

# Introduction à la mécanique quantique et à la fragmentation en multiplets pour l'analyse spectrale RMN

## Introduction

En chimie, la mécanique quantique est une théorie d'une importance capitale qui décrit efficacement le comportement des molécules, des atomes et autres particules subatomiques. Malheureusement, la complexité des notions mathématiques nécessaires pour décrire la mécanique quantique, et le caractère abstrait des particules décrites, rendent extrêmement difficile toute communication d'informations efficace relative à ce sujet.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est sans aucun doute la technique analytique la plus importante en chimie organique ; en même temps, elle représente un sujet difficile à présenter aux étudiants. Les concepts abstraits (notamment le concept vertigineux de la rotation nucléaire) et les mathématiques complexes nécessaires pour aborder ce sujet ne sont pas simples à appréhender, même pour certains professeurs. Par conséquent, bon nombre d'étudiants fréquentant les cours de chimie de premier cycle ne sont jamais exposés à ces deux sujets importants.

## Objectif

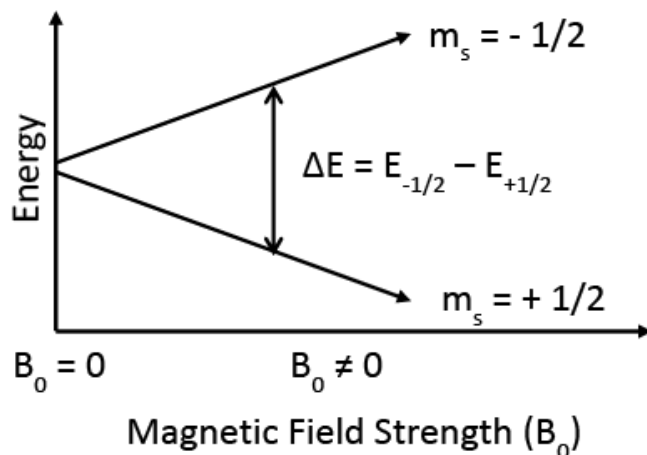
Dans cette démonstration destinée aux classes, nous combinerons la mécanique quantique et la spectroscopie RMN en une seule démonstration, de manière à simplifier les explications et à rendre les concepts abstraits plus concrets. Bien que des spectres RMN peuvent être obtenus en utilisant un certain nombre de noyaux différents, nous nous concentrerons sur la spectroscopie magnétique de l'hydrogène (NMR  $^1\text{H}$ ), appelée également « RMN du proton ».

Peu de temps avant la découverte de la mécanique quantique, une découverte a démontré que l'effet Zeeman et d'autres raies spectrales de structure fine pouvaient s'expliquer par la rotation des électrons autour de leur axe. Cette propriété, connue sous le nom de « moment angulaire de spin », a fini par être également étendue aux protons. Le raisonnement et l'explication mathématique de cette rotation dépassent le cadre de cette démonstration, mais il suffit de dire que le phénomène a été soigneusement étudié et qu'il représente désormais le quatrième nombre quantique  $m_s$  (les trois premiers étant le nombre quantique principal, le nombre quantique secondaire (ou orbital), le nombre quantique tertiaire (ou magnétique)).

Les protons et les électrons ayant également une charge propre, ce spin intrinsèque amène la particule à se comporter comme un aimant de très petite taille. (Une discussion complète sur l'induction et les champs magnétiques induits est en dehors du champ d'application de cette démonstration ; consultez un manuel de physique pour obtenir une description détaillée de ce concept.) Ces aimants ayant la taille de particules sont orientés de façon aléatoire dans la plupart des cas, mais peuvent être contraints d'adopter une des deux seules orientations obtenues en plaçant les particules à l'intérieur d'un champ magnétique de haute intensité. Dans ce cas, les particules s'orientent le long de l'axe du champ magnétique  $\mathbf{B}_0$  appliqué ; le champ magnétique  $\mathbf{B}_p$  des particules s'oriente alors soit dans le sens du champ appliqué, soit dans le sens contraire. Ces deux états, désignés comme « spin up » et « spin down » ont, comme on pouvait s'y attendre, deux niveaux d'énergie différents, comme illustré à la [Figure 1](#). L'état préféré de toute matière étant celui qui exige le niveau d'énergie le plus bas possible, un plus grand nombre de particules adoptent l'orientation spin up (état de basse énergie), où le champ magnétique des particules est aligné avec le champ magnétique  $\mathbf{B}_0$  appliqué, plutôt que d'adopter le spin down (état d'énergie plus élevée). Cette différence de « comportement des particules » est précisément ce que la spectroscopie RMN, semblable en cela à d'autres spectroscopies optiques (ultraviolet-visible, infra-rouge, etc.), utilise pour générer un signal de RMN.

