

La **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)** est un outil d'analyse spectroscopique non destructive très puissant pour l'étude de composés en solution ou à l'état solide. La RMN permet d'étudier le **rayonnement électromagnétique** absorbé par les noyaux des atomes, d'où le terme «nucléaire». Elle sert aussi bien en **analyse quantitative** qu'en **analyse structurale**. L'analyse structurale est primordiale pour les chimistes, elle est nécessaire en synthèse organique et pour l'isolement des substances naturelles.

La structure moléculaire d'une substance organique pure est dite entièrement déterminée lorsque la nature et l'agencement de tous ses atomes (structure 2D), ainsi que leur arrangement spatial (structure 3D) sont connus. Le premier "spectre" RMN a été obtenu en **1946** par **Félix Bloch** et **Edward Purcell**. Il s'agissait d'un spectre de l'eau. Ils ont d'ailleurs obtenu le **prix Nobel de Physique** en **1953** pour cette découverte.

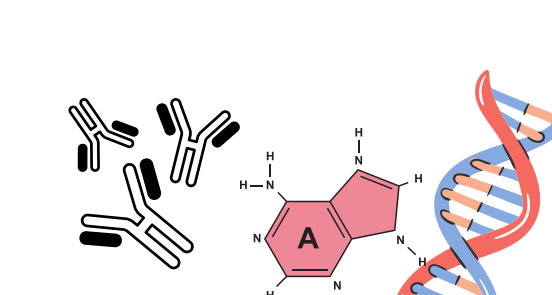
La RMN couvre de nombreux champs d'application :



