L'Act. Chim. (Ec) 1996,7, 102-111

Résonance magnétique multinucléaire : un outil d'analyse structurale en chimie de coordination

René Thouvenot* *chargé de recherche*

Mutinuclear magnetic resonance : a valuable tool for structural analysis in coordination chemistry
The optimal conditions for the NMR observation of nuclei different from proton and carbon-13 are discussed according to receptivity and the factors governing the relaxation processes. Special attention is given to transition metals : for these nuclei, the dominant relaxation mechanisms are, according to their spin, quadrupolar relaxation (I > 1/2) or chemical shift anisotropy relaxation (I = 1/2). Heavy nuclei, which exhibit huge chemical shift scale and large spin-spin coupling constants, are also discussed.

RMN, quadripolaire, anisotropie de déplacement chimique, couplage spin spin, découplage de spin.
NMR, quadrupolar, chemical shift anisotropy, spin spin coupling, spin decoupling.

La résonance magnétique nucléaire fête cette année son cinquantenaire : en effet, bien que les premières expériences aient été conduites à la fin de l'année 1945, c'est dans les premiers mois de 1946 que furent publiées à quelques semaines d'intervalle les articles de Purcell (MIT) et de Bloch (Stanford University) [1] qui leur valurent conjoitement le Prix Nobel de Physique en 1952 [2].

La résonance magnétique nucléaire serait vraisemblablement restée un outil de physicien, totalement ignoré du chimiste, sans la découverte quelques années plus tard des deux effets fondamentaux que sont

- le déplacement chimique (δ) en 1950 [3], dont la première théorie a éte développée par Ramsey [4]
- et le couplage spin-spin (couplage J), mis en évidence pratiquement à la même époque [5], dont l'explication valable du phénomène a été formulée par Gutowsky et coll [6].

On ignore sans doute que ces effets n'ont pas été mis en évidence sur le proton.

Ainsi le nitrate d'ammonium s'est singularisé par la présence de deux signaux de résonance à la fréquence de Larmor du noyau azote-14 ; ces signaux ont été rapidement attribués aux 2 types d'azote présents dans deux environnements chimiques, respectivement l'ion ammonium NH_4^+ et l'ion nitrate NO_3^-. De même, c'est l'observation d'une structure fine du signal de résonance de l'antimoine-121 (et de l'antimoine-123) dans une solution aqueuse d'hexafluoroantimonate de sodium $NaSbF_6$ qui a permis de mettre en évidence le phénomène de couplage spin-spin ($^1J_{121\,Sb-19\,F} \approx 1\,900$ Hz et $^1J_{123\,Sb-19\,F} \approx 1050$ Hz.

L'essor de la résonance magnétique nucléaire en chimie est dû sans nul doute à la spécificité particulière de l'isotope ^1H de l'atome d'hydrogène (le proton) auquel à la fois son abondance naturelle élevée (99,985 %) et son fort moment magnétique intrinsèque confèrent une (relative) très grande sensibilité, donc une relative facilité d'observation des signaux de résonance [7]. En fait, à de rares exceptions près (argon, cérium et prométhium), tous les éléments du tableau périodique, de l'hydrogène (Z = 1) au bismuth (Z = 83), possèdent au moins un isotope stable porteur de spin, donc doté d'un moment magnétique nucléaire. En théorie donc, il paraît possible d'observer le phénomène de résonance magnétique nucléaire pour la presque totalité des éléments.

Contrairement au physicien, le chimiste construit rarement son propre appareil de mesure et il est donc amené à utiliser les outils fournis par les constructeurs. Or, la prééminence du proton s'est affirmée très tôt et a conditionné la configuration des spectromètres : en effet les chimistes organiciens ont immédiatement compris la puissance de cet outil et l'adaptation de l'offre à la demande a conduit les constructeurs à proposer des appareils destinés à l'observation du proton, puis plus tard à l'observation de l'isotope ^{13}C du carbone. Lorsque le spectromètre en offrait la possibilité, l'opération consistant à modifier la configuration afin d'observer un noyau autre que ces deux « ténors », pouvait s'avérer une entreprise délicate,

* Laboratoire de chimie des métaux de transition, URA CNRS 419, case 42, université Pierre et Marie Curie, 4, place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05.
Tél. : 01.44.27.55.53. Fax : 01.44.27.38.41. E.mail : rth@ccr.jussieu.fr

longue, que l'on ne pouvait envisager que pour des « campagnes » de longue durée. Les spectromètres réellement multinoyaux, c'est-à-dire permettant en quelques minutes de changer de noyau d'observation, n'ont été proposés sur le marché qu'il y a une vingtaine d'années. Entre temps, la résonance magnétique nucléaire avait bénéficié des percées remarquables dues

- d'une part à l'utilisation de la transformée de Fourier en RMN impulsionnelle, grandement favorisée par la montée en puissance des ordinateurs.
- et d'autre part à la maîtrise des matériaux supraconducteurs, permettant de fabriquer des aimants à bobine supraconductrice (cryoaimants). Ces aimants, incomparablement plus stables que les électroaimants et les aimants permanents, permettent d'atteindre des inductions magnétiques de 5 à 10 fois plus élevées que pour ces derniers [8].

Une autre avancée remarquable fut le concept de la RMN à deux dimensions, introduit par Jean Jeener, il y a très exactement 25 ans [9]. Ce concept est à l'origine du spectaculaire développement de l'outil RMN dans le domaine de la biologie, ainsi que des applications de la RMN en imagerie médicale. Dans ce rapide énoncé des progrès accomplis par la RMN, on ne saurait oublier les séquences multiimpulsionnelles qui permettent *inter alia,* d'amplifier sélectivement certains signaux de résonance via des transferts d'aimantation (INEPT, DEPT..).

L'utilisation de la RMN à des fins d'analyse structurale est donc resté très longtemps du domaine de la chimie organique ; le chimiste inorganicien, en particulier le chimiste de coordination, pour peu qu'il se soit intéressé (ou qu'il ait eu la possibilité de la pratiquer) à la RMN s'est vraisemblablement essentiellement tourné vers le proton et le carbone-13, noyaux auxquels se sont néanmoins adjoints le phosphore-31 et le fluor-19.

Sachant qu'une entité chimique quelconque renferme généralement plusieurs éléments autres que H, C, P et F et que ces éléments sont susceptibles d'être analysés par RMN, l'objectif de cet exposé est de montrer le parti que l'on peut tirer de la résonance magnétique nucléaire des autres noyaux, en particulier des éléments de transition, en n'esquivant pas les difficultés que l'on peut être amené à rencontrer.

Le métal de transition en RMN : RMN des systèmes paramagnétiques ?

Le métal de transition existe généralement sous plusieurs états d'oxydation dont certains, voire la majorité, sont des états paramagnétiques. Dans ce cas, nous allons montrer qu'il est impossible d'obtenir des informations par résonance magnétique nucléaire.

La résonance paramagnétique électronique (RPE) et la résonance magnétique nucléaire (RMN) sont des phénomènes similaires : dans les deux cas, une induction magnétique B_0 provoque la levée de dégénerescence des états de spin (effet Zeeman), l'écart d'énergie entre les deux niveaux est donnée par $\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$ et la fréquence de la radiation électromagnétique susceptible d'assurer une transition par $\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$ (fréquence de Larmor). Dans cette expression, le symbole γ représente le rapport gyromagnétique de l'électron (ou du noyau), défini par le rapport entre le moment angulaire de spin $\vec{P}$ et le moment magnétique associé $\vec{\mu}$ [10].

