

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)

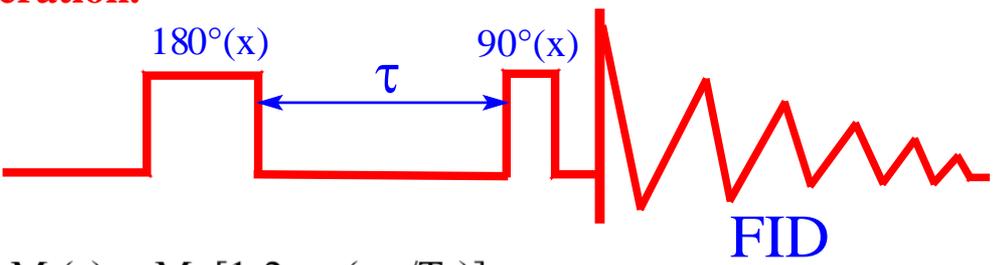
Elle régit la répartition des spins dans les différents états d'énergie selon une distribution de Boltzmann, lorsque \vec{B}_0 seul est appliqué. Le temps pendant lequel le système évolue pour atteindre son état d'équilibre est appelé **temps de relaxation spin-réseau, noté T_1 ($R_1 = 1/T_1$)**.

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: τ_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 τ_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 H_2O : $M = 10000 \text{ g.mol}^{-1} \Rightarrow \tau_c \text{ long} \approx 10 \text{ ns}$).

2) Mesure de T_1 : l'expérience d'inversion-récupération.

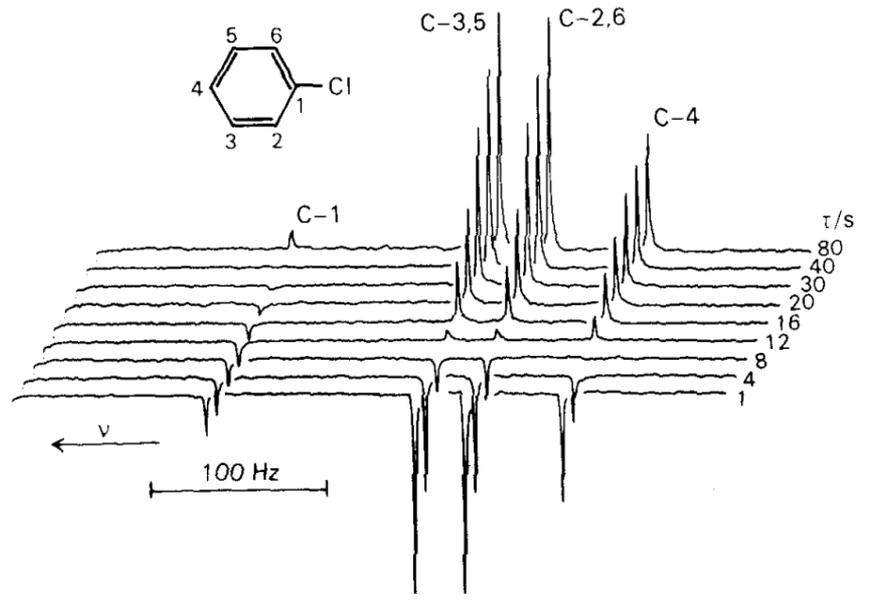
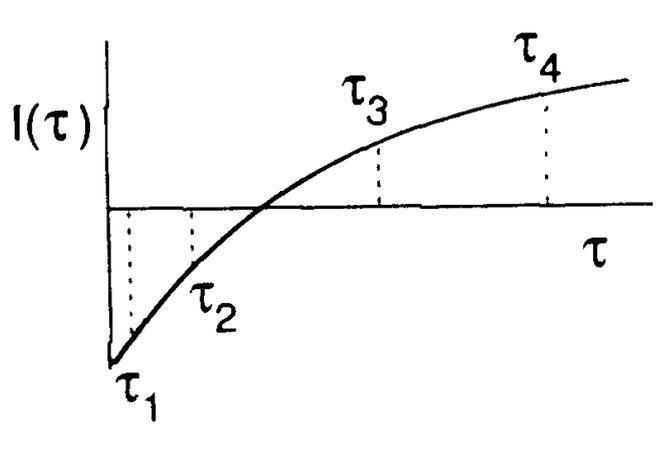
La relaxation spin-réseau est quantifiée au moyen de la mesure de T_1 .