Chimie organique
et inorganique



Cosmétique,
agroalimentaire



Biologie



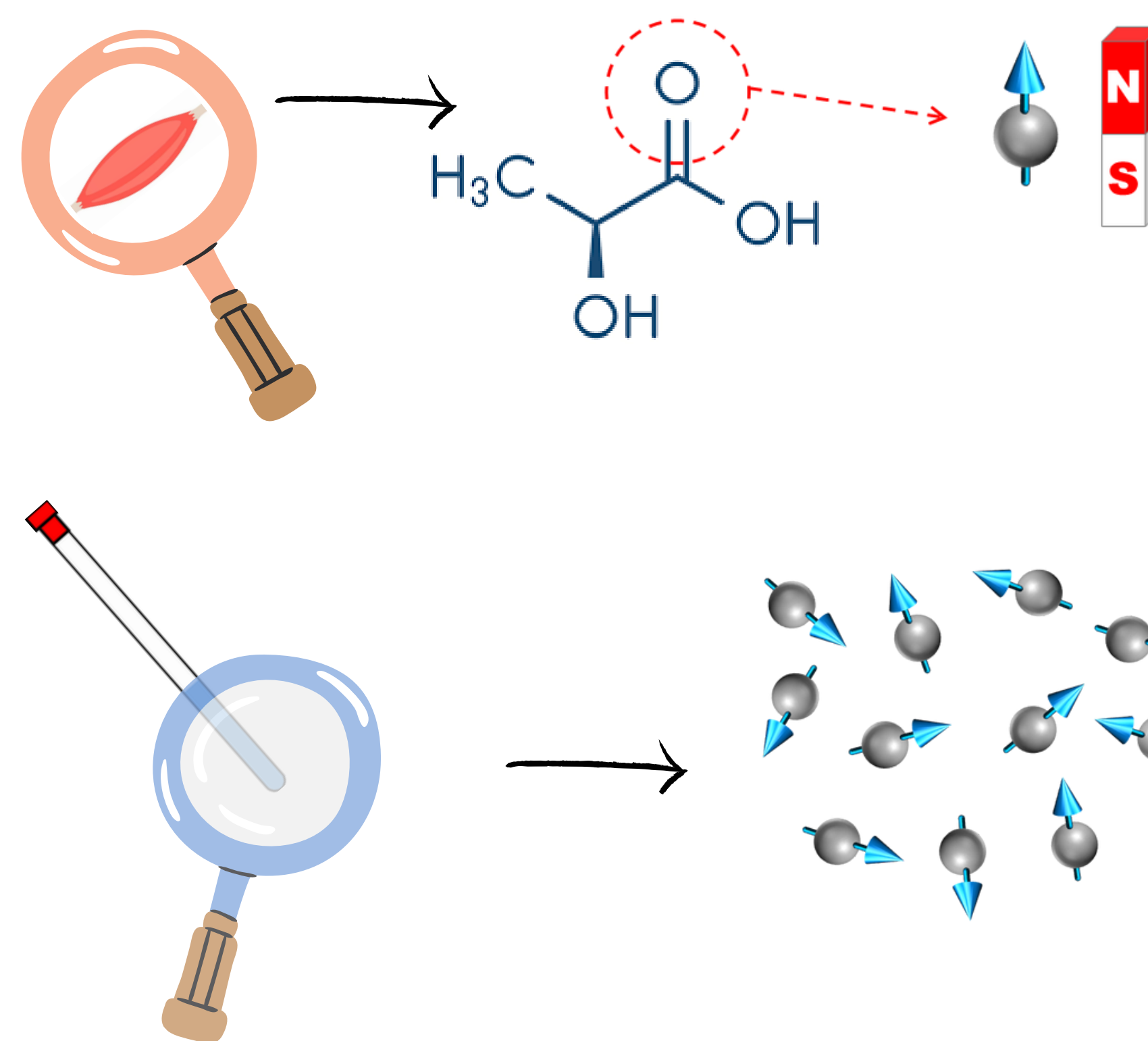
Médecine



Sciences des matériaux

ECHANTILLON LIQUIDE : CAS DE L'ACIDE LACTIQUE

De formule brut $C_3H_6O_3$, l'**acide lactique** est un composé produit naturellement par l'organisme. Lors d'un effort physique intense les cellules musculaires en manque d'oxygène produisent cette acide afin qu'il soit reconverti en **glucose** (l'une des sources d'énergie principale du corps) dans le foie.

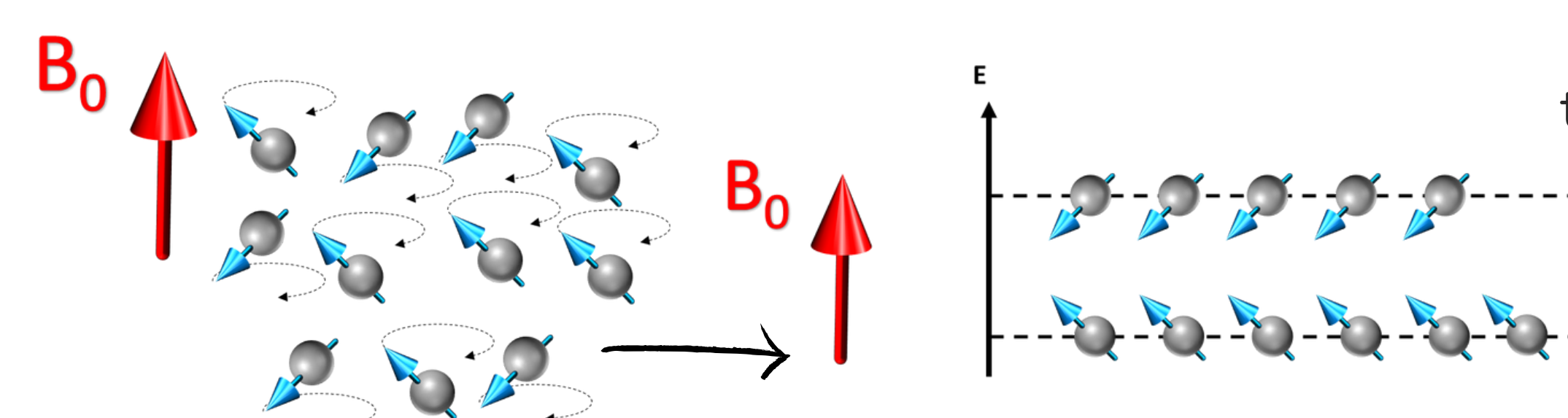


Les atomes possèdent un **spin** (caractéristique interne comme la masse ou charge électrique). Le spin confère des **propriétés magnétiques** aux atomes qui se comportent comme de petits **aimants**.

En absence de champ magnétique intense = les spins sont orientés dans toutes les directions de l'espace.

La solution à étudier est placée dans un **long tube en verre** de diamètre 5 ou 10 mm pour être introduite dans l'aimant par le haut.