**Figure 1**

Effet d'un champ magnétique externe  $B_0$  sur l'orientation de spin du noyau. Les deux niveaux d'énergie sont répartis en fonction de la distribution de Boltzmann.



Le fait que chaque proton chimiquement différent (pour la NMR  $^1\text{H}$ ) est dans un environnement magnétique légèrement différent signifie que les niveaux d'énergie disponibles pour ces noyaux sont également légèrement différents. Ces légères différences d'énergie d'un proton à l'autre permettent au signal de RMN de devenir (avec une résolution instrumentale suffisante) un spectre RMN comprenant un pic différent pour chaque proton chimiquement unique.

Le déplacement des pics de RMN le long de l'axe x, connu sous le nom de « déplacement chimique », fournit des informations sur les groupes fonctionnels qui sont présents près du proton responsable d'un signal donné. En outre, l'intégration relative des signaux permet aux spectres RMN de quantifier le nombre de protons responsables de la génération d'un signal donné, et même de quantifier la concentration relative des mélanges d'échantillons.

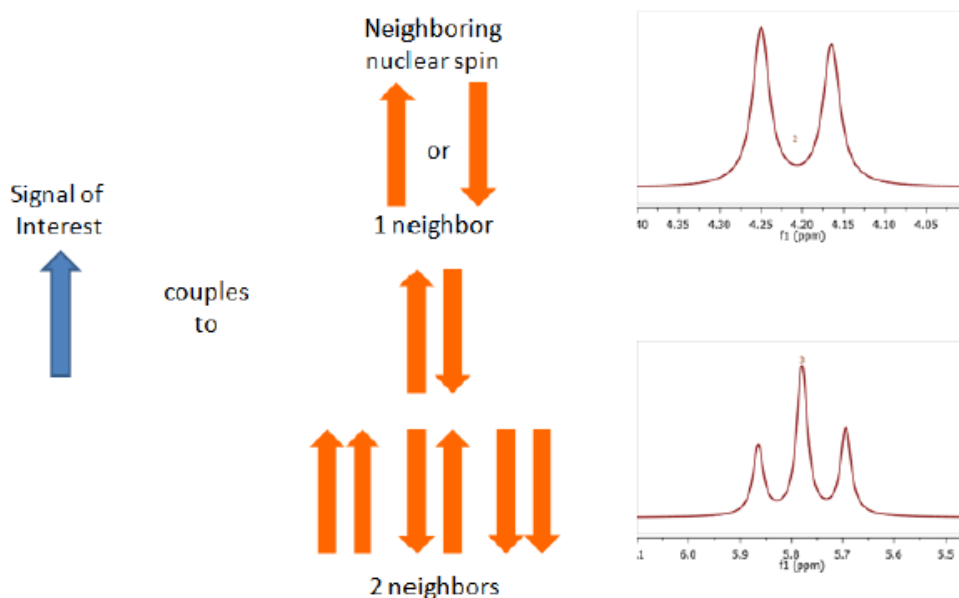
Enfin – et nous nous concentrerons aujourd'hui sur cette dernière information – le spectre RMN nous révèle la multiplicité du signal. La multiplicité est la fragmentation d'un signal de spectre RMN donné en une série de pics étroitement groupés en fonction du nombre de protons se trouvant à une distance donnée du proton émettant le signal (typiquement, trois liaisons entre des noyaux entretenant une interaction).