L'aimantation longitudinale \vec{M}_z dépend de τ 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_1 peut être déterminé en traçant $\ln[I(\infty) - I(\tau)] = f(\tau)$ où $I(\infty)$ correspond à une intensité totalement relaxée telle que $\tau \gg T_1$.



3) Relaxation transversale ou relaxation spin-spin (R_2)

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_2 est caractérisée par un **temps de relaxation spin-spin T_2** ($R_2 = 1/T_2$).

R_2 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 τ_c .

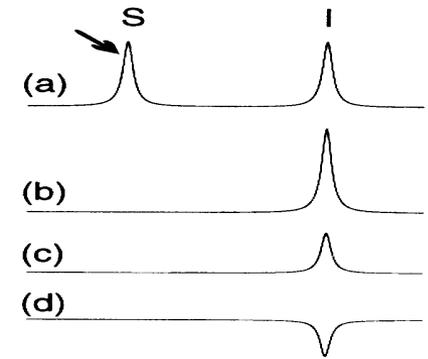
4) Le couplage dipolaire ou nOe

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 ^1H présente deux singulets à δ_I et δ_S . Si on sature les spins S ($n^{1/2} = n^{-1/2}$), en appliquant un champ radiofréquence oscillant à la fréquence ν_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 (τ_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 τ_c selon:

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

5) Exemples d'application

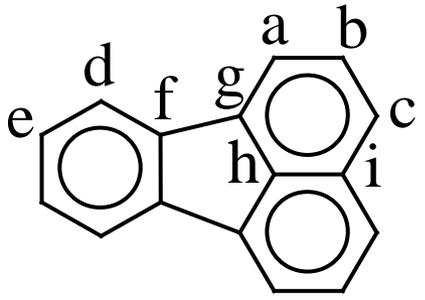
Les applications des propriétés de relaxation couvrent deux domaines: **structure et dynamique**.

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}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 CH_2 de la même molécule. Les Cq du fluoranthène relaxent 5 à 8 fois plus lentement que les CH.

^{13}C	T1 (s)	nOe (η)
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 (η) 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.

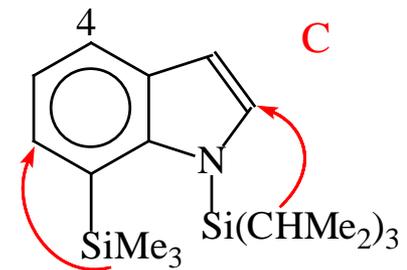
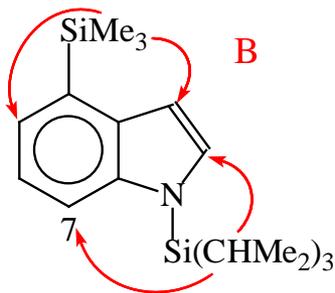
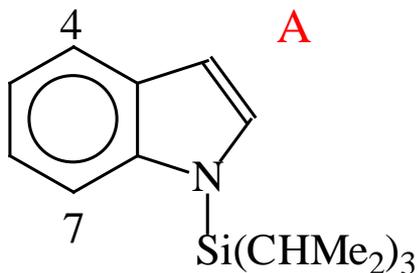
Ex.2) Détermination de structure à partir de nOe

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 ^1H 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.