DANS L'AIMANT AVEC UN CHAMP MAGNÉTIQUE B_0

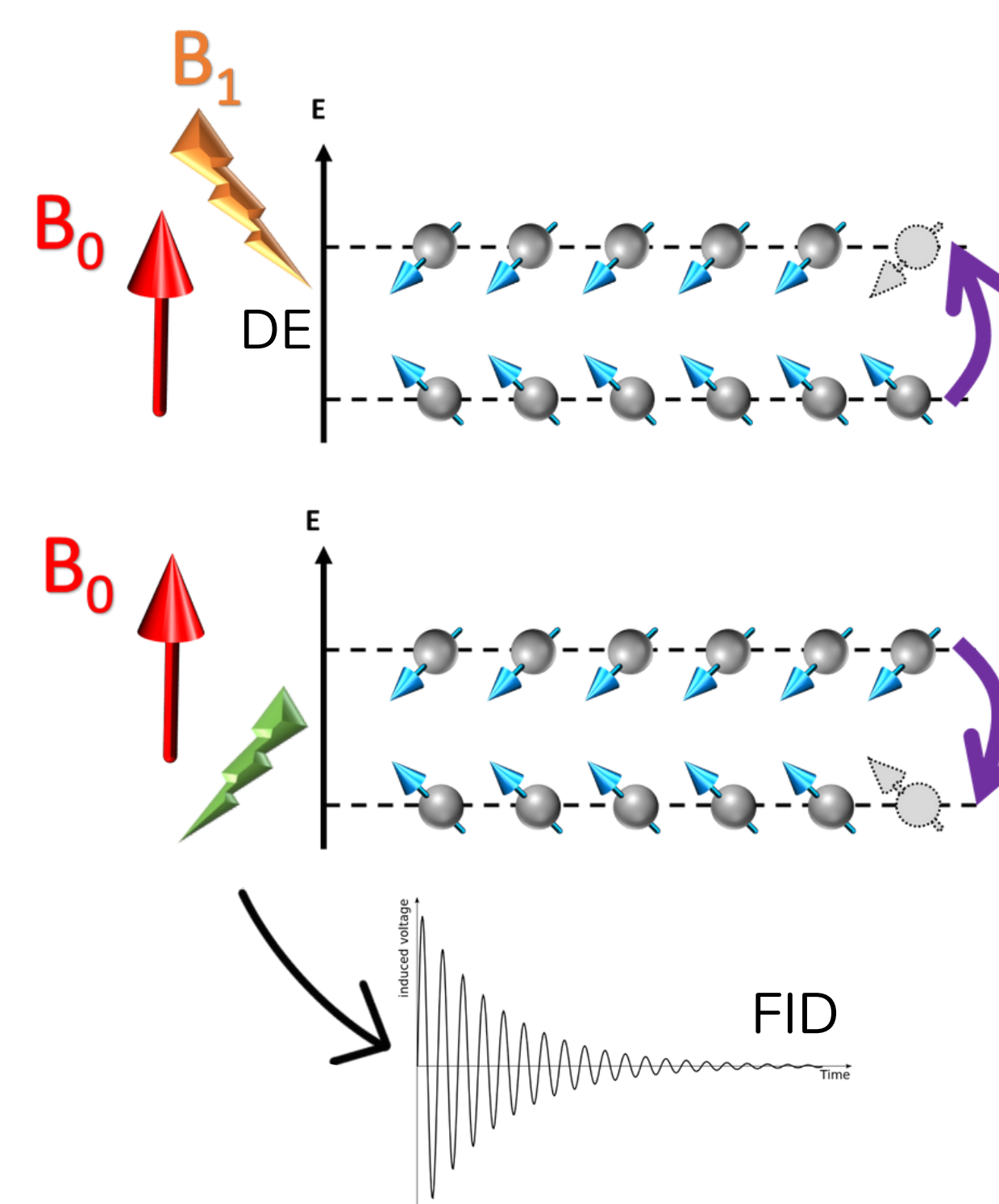


Les petits aimants (spins) tournent autour de B_0 (un peu à la manière d'une toupie). Deux **orientations** des spins possibles par rapport à B_0 : **parallèle** ou **antiparallèle**.

Au niveau énergétique : position parallèle = basse énergie et position antiparallèle = **haute énergie**

A l'équilibre, il y a un peu plus de spins en position parallèle qu'en position antiparallèle.