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P}$$

Les rapports gyromagnétiques des différents noyaux sont donnés dans les tables [11]. On trouve ainsi que le rapport gyromagnétique de l'électron libre est 702 fois supérieur à celui du tritium, noyau possédant le plus fort γ, et 658 fois supérieur à celui du proton. Les fréquences de résonance RMN seront, toutes choses égales par ailleurs, de l'ordre de 10^{-3} fois inférieures à celles de la RPE [12].

La *figure 1* représente schématiquement le diagramme d'énergie d'un système caractérisé par un spin électronique S = 1/2 et un spin nucléaire I = 1/2. Dans une induction magnétique B_0, il y a levée de dégénerescence des états de spin électronique (effet Zeeman électronique) et levée de dégénerescence des états de spin nucléaire (effet Zeeman nucléaire) ; de plus le couplage hyperfin A, dû à l'interaction entre le spin électronique et le spin nucléaire, entraîne une modification des niveaux d'énergie. Si l'électron célibataire appartient à l'atome porteur du spin nucléaire, la constante de couplage hyperfin A est très importante, comparée à la fréquence de la transition Zeeman nucléaire (ν_0'). En d'autres termes, l'effet Zeeman nucléaire doit être considéré comme un terme de perturbation du couplage hyperfin, lui-même perturbation de l'effet Zeeman électronique. Les valeurs d'énergie des différents niveaux s'établissent ainsi :

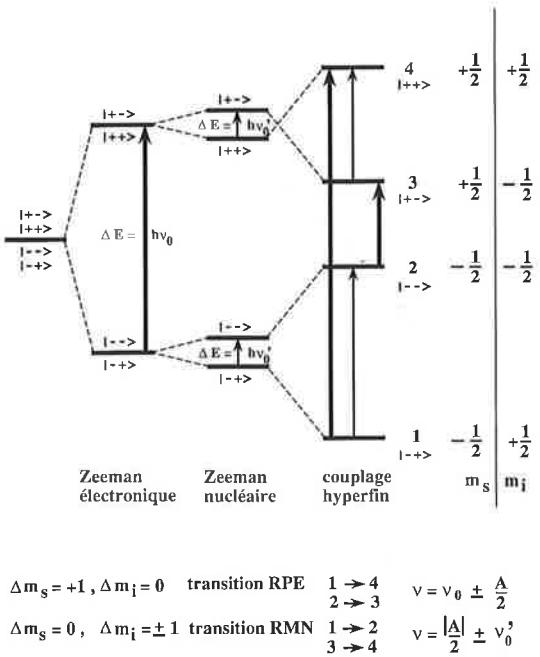

Figure 1 - **Représentation schématique du diagramme d'énergie pour un système porteur d'un spin électronique S = 1/2 et un spin nucléaire I =1/2.**

$$\frac{E_1}{h} = -\frac{1}{2}\left(\nu_0 + \nu_0' + \frac{|A|}{2}\right) \qquad \frac{E_2}{h} = -\frac{1}{2}\left(\nu_0 - \nu_0' - \frac{|A|}{2}\right)$$

$$\frac{E_3}{h} = \frac{1}{2}\left(\nu_0 + \nu_0' - \frac{|A|}{2}\right) \qquad \frac{E_4}{h} = \frac{1}{2}\left(\nu_0 - \nu_0' + \frac{|A|}{2}\right)$$

Pour les transitions RPE, correspondant à un renversement du spin électronique ($\Delta m_S = -1$), sans changement du spin nucléaire ($\Delta m_I = 0$),

$$\nu_{1\text{-}4} = \nu_0 + \frac{|A|}{2} \text{ et } \nu_{2\text{-}3} = \nu_0 - \frac{|A|}{2} :$$

on observera un doublet centré sur la fréquence ν_0 et d'écart A.

Pour les transitions de type RMN, correspondant à un renversement du spin nucléaire ($\Delta m_I = +1$), sans changement du spin électronique ($\Delta m_S = O$),

$$\nu_{1\text{-}2} = +\nu_0' + \frac{|A|}{2} \text{ et } \nu_{3\text{-}4} = -\nu_0' + \frac{|A|}{2} :$$

le doublet observé est donc centré sur $\frac{|A|}{2}$ et l'écart entre les deux composantes est $2\nu_0'$. Ceci vaut pour le noyau porteur de l'électron célibataire mais également pour tout noyau proche du centre paramagnétique. La constante de couplage hyperfin diminuant au fur et à mesure que l'on s'éloigne de ce centre, il est néanmoins possible d'étudier par RMN les systèmes paramagnétiques ; cependant ne pourront être observés que des noyaux suffisamment éloignés du centre paramagnétique pour que le couplage hyperfin, dans ce cas inobservable en RPE, devienne une perturbation de l'effet Zeeman nucléaire.

Sensibilité et réceptivité en RMN

La RMN, comme la RPE, est une spectroscopie à faible quantum d'énergie : pour un système constitué de n spins I = 1/2, la différence de population Δp entre les deux états de spin est donnée par : $\Delta p = \frac{\Delta E}{2\, k_B T} = n\, \gamma\, \frac{h}{2\Pi} \frac{B_0}{2 k_B T}$. A température ordinaire, cette différence est très faible (de l'ordre de 10^{-5}) [13]. Or, la probabilité d'une transition RMN, sous l'effet d'une radiation électromagnétique, est donnée par la différence entre les probabilités d'absorption et d'émission induite, différence proportionnelle à Δp. On comprend aisément que, pour un noyau de « bas γ », dans une faible induction magnétique B_0, l'intensité du signal de résonance sera extrêmement faible.

Pour un système contenant n noyaux ^{A}X de spin I, de rapport gyromagnétique γ, on montre que l'intensité S du signal est proportionnelle à $|\gamma|^3$, B_0^2, au produit I(I+1), et inversement proportionnelle à la température T.

$$S \approx n\, |\gamma|^3\, I(I+1)\, \frac{B_0^2}{T} \approx N_A\, N\, [X]\, V\, |\gamma|^3\, I(I+1)\, \frac{B_0^2}{T}$$

où N_A désigne la constante d'Avogadro, N l'abondance naturelle de l'**isotope** ^{A}X, [X] la concentration de l'**élément** X et V le volume d'observation.

Afin de comparer aisément les sensibilités relatives de différents noyaux, on introduit une grandeur sans dimension $D^p_{A_X}$, appelée réceptivité par rapport au proton et définie par :

$$D^p_{A_X} = \frac{S_{A_X}}{S_{1_H}} = \frac{|\gamma^3_{A_X}|}{\gamma^3_{1_H}} \frac{N_{A_X}\, I_{A_X}\, (I_{A_X}+1)}{N_{1_H}\, I_{1_H}\, (I_{1_H}+1)}$$

On trouve également dans les tables la réceptivité par rapport au carbone 13 :

$$D^C_{A_X} = \frac{S_{A_X}}{S_{13_C}} = \frac{|\gamma^3_{A_X}|}{\gamma^3_{13_C}} \frac{N_{A_X}\, I_{A_X}\, (I_{A_X}+1)}{N_{13_C}\, I_{13_C}\, (I_{13_C}+1)}$$

Comme $D^p_{13_C} = 1{,}76\ 10^{-4} = 1/5677$ $\qquad D^C_{A_X} = 5677\ D^p_{A_X}$.