Si l'on considère à nouveau les noyaux en rotation, le champ magnétique produit par le spin provoque des petits changements dans la distribution des électrons au niveau de ces liaisons. Ces changements affectent à leur tour la distribution des électrons des liaisons voisines, ce qui affecte les noyaux voisins. Ce processus, connu sous le nom de « couplage spin-spin », est généralement observable sur trois longueurs de liaisons. Des effets de plus longue portée sont observables, mais ce sujet dépasse le cadre de cette démonstration. Comme les deux protons voisins peuvent être orientés soit vers le haut (spin up) ou vers le bas (spin down), leurs effets sur le nuage d'électrons, et donc leur effet réciproque, dépendent de toutes les « combinaisons spin-spin » possibles. Dans le cas le plus simple, quand seulement deux protons interagissent, il existe quatre combinaisons totales (haut-haut, haut-bas, bas-haut, et bas-bas), mais

seulement deux combinaisons avec des énergies uniques (haut-haut et bas-bas possédant des énergies identiques, de même que haut-bas et bas-haut). Cet état de fait provoque la fragmentation (splitting) du signal RMN initial en deux, un phénomène connu sous le nom de « doublet ». Un proton interagissant avec deux protons voisins donnerait quatre combinaisons uniques, mais seulement trois énergies uniques : haut-haut-haut, haut-haut-bas, et haut-bas-bas (haut-bas-haut est une combinaison unique, mais possède une énergie identique à celle de haut-haut-bas). Parce qu'il existe deux fois plus de combinaisons uniques pour le niveau d'énergie haut-haut-bas, la hauteur de ce pic fera environ le double de celle des pics extérieurs, comme illustré à la [Figure 2](#).

### Figure 2

Couplage spin-spin formant des multiplets La formation d'un doublet est créée par les deux combinaisons de couplage uniques entre les noyaux émettant un signal (en bleu) et leur seul voisin (qui peut être haut ou bas). La formation d'un « triplet » résulte des quatre combinaisons uniques de couplage entre les noyaux émettant un signal et deux noyaux voisins. Bien qu'il y ait quatre combinaisons uniques, deux des combinaisons ont la même énergie propre – limitant par là le nombre de pics à trois.



Comme mentionné ci-dessus, le déplacement des signaux de RMN le long de l'axe x d'un spectre RMN est fonction de l'intensité du champ magnétique de l'instrument utilisé ; cependant, la distance entre les pics qui forment un multiplet ne dépendent pas de l'intensité du champ magnétique. Ceci est consistant avec le multiplet étant un résultat de l'orientation de la rotation du noyau sur le nuage d'électrons – une interaction qui est indépendante de l'intensité du champ magnétique.

En mesurant la distance entre les pics des multiplets, nous pouvons observer directement les effets de ces deux états de spin nucléaire quantifiés (spin up ou spin-down) sur leur environnement.

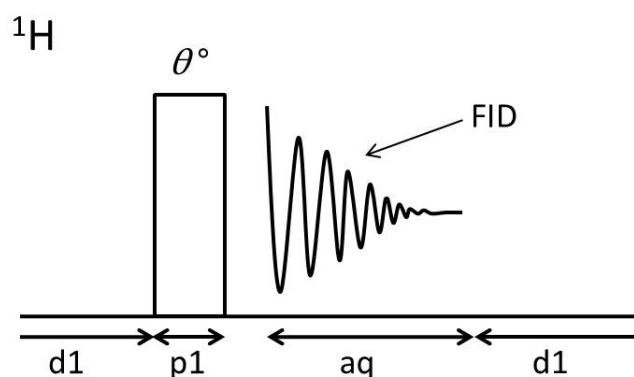
## Consignes de sécurité



**AVIS** Veillez à ce que toutes les personnes qui utilisent ce système lisent au préalable le manuel Site et sécurité.

## Séquence d'impulsions

Dans cette expérience, nous utilisons une impulsion unique standard de  $90^\circ$ . Le délai ( $d1$ ) de répétition de la séquence d'imp. est ajusté pour maximiser l'intensité du signal avant le moyennage du signal du prochain FID.