EXCITATION ET MESURE

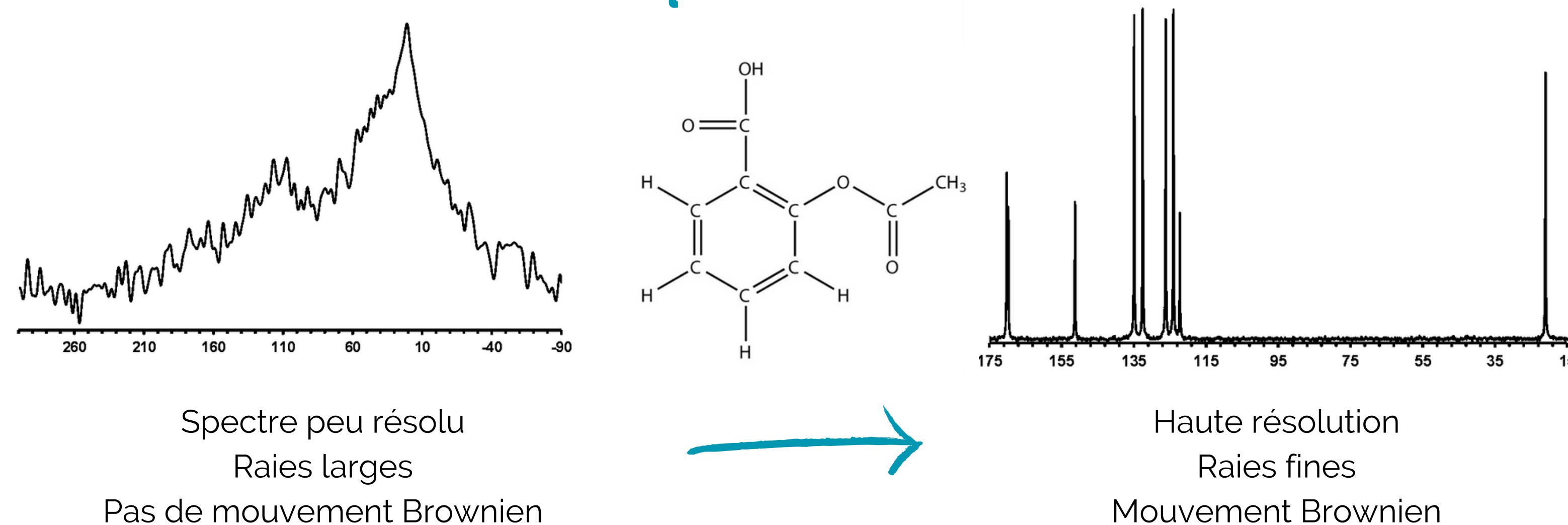


Application d'un **champ radiofréquence B_1** pendant quelques **microsecondes** --> perturbations des spins. Si l'énergie de B_1 correspond à la différence d'énergie (DE) --> il y a absorption de cette énergie et promotion de spins du niveau de basse énergie vers celui de haute énergie = **Résonance**.

Après impulsion du champ B_1 , les spins perturbés vont **revenir** à leur position d'équilibre = **relaxation**. Les spins promus sur le niveau haute énergie redescendent au niveau de basse énergie.

On mesure alors un signal temporel (nommé **FID** pour **Free Induction Decay**) qui reflète cette relaxation.