Les noyaux à bas γ et à faible abondance naturelle présentent une très faible réceptivité, c'est le cas, par exemple, de ^{57}Fe et de ^{187}Os, deux noyaux de spin 1/2. Avec une abondance naturelle de 2,19 % et un rapport γ égal à 0,032 γ_{1_H} le fer-57 possède une réceptivité D^p égale à 7.10^{-7}. Celle de l'osmium-187 (1,64% ; $\gamma = 0{,}023\ \gamma_{1_H}$) est encore nettement plus faible ($D^p = 2.10^{-7}$). L'observation directe de signaux RMN pour ces 2 noyaux n'est possible qu'en utilisant des volumes importants de solutions très concentrées ; même dans un spectromètre à haut champ, l'obtention d'un spectre convenable (bon rapport signal/bruit) nécessitera des temps d'acquisition extrêmement longs, pouvant être considérés comme prohibitifs. C'est dire que, pour ces noyaux, la RMN ne sera pas l'outil d'analyse structurale par excellence [14].

En ce qui concerne les noyaux de très forte réceptivité ($D^C > 10^3$), on constate que, à l'exception du fluor-19 (et de ^{1}H), ce sont tous des noyaux quadripolaires [15] (I > 1/2), de forte abondance naturelle (≈ 100 %) *(tableau I)*.

Tableau I - **Les noyaux les plus réceptifs : classement par ordre de réceptivité décroissante. Pour les noyaux quadripolaires, limitation à $D^C > 10^3$. La dernière colonne du tableau sera commentée plus bas.**

noyau	spin I	abondance naturelle (%)	réceptivité D^C	$10^{28}Q$ (m^2)
^{1}H	1/2	99,985	$5{,}67\ 10^3$	—
^{19}F	1/2	100	$4{,}73\ 10^3$	—
^{93}Nb	9/2	100	$2{,}77\ 10^3$	−0,22
^{51}V	7/2	99,76	$2{,}17\ 10^3$	$-5\ 10^{-2}$
^{115}In	9/2	95,72	$1{,}91\ 10^3$	0,83
^{45}Sc	7/2	100	$1{,}72\ 10^3$	−0,22
^{59}Co	7/2	100	$1{,}57\ 10^3$	0,38
^{7}Li	3/2	92,58	$1{,}54\ 10^3$	$-4\ 10^{-2}$
^{27}Al	3/2	100	$1{,}17\ 10^3$	0,15
^{205}Tl	1/2	70,5	$7{,}91\ 10^2$	—
^{203}Tl	1/2	29,5	$3{,}22\ 10^2$	—
^{31}P	1/2	100	377	—
^{129}Xe	1/2	26,44	32,3	—
^{119}Sn	1/2	8,58	25,6	—
^{195}Pt	1/2	33,8	19,2	—

Relaxation nucléaire et observabilité

Dans une spectroscopie à faible quantum, la probabilité d'émission spontanée est nulle : après excitation, le retour à l'état fondamental implique nécessairement des processus non radiatifs, d'où l'importance des phénomènes de relaxation en RMN.

Pour définir la relaxation, il est nécessaire de commenter le principe de l'expérience de RMN *(figure 2)*. A l'équilibre de Boltzmann, l'aimantation macroscopique est alignée selon Oz, colinéaire au vecteur induction magnétique B_0. L'application d'une impulsion de radiofréquence, à la fréquence de Larmor ν_0, fait tourner le vecteur aimantation dans le plan yOz. La durée de l'impulsion est généralement choisie pour que le vecteur aimantation ait tourné de 90° (impusion dite $\Pi/2$) ; l'aimantation est alors orientée selon Oy.

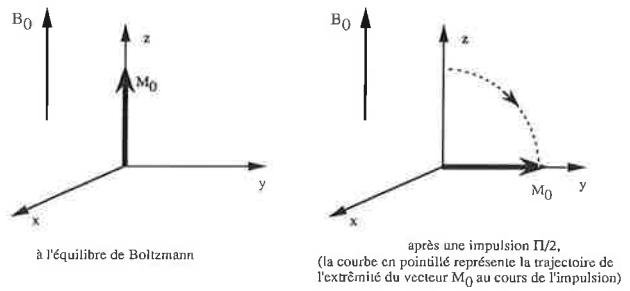

Figure 2 - **Schéma de principe de l'expérience de RMN impulsionnelle (à transformée de Fourier).**

Après suppression de la radiofréquence, le système va retourner à l'état d'équilibre de Boltzmann ; les composantes de l'aimantation évoluent selon des lois cinétiques simples, décrites par les équations de Bloch, dont nous donnons ici une version **ultra simplifiée** :

$$\frac{dM_y}{dt} = \frac{-M_y}{T_2} \text{ et } \frac{dM_z}{dt} = \frac{M_0 - M_z}{T_1},$$

Les expression intégrées, compte tenu des conditions initiales (c'est à dire immédiatement après l'impulsion) sont :

$$M_y = M_0 \exp\left(\frac{-t}{T_2}\right)$$

et $M_z = M_0 \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{T_1}\right)\right]$

La première équation traduit la disparition de l'aimantation transversale selon une loi exponentielle, avec un temps caractéristique T_2, appelé **temps de relaxation transversale** (ou temps de relaxation spin-spin). La seconde équation traduit le retour de l'aimantation M_z à sa valeur d'équilibre, également selon une loi exponentielle, avec un temps caractéristique T_1, **temps de relaxation longitudinale** (ou temps de relaxation spin-réseau).

Ces deux processus sont indépendants ; cependant en RMN haute résolution dans les liquides, dans le cadre de l'approximation dite du **rétrécissement extrême**, les deux temps de relaxation sont généralement égaux ($T_2 = T_1$) [16]. Ils peuvent varier de la milliseconde à la centaine de secondes.

Relaxation et largeur de raie

Lorsque l'on parle d'intensité du signal de résonance, il s'agit en réalité de la surface intégrée de la courbe, généralement de forme lorentzienne. Il est évident qu'à intensité intégrée comparable, un pic fin est beaucoup plus aisé à détecter qu'une bande large : la largeur de raie est donc un paramètre déterminant pour l'observabilité d'un noyau. Dans les conditions « classiques » de la RMN haute résolution dans les liquides, on montre que la largeur à mi-hauteur pour une raie lorentzienne est donnée par la relation simple :

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\Pi T_2}$$

Ainsi un temps de relaxation de 1ms correspond à une largeur de raie de l'ordre de 300 Hz (3 kHz pour 100 µs) [17]. Une relaxation rapide (T_2 court) conduira donc à des raies larges, pouvant masquer les multiplicités provenant des couplages J. Dans certains cas, cette largeur peut conduire à une disparition complète du signal, qui se confond alors avec la ligne de base. Dans la mesure où l'équilibre de Boltzmann est rétabli rapidement après l'impulsion, un temps de relaxation court permet d'augmenter la cadence des impulsions : il n'est pas nécessaire d'introduire des temps d'attente (délais de relaxation) entre deux impulsions successives.

Inversement, en présence d'une relaxation lente (T_1 et T_2 longs), dans une induction magnétique stable et spatialement homogène, on obtiendra des raies fines. Cependant, le retour lent à l'équilibre de Boltzmann implique une faible fréquence de répétition des impulsions, et nécessite éventuellement l'introduction de délais de relaxation.

Mécanismes de relaxation

La relaxation a lieu grâce aux champs magnétiques fluctuants, créés par les différents mouvements moléculaires au sein de la solution. Hormis la **relaxation paramagnétique**, due à l'existence d'interactions dipolaires (directes) entre les moments magnétiques de l'électron et du noyau [18], deux mécanismes de relaxation sont particulièrement importants pour la plupart des noyaux autres que le proton et le carbone, en particulier pour les métaux de transition.

