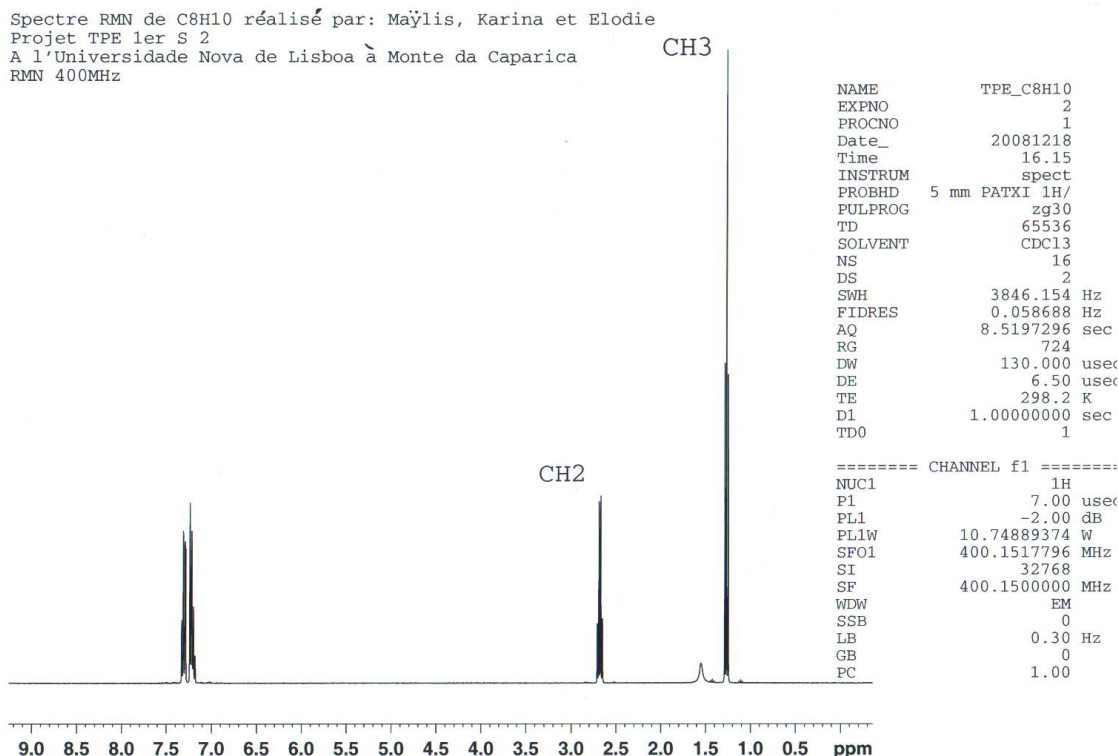


FIG. 3.4 – Spectre RMN des protons ^1H de la molécule d'éthyle benzène .

3.2 Interprétation du résultat

À partir du spectre RMN, nous pouvons faire des manipulations avec le logiciel pour aider l'interprétation du résultat obtenu. Comme nous l'avons précisé dans la partie 2.3, page 15, il existe une fonction qui permet de convertir l'échelle en ordonnée de Hz en ppm (partie par millier), qui dans notre cas est $400\text{ Hz}=1\text{ ppm}$. Les chimistes travaillent plus tôt en ppm qu'en Hz. Le spectre RMN réalisé, il ne reste plus qu'à l'analyser pour déterminer la structure moléculaire de l'échantillon étudié. En observant ce spectre, la première chose qu'on remarque, ce sont les trois pics différents. Pour mieux les observer, on a fait un grossissement des trois raies.