Séquence :  $d1-[P-aq-d1]_{ns}$   
 $P$ : Angle de rotation d'impulsion (angle de bascule)  
 FID : Signal de précession libre  
 $d1$  : Délai de répétition de la séquence d'imp. ( $\mu\text{s}$ ) pour la relaxation spin-milieu  
 $p1$  : Durée de l'impulsion de l'émetteur de RF ( $\mu\text{s}$ )  
 $aq$  : Temps d'acquisition (ms)  
 $ns$  : Nombre de balayages (FID individuels)

## Procédures et analyse

### Équipement/matériel

- picoSpin 45 ou picoSpin 80
- Seringue en polypropylène de 1 ml
- Aiguille de distribution à pointe ronde de jauge 22
- Adaptateur pour port de seringue et ensemble de tubulures de vidange picoSpin
- 0,5 ml d'acétate d'éthyle

## Procédure expérimentale

1. Installez le spectromètre RMN dans un endroit sûr et pratique pour effectuer la démonstration.

2. Laissez l'instrument se réchauffer et homogénéisez son champ avec de l'eau.

Consultez le guide *Installation et réglage* du picoSpin fourni avec votre spectromètre pour de plus amples détails.

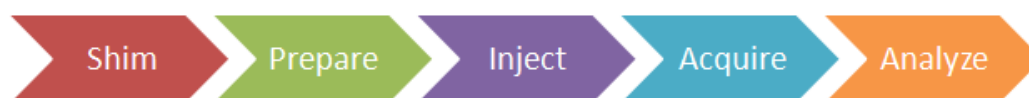
3. Raccordez la tubulure de vidange du spectromètre.

4. À l'aide de la seringue, aspirez puis injectez l'acétate d'éthyle dans le spectromètre.

Prenez soin de ne pas injecter de bulles d'air.

## Procédure instrumentale

La procédure générale d'analyse des échantillons à l'aide d'un spectromètre de RMN picoSpin est la suivante :



1. Accédez au script **Run > onePulse** (Exécuter > OnePulse) du spectromètre.

### Script d'impulsion : OnePulse

Paramètre	Valeur
fréquence tx ( <b>tx</b> )	fréquence de Larmor des protons (MHz)
balayages ( <b>ns</b> )	16
durée de l'impulsion ( <b>pl</b> )	durée de l'impulsion de 90° spécifique à l'instrument
temps d'acquisition ( <b>aq</b> )	750 ms
délai de répétition de la séquence d'imp. T1 ( <b>d1</b> )	10 s
largeur de bande ( <b>bw</b> )	4 kHz
atténuation post-filtre ( <b>pfa</b> )	10 (11) <sup>a</sup>
correction de phase ( <b>ph</b> )	0 degré (ou n'importe quelle valeur)
filtre exponentiel ( <b>LB</b> )	0 Hz
points max. sur le graphique	400
durée max. sur le graphique	250 ms
fréq. min. sur le graphique	-200 Hz

Paramètre	Valeur
fréq. max. sur le graphique	+1000 Hz
remplissage zéro (zf)	8192
données align.-moy.	✓
graphique en temps réel	✓
moy. JCAMP	✓
ind. JCAMP	Non vérifiée

<sup>a</sup> Choisissez les valeurs de pfa par défaut de l'instrument

2. Effectuez l'acquisition d'un spectre, moyenne 16 balayages.

L'acquisition prend 1 minute et 45 secondes. C'est le moment opportun d'introduire les « questions d'investigation guidées ».

## Traitement

Téléchargez les fichiers de spectres JCAMP expérimentaux et ouvrez-les après importation dans Mnova™. Le signal de précession libre (FID) fera l'objet d'une transformation automatique de Fourier ; un spectre sera affiché.