Cas des noyaux de spin I > 1/2 : relaxation quadripolaire

Ce mécanisme est en général très efficace pour les noyaux quadripolaires : du fait d'une dissymétrie dans la distribution des charges, ces noyaux possèdent un moment quadripolaire électrique eQ [19]. Dans l'approximation dite du rétrécissement extrême, valable en général en solution, le temps de relaxation quadripolaire est défini par :

$$\frac{1}{T_{1Q}} = \frac{1}{T_{2Q}} = \frac{3\pi^2}{10} \frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)} \chi^2 (1 + \frac{1}{2}\eta_q^2)\tau_c$$

χ est la constante de couplage quadripolaire, définie par :

$$\chi = \frac{e^2 q_{zz} Q}{h}$$

q_{zz} et η_q représentent respectivement la composante maximale et le paramètre d'asymétrie du tenseur gradient de champ électrique (gce) au noyau résonant,

τ_c, appelé temps de corrélation de réorientation est, pour une molécule sphérique de rayon a, dans un solvant de viscosité η,

donné par la formule de Debye-Stokes-Einstein $\tau_c = \frac{4\Pi a^3 \eta}{3 k_B T}$

Le gradient de champ électrique est le « révélateur » de la symétrie du site du noyau observé [20] : en particulier il est nul pour les complexes octaédriques ML_6 (groupe O_h) et les molécules tétraédriques MX_4 (groupe T_d).

Pour un noyau déterminé, la relaxation est d'autant plus efficace et, par conséquent, la raie est d'autant plus large que :

- le site du noyau est dissymétrique (gradient de champ électrique élevé),
- le solvant est d'autant plus visqueux (η),
- la molécule étudiée est volumineuse (a).

Dans le cas d'éléments possédant plusieurs isotopes, le choix du noyau le plus favorable tiendra compte de Q (le plus faible) et du facteur de spin $\frac{(2I+3)}{I^2(2I-1)}$ (I le plus élevé). Par exemple, pour le molybdène on préférera l'isotope ^{95}Mo ($I = 5/2$; $Q = 0{,}015\ 10^{-28}\ m^2$) à l'isotope ^{97}Mo (même spin $I = 5/2$: $Q = 0{,}13\ 10^{-28}\ m^2$). Compte tenu du rapport des moments quadripolaires (environ 10), la largeur (exprimée en Hz) du signal ^{97}Mo est environ 100 fois supérieure à celle du signal ^{95}Mo. Ainsi, bien que l'ion molybdate $[MoO_4]^{2-}$ soit parfaitement symétrique (groupe T_d, gce nul), la raie de résonance ^{97}Mo présente une largeur de l'ordre de 40 Hz, alors que celle de ^{95}Mo est extrêmement fine (< 0,5 Hz) *(figure 3)* [21]. Dans des espèces de symétrie plus faible, le signal de ^{97}Mo deviendra très rapidement inobservable.

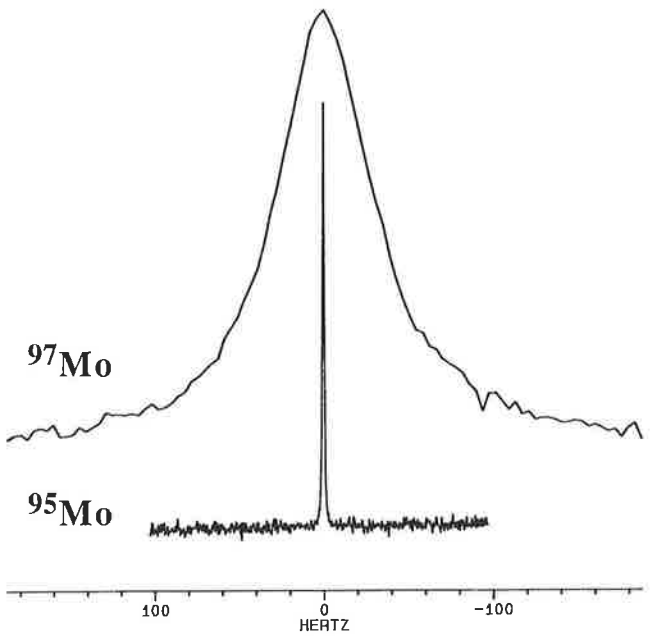

Figure 3 - **Spectres RMN (tracés à la même échelle en Hz) de ^{97}Mo (haut) et de ^{95}Mo (bas) d'une solution aqueuse de molybdate de sodium.**

Le moment quadripolaire, qui intervient par son carré, est déterminant. Si l'on reconsidère le *tableau 1,* on comprend dès lors pourquoi l'indium n'est pas l'objet d'une intense activité en RMN, et pourquoi les études par RMN de ^{59}Co ont été, jusque très récemment [22], presqu'exclusivement limitées aux complexes **octaédriques réguliers** de Co^{III} bas spin.

Inversement, le vanadium-51 et le lithium-7, qui présentent des caractéristiques favorables tant du point de vue de la réceptivité que du moment quadripolaire, sont très aisément étudiés par RMN.

Dans certains cas, la relaxation quadripolaire est suffisamment lente pour observer des raies relativement « fines » ($\Delta\nu_{1/2}$ = 50-100 Hz) mais suffisamment rapide (T_1 = 3-6ms) pour permettre une cadence rapide des impulsions (plusieurs dizaines par seconde). Dans ces conditions, un spectre correspondant à plusieurs centaines de milliers, voire quelques milions de passages ne nécessitera que quelques heures d'acquisition. Ceci est illustré par la *figure 4,* qui représente un spectre en abondance naturelle d'un des noyaux les moins réceptifs, l'oxygène-17 (N% = 0,037 ; $D^C = 6{,}11\ 10^{-2}$).

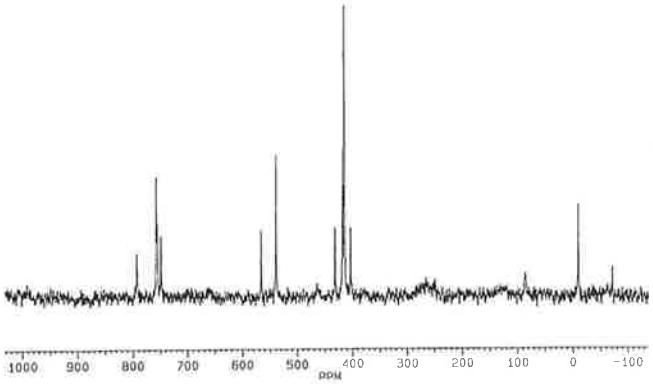

Figure 4 - **Spectre RMN ^{17}O (en abondance naturelle) d'une solution environ 5 10^{-2} molaire d'un polyanion tungstique. Conditions expérimentales : ν_0 = 67,8 MHz (B_0 = 11,8T ; 500 MHz pour le proton) ; solvant = acétonitrile ; température = 60 °C ; 40 impulsions par seconde ; 249 000 passages ; durée totale de l'expérience < 2 h. Noter l'étendue de la gamme spectrale, de + 800 à – 70 ppm.**

Afin d'affiner les raies, il peut être judicieux (si la chimie le permet !) de travailler à température élevée, en solution diluée dans un solvant mobile (faible viscosité) [23]. Quoique d'une utilisation assez délicate (pression et température élevées) les fluides supercritiques, dont les viscosités sont très faibles, pourraient s'avérer des solvants de choix pour étudier les noyaux quadripolaires [24].