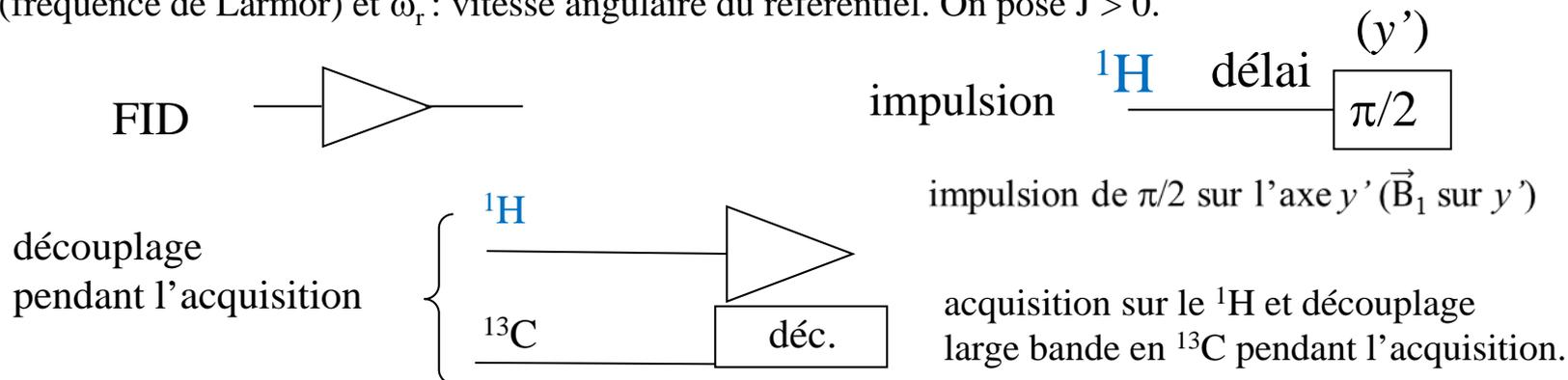
L'isomère B, avec la substitution en position 4, est seul compatible avec ces observations de nOe.



➤ Des séquences 1D pour détecter « X »

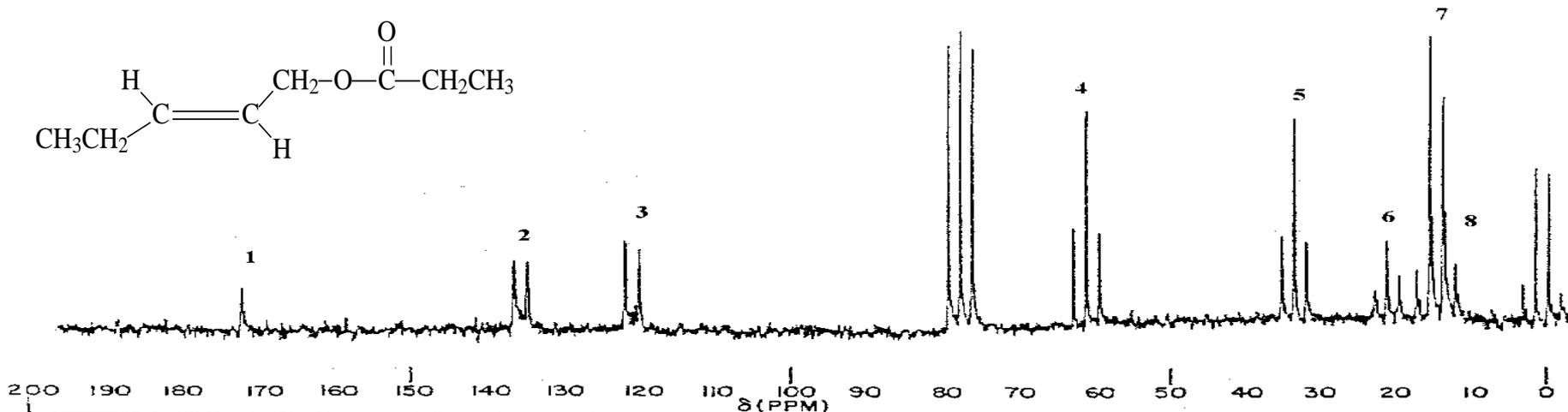
1) Convention, symboles et règles

Par convention : $\vec{\Omega} = -\gamma \vec{B}_{\text{eff}} = \vec{\omega}_0 - \vec{\omega}_r$ d'où $\Omega = \omega_0 - \omega_r$ et $\Omega < 0$. ω_0 : vitesse angulaire du spin (fréquence de Larmor) et ω_r : vitesse angulaire du référentiel. On pose $J > 0$.