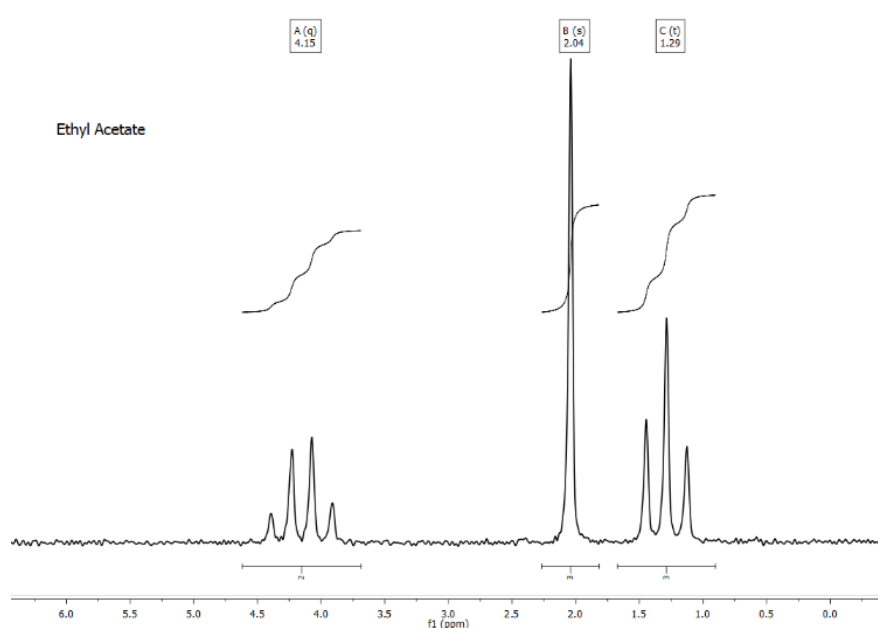
Pour chaque spectre, appliquez les étapes de traitement suivantes en utilisant les paramètres fournis :

Fonction	Valeur
Remplissage zéro (zf) et prédiction linéaire (LP)	16 k
Prédiction avant (FP)	À partir de : → 16 k
Prédiction arrière (BP)	À partir de : -2 → 0
<b>Correction de phase (PH)</b>	PH0 : Ajuster manuellement
	PH1 : 0
Apodisation	
Exponentielle (LB)	0,6 Hz
Premier point	0,5
Référence de déplacement (CS)	Référencer manuellement
Pointé de pic (pp)	Sélectionner les pics manuellement
Intégration (I)	Sélection automatique
Analyse de multiplets (J)	-

1. Importez chaque fichier de données dans le même espace de travail dans Mnova.
2. Appliquez manuellement la correction de phase ph0 à chaque spectre.
3. Changez manuellement de référence pour chaque spectre en utilisant l'outil TMS de Mnova.
4. Attribuez le signal TMS (0 ppm) ou le signal  $\text{CHCl}_3$  (7,24 ppm), selon le signal présent.
5. Identifiez et attribuez chaque signal dans le spectre.
6. Enregistrez le document Mnova, imprimez tous les spectres et collez-les dans votre carnet de laboratoire.

## Résultats

1. Mesurez la distance entre les pics du triplet.
2. En utilisant la relation  $\Delta E = h\nu$  où  $\Delta E$  est la différence d'énergie observée,  $h$  la constante de Planck, et  $\nu$  la séparation des pics en Hz, calculez la différence d'énergie de l'interaction entre les protons à spin up et à spin bas.
3. Répétez les deux étapes précédentes pour le quadruplet.