Cas des noyaux de spin 1/2 : relaxation par anisotropie de déplacement chimique (ADC)

C'est le mécanisme principal pour les noyaux lourds de spin 1/2. Dans l'approximation du rétrécissement extrême, pour une molécule à symétrie axiale :

$$\frac{1}{T_{1\,ADC}} = \frac{1}{30\,\Pi}\,\mu_0\,\gamma_2\,B_0^2\,\Delta\sigma^2\,\tau_c$$

$$\text{et } \frac{1}{T_{2\,ADC}} = \frac{7}{180\,\Pi}\,\mu_0\,\gamma_2\,B_0^2\,\Delta\sigma^2\,\tau_c = \frac{7}{6}\,\frac{1}{T_{1\,ADC}}$$

$\Delta\sigma$ représente l'anisotropie du tenseur d'écran ou anisotropie de déplacement chimique ($\Delta\sigma = \sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp} = \delta_{\perp} - \delta_{\parallel}$), où $\delta_{\perp}$ et $\delta_{\parallel}$ sont les déplacements chimiques correspondants à l'orientation de la molécule, respectivement perpendiculairement et parallèlement à la direction de l'induction B_0. Comme le gradient de champ électrique dans le cas des noyaux quadripolaires, l'anisotropie de déplacement chimique $\Delta\sigma$ traduit la dissymétrie du site du noyau observé : en particulier, $\Delta\sigma$ est nulle pour les molécules isotropes, appartenant aux groupes cubiques O_h et T_d. L'anisotropie de déplacement chimique peut être très élevée pour des noyaux « lourds », tels que ^{119}Sn, ^{195}Pt, ^{199}Hg, ^{207}Pb, dont l'amplitude de variation du déplacement chimique est particulièrement étendue *(vide infra)* : pour ces noyaux, le mécanisme de relaxation par ADC est efficace et permet de « pulser » rapidement.

Il faut noter que la vitesse de relaxation est proportionnelle au carré de l'induction principale B_0. Ce mécanisme peut donc devenir redoutablement efficace à très haut champ et contribuer à l'obscurcissement complet des multiplets, par perte de résolution [25]. Avec certains noyaux lourds de faible réceptivité, il sera donc nécessaire de trouver un compromis entre la sensibilité (B_0 élevé) et la résolution (B_0 faible).

Pour d'autres noyaux en revanche (^{107}Ag, ^{109}Ag, ^{89}Y), le mécanisme de relaxation par anisotropie de déplacement chimique reste peu efficace et nécessite souvent l'introduction de délais de relaxation.

Ecran nucléaire. Déplacement chimique. Gamme de déplacement chimique

Du fait de la présence des électrons, le noyau est soumis à une induction magnétique B_{loc}, plus faible que l'induction appliquée B_0. $B_{loc} = B_0 (1 - \sigma)$

σ, appelé constante d'écran, est variable et dépend de l'environnement du noyau au sein de la molécule. Pour le proton, la valeur de σ et son amplitude de variation sont faibles, du même ordre de grandeur (environ 10^{-5}). En revanche pour les noyaux lourds, entourés d'un grand nombre d'électrons, la valeur de σ et son amplitude de variation peuvent atteindre plusieurs %. L'amplitude de variation de σ va fixer la gamme de déplacement chimique.

Le déplacement chimique

Rappelons que, selon les recommandations IUPAC, le déplacement chimique, exprimé en parties par million (ppm), est défini, quel que soit le noyau par :

$$\delta = \frac{\nu_{ech}-\nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6 \text{ à } B_0 \text{ fixé, soit } \delta = \frac{\sigma_{ref}-\sigma_{ech}}{1-\sigma_{ref}} 10^6$$

Dans le cas du proton et de quelques noyaux légers, σ_{ref} étant très faible devant 1, il vient $\delta = (\sigma_{ref} - \sigma_{ech})\, 10^6$. Dans ce cas, bien que δ dépende de la référence choisie, le changement de référence est immédiat

$\delta_{ech/ref1} = (\sigma_{ref1} - \sigma_{ech})\, 10^6$

$\delta_{ech/ref2} = (\sigma_{ref2} - \sigma_{ech})\, 10^6 = [(\sigma_{ref2} - \sigma_{ref1}) + (\sigma_{ref1} - \sigma_{ech})]\, 10^6$

soit $\delta_{ech/ref2} = \delta_{ech/ref1} + \delta_{ref1/ref2}$

On montre aisément que la différence de déplacement chimique entre sites est indépendante de la référence choisie ; en d'autres termes, le changement de référence correspond à un simple décalage de l'origine, le « ppm » gardant la même valeur.

En revanche pour les noyaux lourds, il n'est plus légitime de négliger σ_{ref} devant 1. Le changement de référence, par exemple pour comparer avec des données de la littérature, ne consiste plus en un simple décalage d'origine. Le « ppm » n'ayant de ce fait pas la même valeur, la différence $\Delta\delta$ entre deux signaux RMN peut dépendre de la référence choisie. Une difficulté supplémentaire provient du fait que la définition du déplacement chimique utilisait naguère une convention de signe inversée, cette définition n'étant pas toujours rappelée dans la partie expérimentale.

Le composé de référence

Le tétraméthylsilane $Si(CH_3)_4$ est une référence unanimement acceptée pour 3 noyaux (^1H, ^{13}C et ^{29}Si). Pour les autres noyaux, les critères requis, en particulier l'exigence d'un signal fin, imposent de choisir un composé hautement symétrique, souvent un tétraoxoanion, un hexaaquocation, un hexacyanoanion, un composé tétra ou hexahalogéné, un dérivé di ou tétraalkylé : nombre de ces composés sont sensibles à l'air et/ou dangereux ($TiCl_4$, Me_4Sn, Me_4Pb) et nécessitent des précautions de manipulation. En aucun cas bien sûr, ils ne pourront être utilisés en référence interne, c'est à dire être introduits directement dans la solution.

La gamme de déplacement chimique

Pour le proton, l'écran nucléaire est exclusivement déterminé par la densité des électrons s autour du noyau (écran diamagnétique $\sigma_d > 0$). En revanche, pour les éléments plus lourds, possédant des orbitales p et d, s'ajoute à ce terme σ_d un terme supplémentaire, de signe opposé, appelé **écran paramagnétique** σ_p :

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

Ce terme σ_p a été introduit pour tenir compte de la modification des fonctions d'onde électronique en présence de B_0 : les nouvelles fonctions d'onde sont des combinaisons linéaires des fonctions d'onde primitives ; en d'autres termes, le champ B_0 mélange les « états excités » à l'état fondamental. La théorie a été développée par Ramsey en 1950 [4] ; au prix de nombreuses approximations (justifiées pour ^{59}Co), l'équation complexe permettant de calculer σ_p se simplifie considérablement en

$$\sigma_p = -\frac{B}{\Delta E} \text{ où } \Delta E \text{ est l'écart HO-BV}$$

(HO et BV : orbitales plus haute occupée et plus basse vacante).