Spectre RMN de C₈H₁₀ réalisé par: Majlis, Karina et Elodie
Projet TPE 1er S 2
A l'Universidade Nova de Lisboa à Monte da Caparica
RMN 400MHz

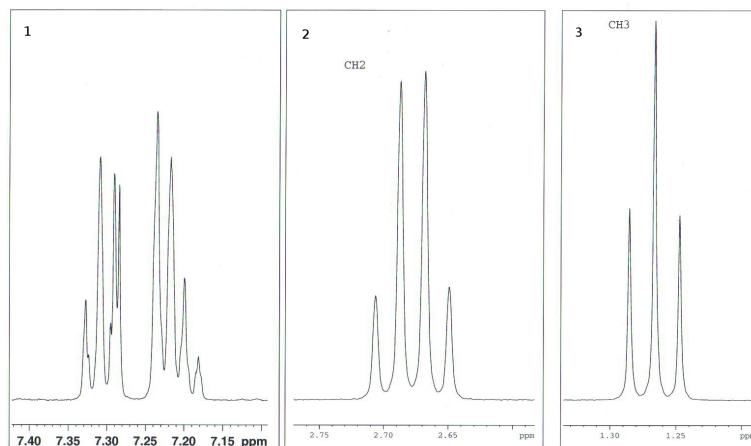


FIG. 3.5 – Zoom des trois raies du spectre RMN.

La raie 1, en partant de la gauche, à la différence des deux autres, est une raie relativement compliquée, elle est la résultante des 5 CH de notre molécule. Caractérisé par une structure complexe, la raie résultante s'avère plus complexe que les autres et donc se repère plus rapidement.

La raie 2, déjà plus simple présente quatre pics, dont deux grands et deux plus petits : c'est un quadruplet. La multiplicité des raies s'expliquent par les couplages qu'il y a entre les atomes de la molécule. Un quadruplet sur un spectre ¹H veut dire que les protons correspondant sont couplés à des « voisins ». Pour un quadruplet il existe toujours trois « voisins ».

La raie 3, tout comme la raie 2, est une raie plus simple qui a trois pics, dont un grand et deux plus petits : c'est un triplet. Cette partie de l'élément chimique a donc que deux « voisins ». Nous sommes donc en présence de CH₂ couplés à des CH₃. Le reste étant les 5 CH qui ne sont pas couplés directement puisque deux carbones les séparent. Donc ils n'ont pas d'effet sur les CH₂ et les CH₃.

On sait que l'éthyle benzène est composé de huit carbones. L'atome de carbone possède quatre liaisons covalentes. Nous n'avons pas réalisés d'excitation sur les carbones car ceci demandait plus de temps et plus de connaissance de l'appareil. L'hydrogène étant très abondant est assez facile et rapide à observer. Il est important de préciser que l'abondance naturelle est le pourcentage en nombre d'atomes de chacun des isotopes trouvés dans la nature.

Après avoir exploité chacune des raies, on procède à une identification. Nous savons que l'éthyle benzène est de formule C₈H₁₀ et que la deuxième raie indique la présence de trois « voisins », qui sont forcément les hydrogènes. Comme on sait que les hydrogènes entourent le carbone, alors notre structure comporte un carbone relié à trois hydrogènes. On le définit comme du CH₃.

Comme remarqué précédemment, la raie 3 annonce la présence de deux « voisins », qui sont des hydrogènes, d'où nous concluons qu'un carbone est entouré de deux hydrogènes. On

le nomme CH_3 .

D'après le tableau de déplacement chimique (fig 2.8), en situant les raies obtenues, nous confirmons que la raie comprise entre une fréquence de 1.24 et 1.34 ppm correspond à une structure CH_3 voisine d'un carbone relié à deux atomes X, groupe d'atomes lui aussi « voisins » à un autre groupe d'atomes.