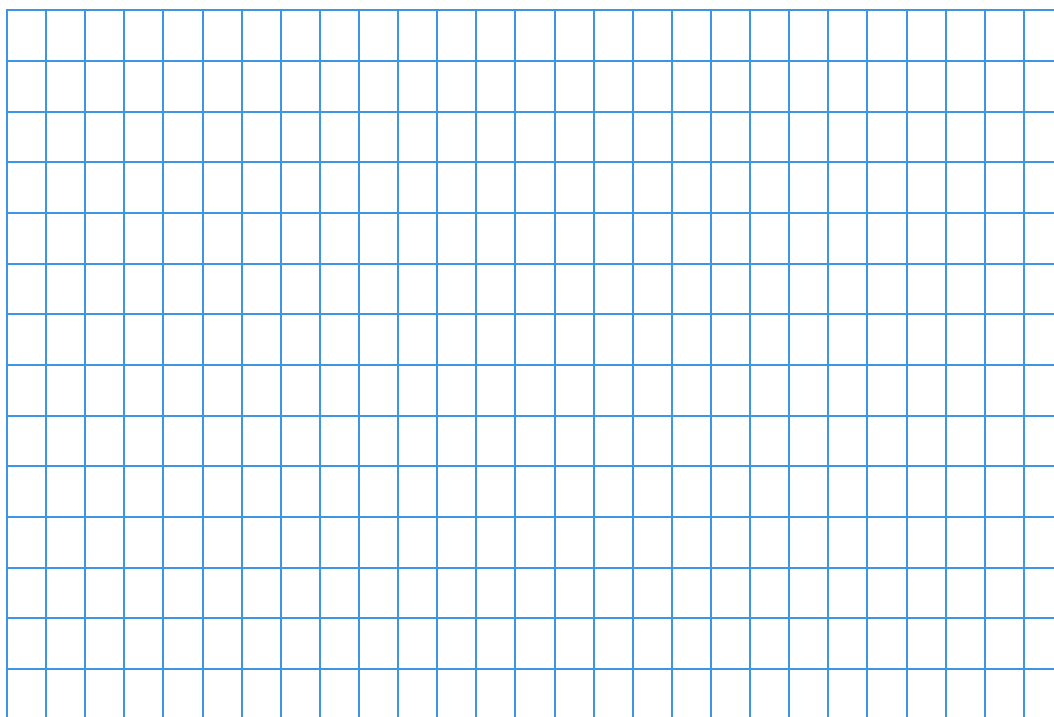
### Questions le plus souvent posées

- Toutes les distances individuelles entre les pics au sein d'un multiplet donné seront-elles identiques ? Pourquoi « oui » ou pourquoi « non » ?
- Vous attendez-vous à ce que le  $\Delta E$  du triplet et du quadruplet soient différents ? Pourquoi « oui » ou pourquoi « non » ?



**Post-questions d'investigation guidée**

- Attribuez tous les pics dans votre spectre RMN et collez ce dernier dans votre carnet de laboratoire.
- Toutes les distances individuelles entre pics au sein d'un multiplet donné étaient-elles identiques ? Pourquoi « oui » ou pourquoi « non » ?
- Quelles valeurs avez-vous trouvées en calculant  $\Delta E_{\text{triplet}}$  et  $\Delta E_{\text{quadruplet}}$  ?
- Les valeurs de  $\Delta E_{\text{triplet}}$  et de  $\Delta E_{\text{quadruplet}}$  étaient-elles identiques ? Expliquez.

**Observations personnelles**

## Informations de commande

Pour commander un exemplaire de ce plan de leçon provenant de l'ensemble *Spectroscopie RMN picoSpin : plans de travaux pratiques*, référez-vous au document de commande :  
« LP52588\_E 05/14M – Plan de leçon picoSpin n °1 – Mécanique quantique et fragmentation en multiplets pour l'analyse spectrale RMN »

Pour obtenir une assistance technique aux États-Unis, contactez :

Thermo Fisher Scientific  
5225 Verona Road  
Madison, WI 53711-4495 États-Unis  
Téléphone : +1 800 532 4752  
E-mail : us.techsupport.analyze@thermofisher.com

Pour obtenir une assistance technique internationale, contactez :

Thermo Fisher Scientific  
Téléphone : +1 608 273 5017  
E-mail : support.madison@thermofisher.com

**Remarque** Veuillez noter le numéro de série de votre instrument. Il vous sera demandé lorsque vous prendrez contact avec nous.