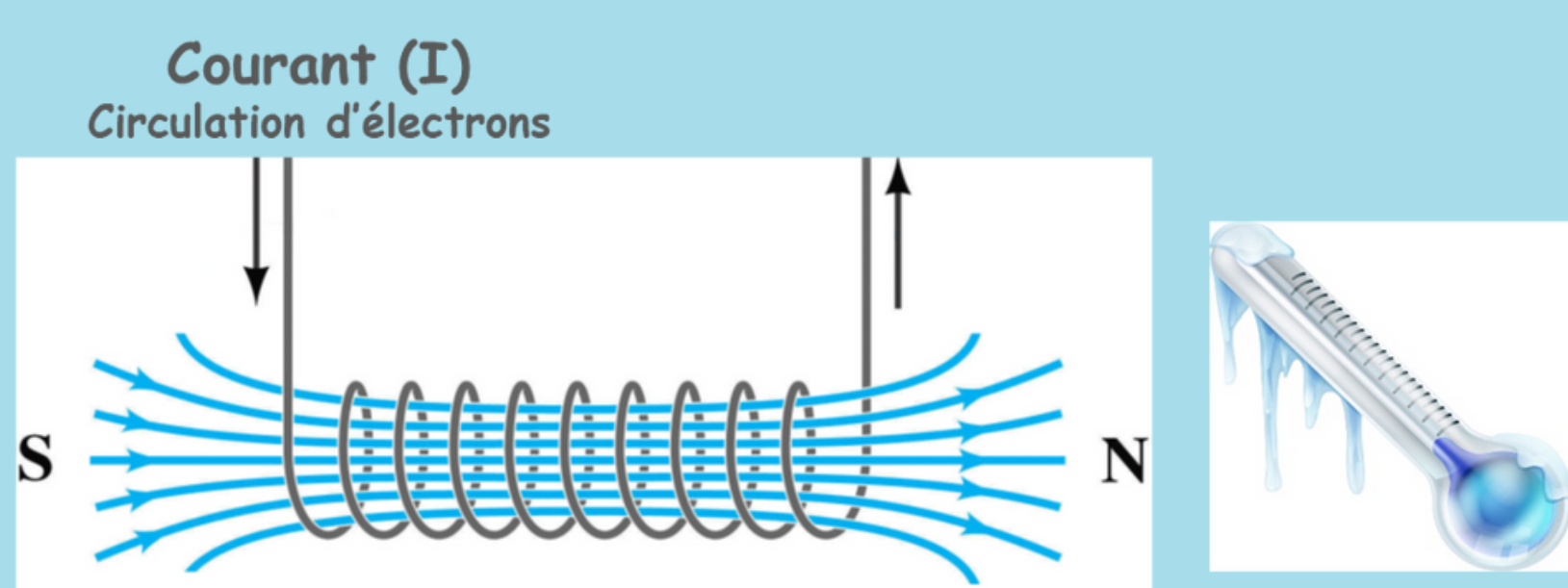
Liquide vs Solide



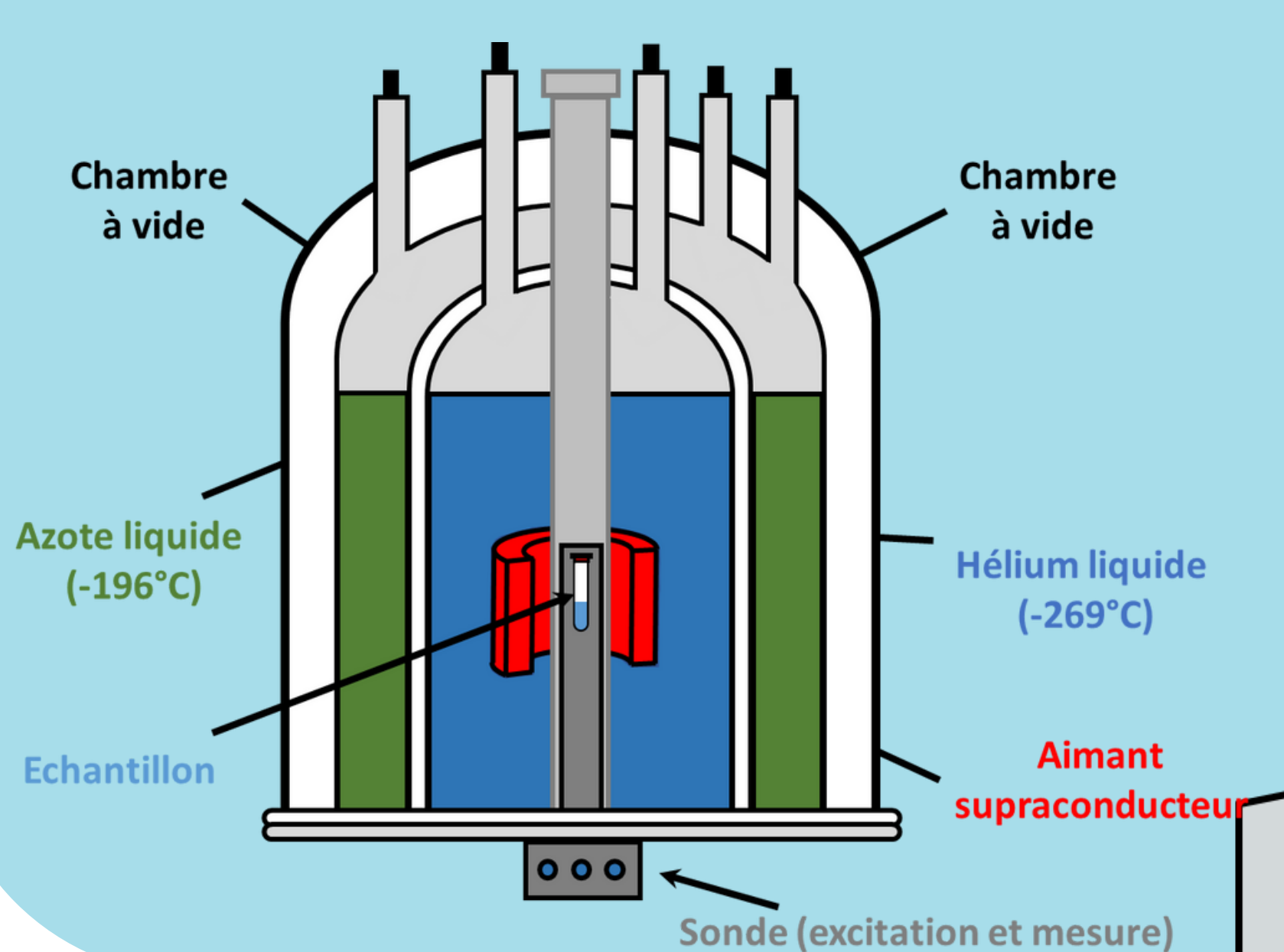
Mouvement Brownien : mouvement aléatoire des molécules en solution ce qui permet de moyenniser à zéro les interactions qui sont responsables de l'élargissement des raies RMN.