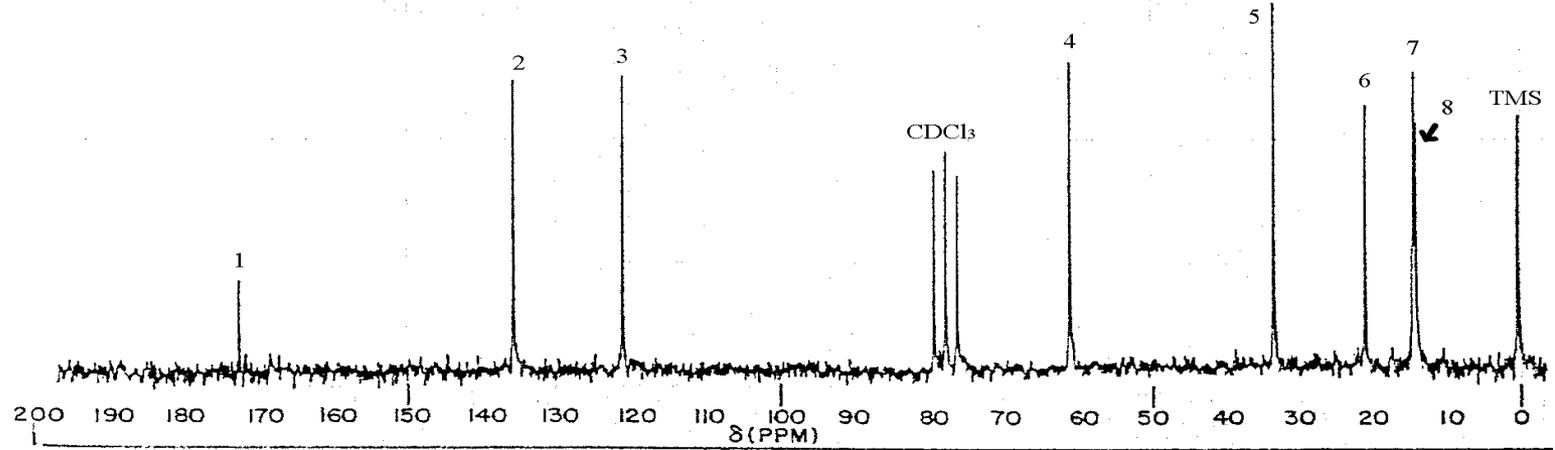
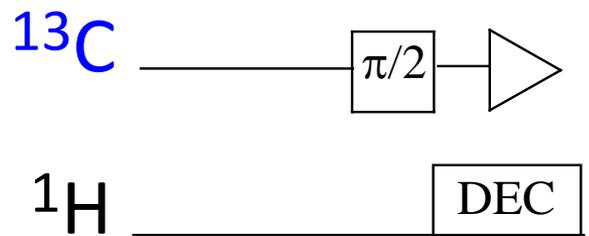
2) Détection de « X » au moyen de la séquence simple

$X = ^{13}\text{C}$. La séquence impulsionnelle simple appliquée au noyau ^{13}C (et ^{13}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.)



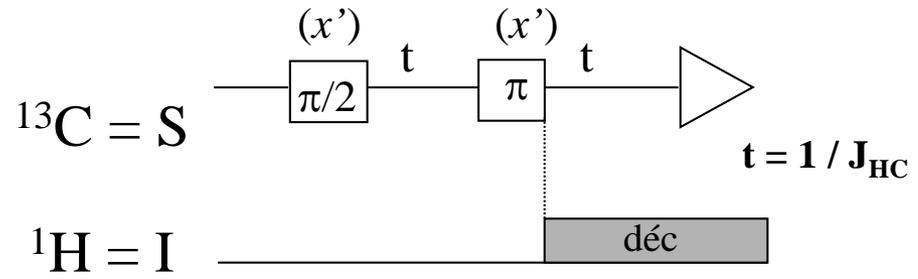
3) Détection de « X » avec découplage.

$X = {}^{13}\text{C}$ 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 CH_n ($0 < n < 4$) donne un singulet.