Par identification à notre analyse de départ, nous pouvons donc interpréter que le CH_3 et le CH_2 sont liés par une liaison covalente au niveau des deux carbones. Nous interpréterons, maintenant, la raie 1 du déplacement chimique 7.17 et 7.34 ppm, qui sur le tableau de déplacement chimique correspond à une structure complexe en forme d'hexagone. Nous savons également qu'il nous reste à identifier la position des six carbones et des cinq hydrogènes. Par identification, les six carbones sont liés entre eux et entourés chacun d'un hydrogène. D'après la position de la raie 2 dans le tableau, nous savons que notre hexagone d'atomes est lié lui aussi au carbone du CH_2 . Nous avons donc, à partir de toutes ces informations notre structure moléculaire, représentée par le schéma ci-dessous :

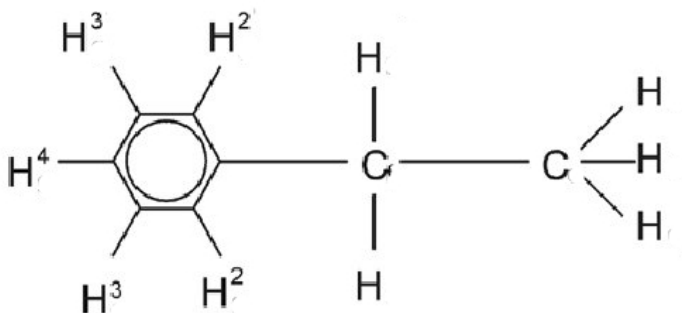


FIG. 3.6 – La molécule d'éthyle benzène de formule C_8H_{10} .

Conclusion

Malgré une expérience qui n'a pas vraiment servi à déterminer la structure moléculaire de l'éthyle benzène, mais plutôt à la vérifier, dans ce travail, on a expliqué comment le faire, comment le spectromètre RMN arrive à détecter les différents atomes d'une molécule.

Pour faire une analyse d'un échantillon d'une structure non connue, il faut parfois six mois de manipulations RMN avec des séquences plus complexes pour avoir plus d'informations (ex. couplage homonucléaire, hétéronucléaire, etc). Nous n'avons ni les compétences ni le temps pour faire un réel travail de recherche, cependant on a bien compris comment les chercheurs s'y prennent.

Dans ce sujet on peut constater une étroite combinaison de toute la science physique, magnétisme, haute fréquence, numérique, informatique, chimie, etc.

En effet c'est un phénomène physique, qui utilise aussi des fonctions mathématiques complexes.

Une autre possibilité d'étude de cette technique, à travers la biochimie, discipline de la biologie, permet l'utilisation de ce principe, dans le domaine de l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique), à la médecine. Une telle relation prouve bien que ces différentes sciences sont toutes étroitement liées.

Bibliographie

- Encyclopédie *Universalis*, article Résonance Magnétique
- Document fourni par l'entreprise « *Introductory theory and terminology* »
- <http://www.iut-lannion.fr/LEMEN/MPDOC/CHIMIE/RMN/rrmn111.htm>
- <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=8043>
- http://www.med.univ-rennes1.fr/wkf/stock/RENNES20070215020859ambarnarcours_rm_n_amb_protEgE.pdf
- http://images.google.com/imgres?imgurl=http://www.afppesudest.net/images/resonance.jpg&imgrefurl=http://www.afppesudest.net/irm_chp3.htm&usg=__w4rtMvB1xXJm3ch3gb5XhhX&h=415&w=533&sz=21&hl=fr&start=3&um=1&tbnid=NZDxGxS4rZ58rM:&tbnh=103&tbnw=132&prev=/images%3Fq%3Dfrequence%2Bde%2Blarmor%26um%3D1%26hl%3Dfr%26client%3Dsafari%26rls%3Dfr%26sa%3DN
- <http://www.e-mri.org/fr/rmn/precession.html>
- <http://www.ipbs.fr>
- <http://www.bruker.biospin.com/rmn>
- <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/cs.html>
- <http://www.clinique-radiologique.com>
- <http://spectrometrie.univ-fcomte.fr/rmn.htm>
- http://pagesperso-orange.fr/patrick.kohl/spectro_oem/spectro_oem_9.htm
- http://culturesciences.chimie.ens.fr/IRM_RMN_Demirdjian_sequence.png
- <http://www.e-mri.org/fr/rmn/precession.html>