Aimant supraconducteur

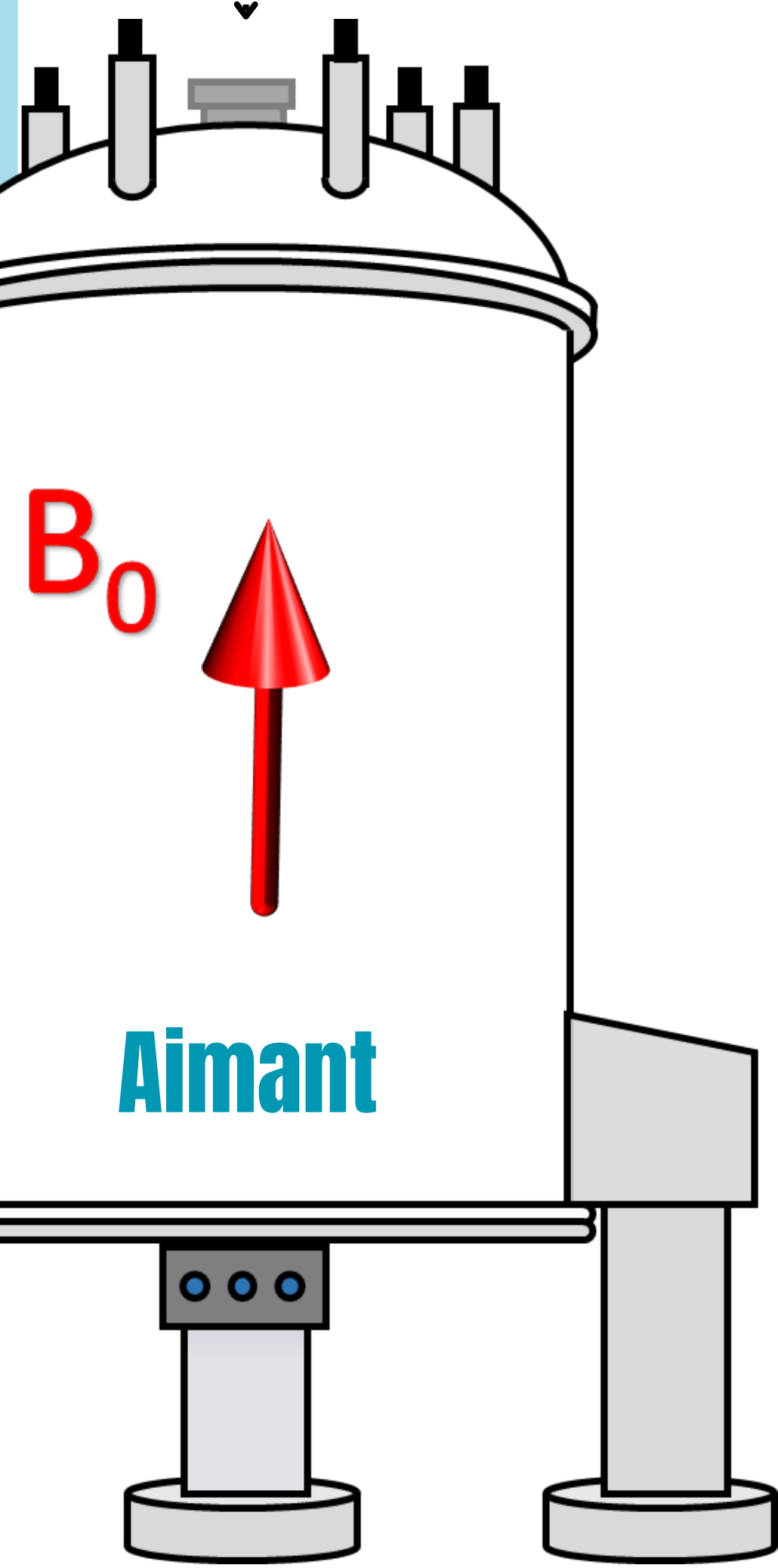
1. **Électro-aimant**
(champ magnétique obtenu par le passage d'un courant électrique dans une bobine)