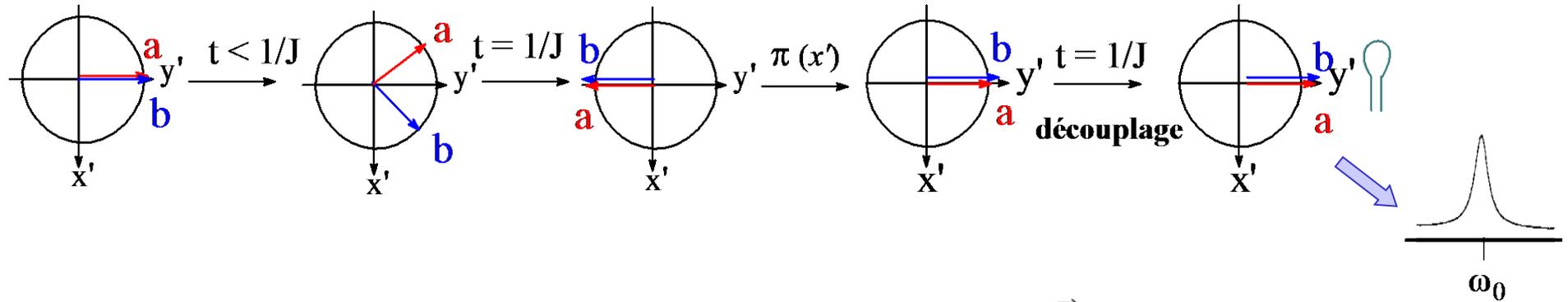
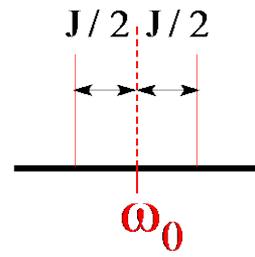
4) La séquence de J-modulation.

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° et un choix judicieux du délai t en fonction de J .



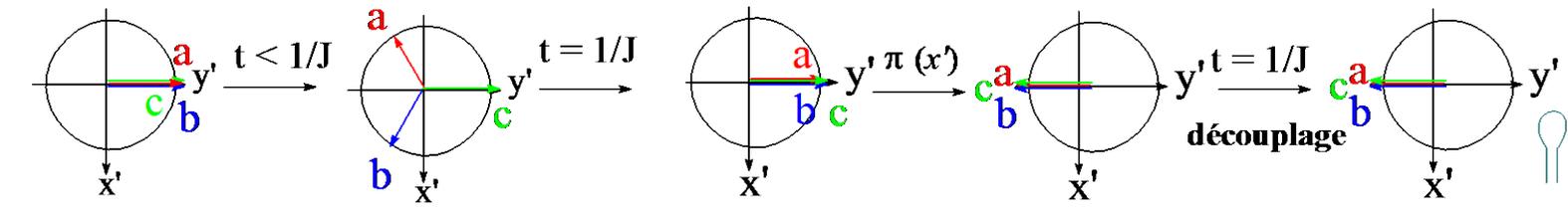
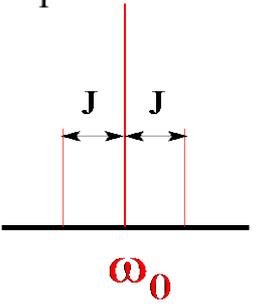
L'écho ($\pi/2 - t - \pi - t -$) induit une refocalisation des δ pour le ${}^{13}\text{C}$.
Le découplage des protons durant la seconde période t annule l'évolution des couplages hétéronucléaires.

❖ **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 $1/J_{\text{H-C}}$.

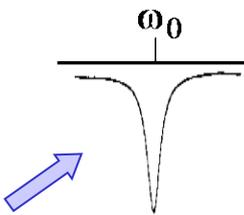


Evolution des spins pendant la J-modulation. Après l'impulsion de $\pi/2$, \vec{a} et \vec{b} sont alignés selon $+y'$. Puis, les deux vecteurs s'écartent de $2\pi(J/2)t$ par rapport à la bissectrice. Quand $t = 1/J$, \vec{a} et \vec{b} se retrouvent alignés selon $-y'$. Ce premier délai assure une refocalisation 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 δ des noyaux ^{13}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:

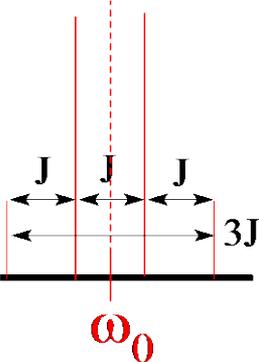
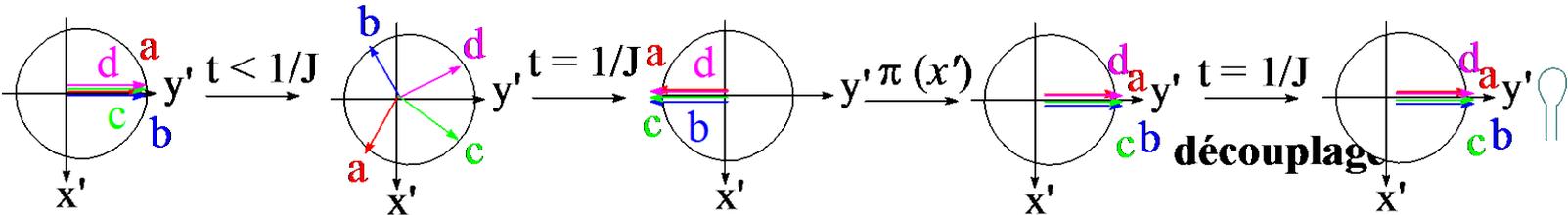


Les raies latérales du triplet étant écartées de $2J$, leurs vecteurs évolueront 2 fois \pm vite que les vecteurs du groupe C-H vu avant. Après le délai $t = 1/J$, \vec{a} et \vec{b} se retrouvent alignés selon $+y'$, après avoir effectué une rotation de $\pm 2\pi$. Le vecteur \vec{c} associé à la raie 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.

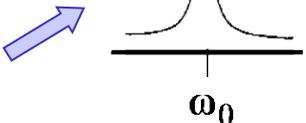


❖ **Cas du $^{13}\text{CH}_3$.** Sans découplage des protons, le signal d'un noyau $^{13}\text{CH}_3$ est un quadruplet :

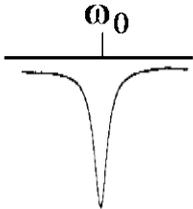
Les 4 vecteurs \vec{a} , \vec{b} , \vec{c} et \vec{d} correspondant aux raies du spectre évoluent selon:



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.



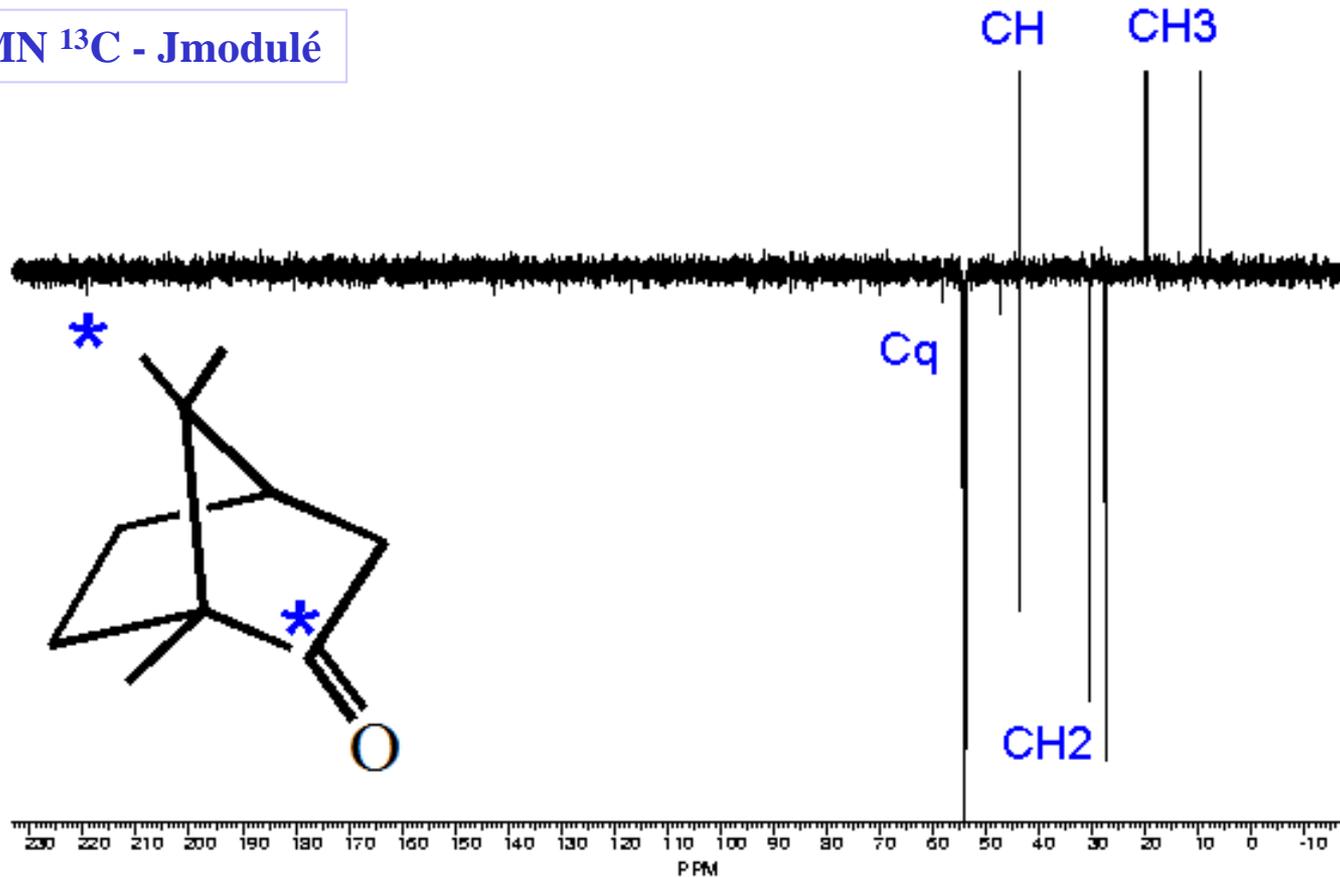
❖ **Cas du ^{13}Cq .** Ce carbone sans proton donne un singulet sur le spectre à la fréquence ω_0 . L'unique vecteur après l'impulsion de $\pi/2$ se retrouve en $+y'$. Il reste selon cette direction pendant le premier délai t . L'impulsion $\pi(x')$ l'oriente en $-y'$. En fin de séquence impulsionnelle, le vecteur est toujours selon $-y'$ et le signal détecté correspond à une raie négative.