Dans les conditions de validité des approximations [26], on observera, pour une série de composés homologues, une corrélation linéaire entre le déplacement chimique δ et la longueur d'onde λ de la transition électronique de plus basse énergie.

$$\delta = A + B'\lambda$$

Comme σ_d, l'écran paramagnétique σ_p peut prendre des valeurs très élevées et son amplitude de variation est importante, ce qui justifie les gammes de déplacement chimique particulièrement étendues de certains noyaux (quelques % pour ^{59}Co). Le déplacement chimique de ces noyaux est alors extrêmement sensible à de subtiles modifications d'environnement, d'où l'intérêt pour l'analyse structurale. Il est également sensible à des effets externes, tels que la température ($\Delta\delta > 1$ ppm . K^{-1} pour ^{59}Co), le solvant, la concentration ; il n'est pas rare d'observer des déplacements de plusieurs dizaines de ppm en changeant de solvant et les effets de concentration peuvent atteindre la centaine de ppm. De même, les effets isotopiques sont exaltés et la RMN s'avère un outil approprié pour suivre les cinétiques d'échange isotopique, dans la 1re sphère de coordination du métal.

Notons que, comme la variation de σ est essentiellement gouvernée par les variations de σ_p, il faut s'affranchir des raisonnements utiles en RMN protonique, basés sur des considérations d'électronégativité, qui ne concernent que le terme σ_d.

Le couplage spin-spin

On distingue deux types de couplage :

- le couplage direct ou dipolaire (D) qui intervient, à travers l'espace, entre les moments magnétiques portés par 2 noyaux, non nécessairement liés. Le couplage dipolaire proton-proton est responsable des bandes très larges en RMN du proton en

phase solide. Cependant, en phase liquide isotrope, par suite des mouvements moléculaires, la valeur moyenne du couplage dipolaire est nulle et ce couplage n'a aucune incidence sur le spectre [27] ;
- le couplage indirect ou scalaire (J), qui se transmet à travers les liaisons. Ce couplage, qui entraîne une démultiplication des signaux de résonance, est observé en solution.

Le couplage scalaire

Soit une molécule AX_n, où A et X sont deux noyaux magnétiquement actifs couplés, de spins respectifs I_A et I_X.

Du fait du couplage J_{A-X} le signal de résonance de A est transformé en un multiplet constitué de **$2n\,I_X+1$** composantes ; sur le spectre, l'écart entre deux composantes successives est J_{A-X} (mesuré en Hz). Il est à noter que seul intervient le spin de X, le spin du noyau observé A n'a aucune incidence sur la multiplicité. Les intensités relatives des différentes composantes se calculent aisément, à l'aide de formules analogues à celles du triangle de Pascal.

Ainsi pour $I_X = 1$ et n = 1, on observe 3 raies d'égale intensité (signal ^{13}C de $CDCl_3$)

avec n = 2 , 5 raies dans le rapport 1/2/3/2/1 (signal ^{13}C de CD_2Cl_2)

avec n = 3 , 7 raies dans le rapport 1/3/5/7/5/3/1 (signal ^{13}C de CD_3CN).

De même pour $I_X = 7/2$ (^{51}V) on obtiendrait respectivement (pour n = 1 et 2), 8 raies toutes d'égale intensité et 15 raies, dans le rapport 1/2/3/4/5/6/7/8/7/6/5/4/3/2/1.

Constante de couplage réduite

Le couplage J traduisant une interaction le long des liaisons, entre moments magnétiques de A et de X, il est judicieux de faire apparaître μ_A et μ_X (ou γ_A et γ_X) dans l'expression de J.

$$J_{AX} = h\,\frac{\gamma_A}{2\Pi}\,\frac{\gamma_X}{2\Pi}\,K_{AX}$$

K_{AX} constante de couplage réduite, est indépendante de la nature des isotopes de A et de X, elle ne dépend que de la nature de la liaison entre les deux éléments A et X.

Ainsi, soit A′ un isotope de A, magnétiquement actif ; la constante de couplage $J_{A'X}$ s'exprime par

$$J_{A'X} = h\,\frac{\gamma_{A'}}{2\Pi}\,\frac{\gamma_X}{2\Pi}\,K_{AX}$$

$$\text{d'où}\ \frac{J_{A'-X}}{J_{A-X}} = \frac{\gamma_{A'}}{\gamma_A}$$

Les constantes de couplages sont dans le rapport des γ, et ceci quels que soient les spins des 2 isotopes A et A′.

Constante de couplage et structure

Le couplage scalaire est assuré par les électrons de liaisons ; la constante de couplage J dépend donc de la nature de la jonction entre les deux noyaux couplés. Généralement, la constante de couplage ^nJ décroît lorsque le nombre n de liaisons entre les deux noyaux augmente, les constantes de couplage ^1J étant de loin les plus élevées. D'une manière plus générale, J dépend des angles et angles dièdres entre ces différentes liaisons : ainsi, dans le domaine de la chimie des complexes platine phosphine, on distinguera aisément les complexes trans de leurs isomères cis par les valeurs des différentes constantes de couplage :

$$^2J^{trans}_{P-P} > {}^2J^{cis}_{P-P} \quad \text{et} \quad {}^1J^{trans}_{Pt-P} > {}^1J^{cis}_{Pt-P}$$

Les noyaux lourds sont de bons coupleurs

Alors qu'en chimie organique, J dépasse rarement 100 Hz, avec les noyaux autres que le carbone et le proton, il fréquent de rencontrer des constantes de couplage de l'ordre du kHz. Les noyaux lourds tels que ^{119}Sn, ^{195}Pt, ^{199}Hg, ^{205}Tl, ^{207}Pb sont en général de très bons coupleurs, donnant des valeurs de J extrêmement élevées : à titre anecdotique, signalons que le « record » est détenu par le mercure-199 avec une constante de couplage homonucléaire $^1J_{^{199}Hg-^{199}Hg}$ = 139 000 Hz, observée dans le cation $[Hg_3]^{2+}$ [28]. De même une constante de couplage hétéronucléaire $^1J_{^{195}Pt-^{205}Tl}$ de 71 060 Hz a été signalée dans un complexe $[(NC)_5Pt\text{-}Tl]$ [29].

Spins dilués. Isotopomères. Satellites

Pour un grand nombre d'éléments, les isotopes magnétiquement actifs sont d'abondance naturelle inférieure à 100 %. A l'état naturel, une molécule, chimiquement pure, contenant l'élément considéré est donc un mélange de molécules appelées isotopomères, ne différant que par la nature des isotopes qu'elles contiennent.

Revenons au cas d'une molécule AX et supposons que X possède deux isotopes, dont l'un, noté $\underline{X}$, n'a pas de spin et le second, noté *X, possède un spin 1/2.

Dans l'isotopomère $A\underline{X}$, le noyau A n'est pas couplé : on obtient donc un singulet, de déplacement chimique δ_A. Dans l'isotopomère A*X, le signal de A sera un doublet, centré sur δ_A. Le spectre réel, correspondant au mélange des deux isotopomères, est la somme pondérée de ces deux spectres.

Avec une abondance naturelle moyenne (^{183}W : 14,28 % ; ^{195}Pt : 33,8 %) le spectre apparaît donc sous la forme d'un signal central, flanqué de 2 pics appelés pics satellites, la constante de couplage étant mesurée par l'écart entre les 2 pics satellites.

Avec un système AX_2, on devra envisager 3 isotopomères, respectivement $A\underline{X}_2$, $A\underline{X}$*X et A*X_2. Pour un noyau tel que le tungstène-183, le calcul des proportions des isotopomères [30] montre que la concentration relative de A*X_2 est négligeable et celle de $A\underline{X}$*X est environ le double du cas précédent (système AX) ; dans ce cas, le spectre apparaît sous la même forme, doublet flanqué d'une paire de satellites, la seule différence avec le cas précédent étant l'intensité des satellites par rapport au pic central.