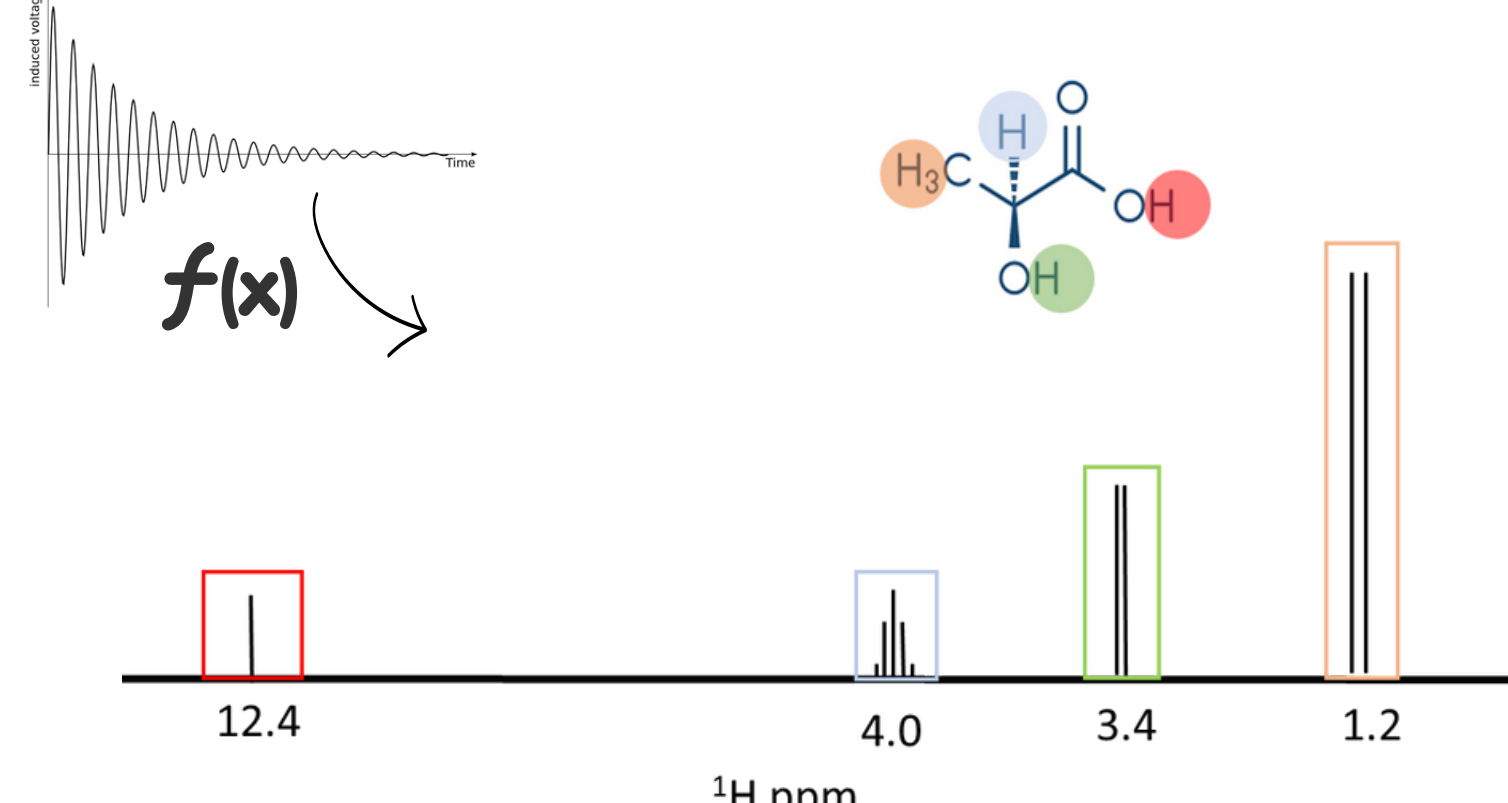
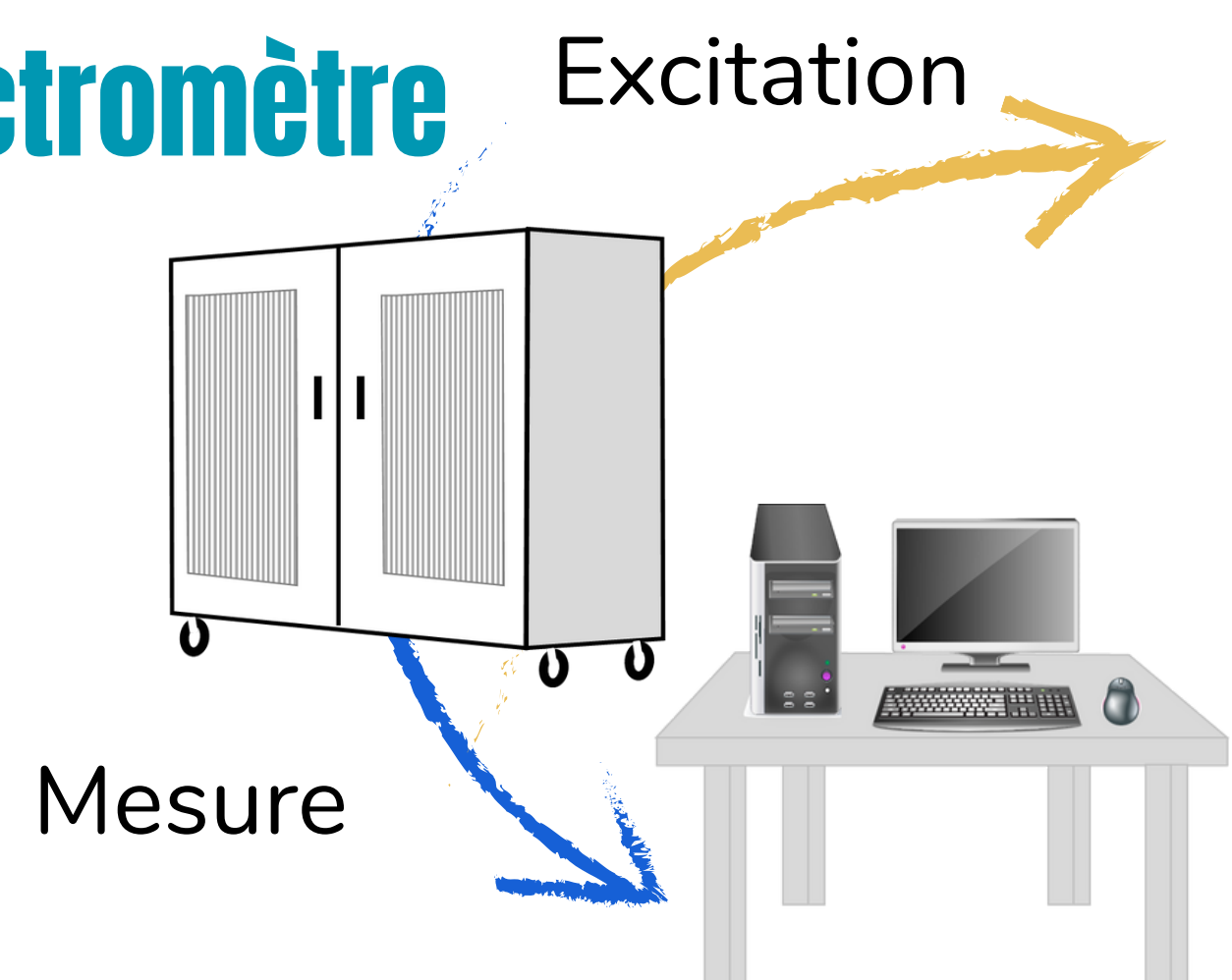
2. **Supraconducteur**
A basse température, la circulation des électrons (courant) se fait sans perte d'énergie !!!