Constantes de couplage $^1J_{\text{C-H}}$: Csp^3 : $J \approx 125$ Hz, Csp^2 : $J \approx 166$ Hz, d'où $J_{\text{moy}} \approx 140$ Hz utilisé pour la séquence de J modulation, 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}C (CH, CH_2 et 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}C - Jmodulé

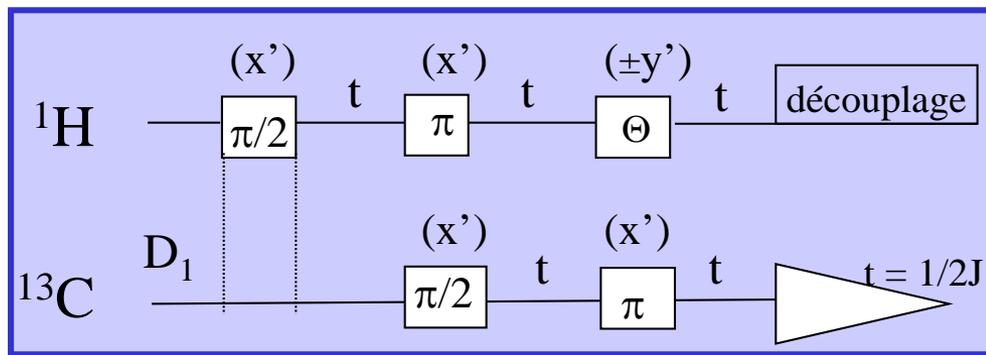


5) Séquence d'édition de spectres : DEPT.

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}C en sous-spectres contenant seulement les groupes CH, CH_2 ou CH_3 ; et cela en fonction de l'angle Θ inclus dans la séquence (application en chimie organique).

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

édition de CH_3 ($\Theta = \pi/4$) + ($\Theta = 3\pi/4$) - $(2)^{1/2} \times (\Theta = \pi/2)$

édition de CH_2 ($\Theta = \pi/4$) - ($\Theta = 3\pi/4$)

édition de CH

δ_{C} 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10

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 !