Le système de satellites peut être plus complexe *(figure 5)* :

- couplage hétéronucléaire J_{W-P} avec 2 types de tungstène, permettant d'observer deux paires de satellites [30],

- couplage homonucléaire J_{W-W} entre un noyau ^{183}W et 4 types de tungstène, d'où 4 paires de satellites [31].

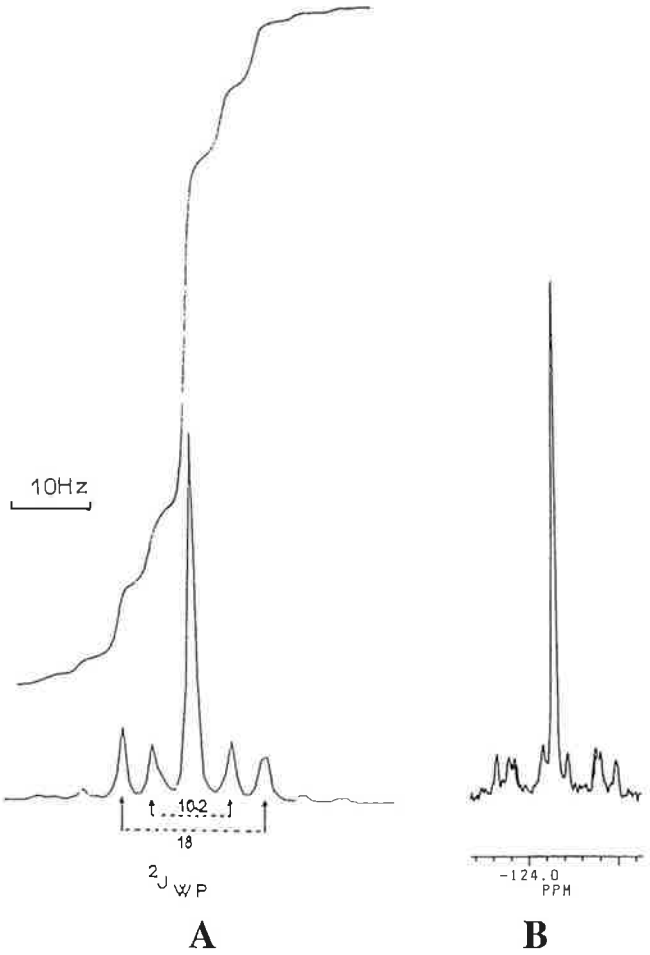

Figure 5 - a) **Spectre ^{31}P du polyoxoanion $[P_4W_{14}O_{58}]^{12-}$, montrant les satellites dus aux couplages hétéronucléaires $^2J_{W-P}$. L'intégration des satellites par rapport au pic central montre que l'atome de phosphore est lié à 2 atomes de tungstène de chaque type.**

b) **Partie du spectre RMN ^{183}W du polyoxoanion $[As_2W_{20}O_{70}]^{10-}$. La présence de 4 paires de satellites, dus aux couplages homonucléaires $^2J_{W-W}$, montre que l'atome de tungstène responsable du signal observé est entouré de 4 atomes de tungstène non équivalents.**

L'étain représente sans doute un cas unique : cet élément possède 3 isotopes magnétiquement actifs, tous de spin 1/2, ^{119}Sn (8,58 %), ^{117}Sn (7,61 %) et ^{115}Sn (0,35 %). Dans la molécule « tambour » $[RSn(O)O_2CR']$ tous les atomes d'étain sont équivalents et l'on attend donc un signal unique en RMN de ^{119}Sn. Le spectre obtenu est manifestement plus complexe *(figure 6)* : les 2 paires de satellites observées correspondent aux 2 chemins de couplage entre le noyau observé (^{119}Sn) et le noyau ^{117}Sn [32].

Découplage de spin

Du fait du couplage avec 6 protons CH_2 et 9 protons CH_3, le signal de résonance ^{31}P de la triéthylphosphine $P(CH_2CH_3)_3$ doit être un multiplet composé de 7*10 = 70 raies : expérimentalement on observe une bande large, sans structure fine. Il est donc impossible d'extraire l'information structurale apportée par les couplages J. Si l'on irradie à la fréquence de Larmor du proton, on supprime l'effet du couplage sur le spectre ^{31}P, et l'on obtient un singulet fin, avec un gain considérable dans le rapport signal/bruit. Cette technique de découplage du proton, par **irradiation dite large bande**, est implantée sur tous les spectromètres. L'utilisation d'**irradiation sélective**, qui ne supprime que certains couplages, permet d'aider l'attribution.

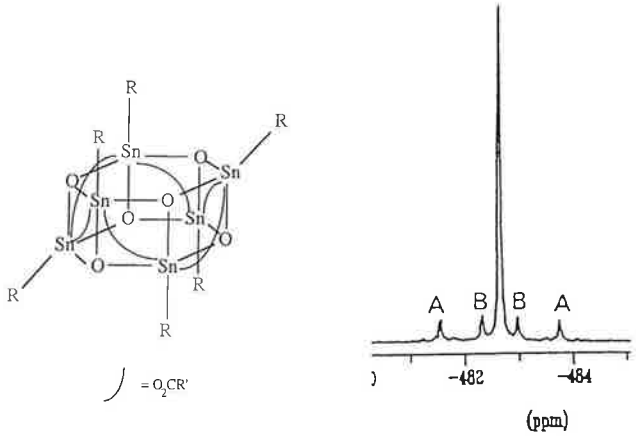

Figure 6 - **Structure simplifiée et spectre RMN ^{119}Sn de la molécule «tambour», hautement symétrique $[RSn(O)O_2CR']$: les satellites A et B sont dus aux couplages hétéronucléaires entre les noyaux non équivalents ^{119}Sn et ^{117}Sn.**

Avec des préoccupations similaires, à savoir i) simplification du spectre ii) augmentation du rapport signal/bruit, iii) aide à l'attribution, il serait souhaitable de pouvoir utiliser cette technique de découplage de spin, **quel que soit le noyau à découpler.** Pour ce faire, le spectromètre doit être équipé d'accessoires supplémentaires (émetteur, sonde spéciale), non incorporés dans la configuration de base. La *figure 7* illustre une telle utilisation en RMN de ^{183}W, découplé de ^{31}P [33].

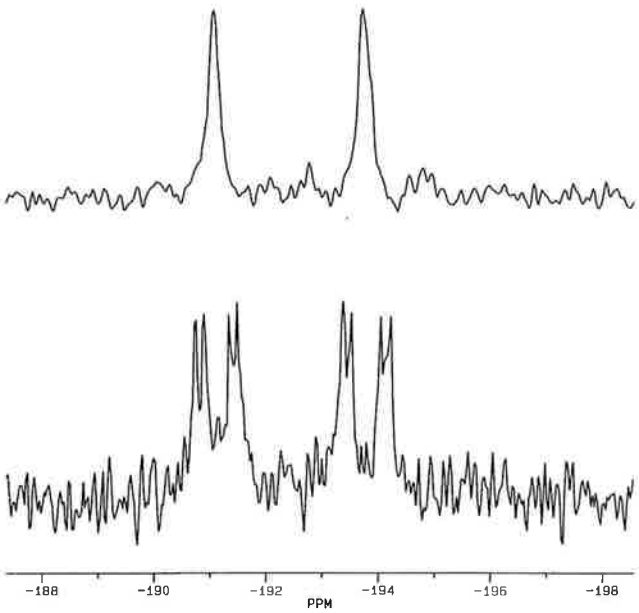

Figure 7 - **Partie du spectre RMN ^{183}W du polyanion tungstophosphorique $[R_2P_3W_9O_{34}]^{5-}$: par couplage avec les noyaux ^{31}P, les deux signaux apparaissent sous forme de doublets de doublets (bas). Le découplage ^{31}P transforme ces signaux en singulets (haut).**