échantillon



Spectromètre



SPECTRE ET INTERPRÉTATION

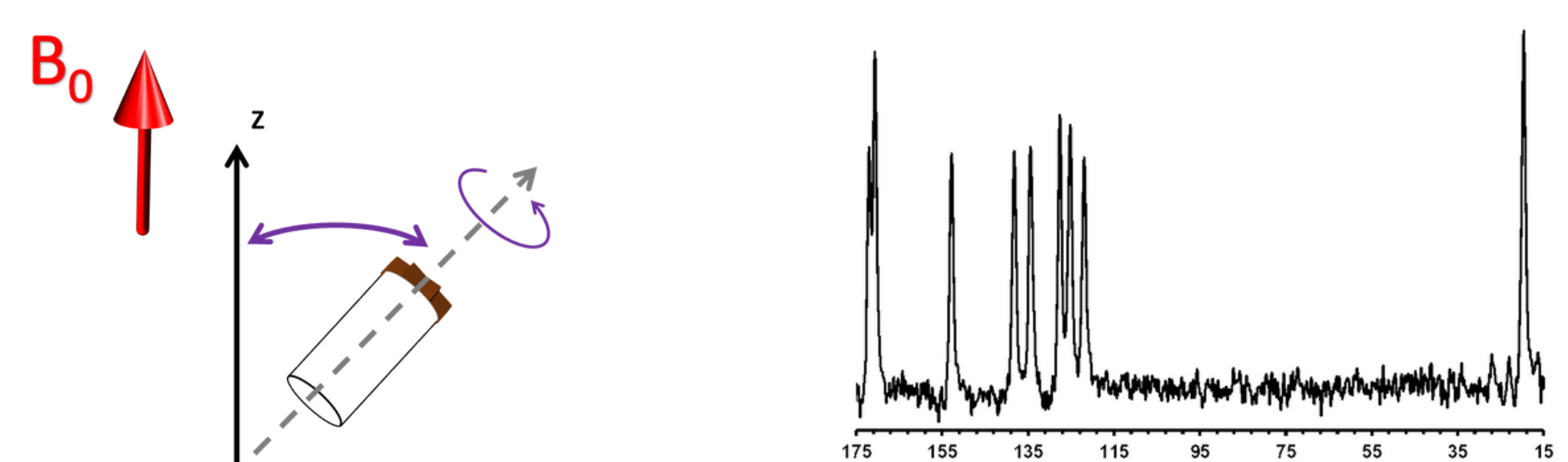
On applique un **traitement mathématique** (transformation de Fourier) au signal temporel (FID) afin d'obtenir un **spectre en fréquence**. Le spectre est composé de raies ou pics qui permettent d'analyser finement des structures :

- La **surface** (l'aire) d'un pic est proportionnelle au **nombre de noyaux** dans l'échantillon --> Mesure directe des quantités relatives d'atomes.
- La **position d'une résonance** (appelée déplacement chimique) dans un spectre dépend de la nature des noyaux entourant le noyau considéré --> Détermination du groupement chimique du noyau.
- Les **noyaux** interagissent entre eux à travers les **liaisons chimiques** (électrons). Les résonances présentent une structure fine (appelée couplage J) --> Information sur le **voisinage direct** d'un noyau.

QUAND L'ÉCHANTILLON EST SOLIDE... CAS DE L'ASPIRINE

Tours / min	Tours / Seconde (Hertz)
Rotor 1.3 mm	
4 200 000	70 000
Formule 1	
15000	249
Moteur de voiture	
5000	83
Machine à laver	
1400	23

La mise en rotation rapide d'un échantillon solide permet de « mimer » le mouvement Brownien. Pour être efficace cette rotation doit être faite à un angle dit « magique » de $54,74^\circ$ par rapport au champ magnétique B_0 , on parle de rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning ou MAS).



L'échantillon est tassé dans un rotor (cylindre composé d'oxyde de zircon et fermé par un bouchon en forme d'étoile) et mis en rotation par de l'air comprimé.