Autodécouplage

Le chimiste organicien manipule des molécules qui peuvent renfermer, outre le carbone et l'hydrogène, des éléments tels que l'azote, le chlore, le brome... L'isotope majoritaire de l'azote est

^{14}N (99,63 % ; I = 1) ; le chlore et le brome possèdent deux isotopes magnétiquement actifs de spin 3/2 (^{35}Cl 75,53 % ; ^{37}Cl 24,47 % ; ^{79}Br 50,54 % ; ^{81}Br 49,46 %). Or, ces noyaux quadripolaires se révèlent extrêmement discrets, puisqu'ils n'entraînent aucune apparition de multiplets dans les spectres ^{1}H et ^{13}C. Cependant, la multiplicité attendue est bien observée pour l'ion $[ClO_4]^-$, où l'atome de chlore est en site symétrique *(figure 8)*. Dans les molécules organiques chlorées en revanche l'atome de chlore est dans un site **dissymétrique** : la vitesse de relaxation quadripolaire de ^{35}Cl (et ^{37}Cl) est particulièrement rapide, ce qui signifie qu'il y a échange très rapide entre les différents états de spin de chacun de ces noyaux. Pour le noyau couplé au chlore, il en résulte un effet moyen, et observation d'un singulet unique ; on parle d'**auto-découplage** (ou self découplage).

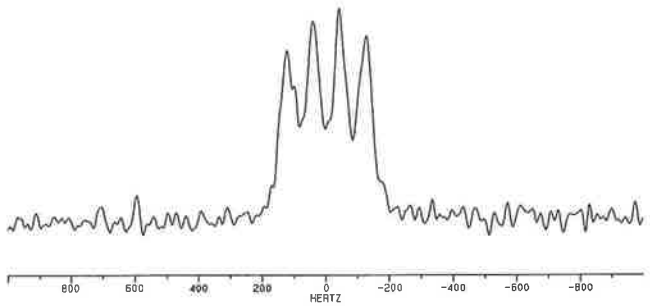

Figure 8 - **Spectre RMN ^{17}O (abondance naturelle) de l'ion ClO_4^- dans une solution aqueuse saturée de perchlorate de lithium. Les 4 raies correspondent au couplage, non résolu avec les 2 isotopes ^{35}Cl et ^{37}Cl (I = 3/2) . J = 83 Hz.**

Le couplage avec un noyau quadripolaire est formellement analogue à l'échange chimique entre deux sites : l'effet d'auto découplage (relaxation rapide) correspond à l'échange rapide (un seul signal), l'échange lent (deux signaux) correspondant à l'observation effective du multiplet (relaxation lente).

Remarque : nous avons vu que l'on ralentit la vitesse de relaxation quadripolaire par élévation de température *(vide supra)* : si à basse température, le système est autodécouplé (singulet), on peut obtenir le système couplé (multiplet) à haute température. L'évolution du spectre est donc exactement inverse de celle observée dans le cas de l'échange chimique, où l'élévation de température induit le passage du régime lent (plusieurs signaux) au régime rapide (un signal). L'intervention de noyaux quadripolaires dans des systèmes dynamiques peut rendre délicate l'analyse des spectres obtenus à températures variables.

Conclusion

Le chimiste de coordination étudie des systèmes qui renferment généralement plusieurs noyaux magnétiquement actifs. La résonance magnétique nucléaire est donc capable d'apporter un grand nombre d'informations structurales sur ces systèmes ; il serait cependant dommage de se contenter d'étudier les noyaux « familiers » tels que le proton, le carbone et le phosphore et de négliger l'exploration de noyaux plus « exotiques ». En particulier, du fait de sa position centrale dans les complexes et du fait de l'extrême sensibilité des paramètres RMN à toute modification structurale, le métal de transition occupe une situation privilégiée. De fait, certains noyaux, naguère pratiquement absents de la littérature RMN (tels que ^{95}Mo, ^{183}W) sont littéralement devenus des noyaux de « routine ». Pour la plupart de ces noyaux, il reste cependant beaucoup de chemin à parcourir, en particulier en ce qui concerne l'interprétation des déplacements chimiques.

D'un point de vue pratique, il est impensable que chaque laboratoire puisse acquérir les équipements nécessaires pour mener à bien toutes les expériences multinucléaires, y compris avec découplage hétéronucléaire. Dans ce domaine – comme dans d'autres domaines de la recherche d'ailleurs – les collaborations, avec mise en commun de moyens techniques, mais également de compétences scientifiques paraissent hautement souhaitables.

Cette présentation extrêmement rapide de la résonance magnétique multinucléaire est nécessairement incomplète. En particulier, nous n'avons pas abordé la RMN en phase solide, d'une approche complexe, mais potentiellement peut-être encore plus riche que la RMN haute résolution en phase liquide.

Bibiographie

Ouvrages de RMN

Ouvrages généraux et/ou à orientation chimie organique

Pople J.A., Schneider W.G., Bernstein H.J., *High Resolution NMR,* Mc Graw Hill, New York, **1959**.

Abragam A., *Les Principes du Magnétisme Nucléaire,* PUF, Paris, **1961**.

Mavel G., *Théories moléculaires de la Résonance Magnétique Nucléaire,* Dunod, Paris, **1966**.

Carrington A., Mc Lachlan A.D., *Introduction to Magnetic Resonance,* Harper, New York, **1967**.

Martin M.L., Delpuech J.J., Martin G.J., *Practical NMR Spectroscopy,* Heyden, London, **1980**.

Akitt J. W., *NMR and Chemistry,* Chapman and Hall, London, **1984**.

Harris R.K., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,* Longman, New York, **1986**.

Derome A. E., *Modern NMR Techniques for Chemistry Research,* Pergamon, Oxford, **1987**.

Dybowski C. and Lichter R.L., *NMR Spectroscopy Techniques,* Dekker, New York, **1987**.

Sanders J.K.M. and Hunter B., *Modern NMR Spectroscopy : A Guide for Chemists,* Oxford University Press, **1987**.

Canet D., *La RMN Concepts et méthodes,* Inter Editions, Paris, **1991**.

Günther H., *NMR Spectroscopy. Basic Principles, Concepts and Applications in Chemistry,* Wiley, New York, **1995**.

Aspect multinucléaire

Harris R. K., Mann B. E. Eds, *NMR and the Periodic Table,* Academic, Londres, **1978**.

Laszlo P. Ed, *NMR of Newly Accessible Nuclei,* Academic, Londres, **1983**.

Mason J. Ed, *Multinuclear NMR,* Plenum, New York, **1989**.

Granger P., Harris R.K. Eds, *Multinuclear Magnetic Resonance in Liquids and Solids - Chemical Applications,* NATO ASI Series, Kluwer, Dordrecht, **1990**.

Pregosin P.S. Ed, *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance,* Elsevier, Amsterdam, **1991**.

Références et notes

[1] Purcell E.M., Torrey H.C., Pound R.V., *Phys. Rev.*, **1946,** *69,* p. 37 ; Bloch F., Hansen W.W., Packard M., *Phys. Rev.*, **1946,** *69,* p. 127.

[2] La découverte de la résonance paramagnétique électronique (RPE) est pratiquement simultanée: Zavoisky E., *J. Phys. USSR.*, **1945,** *9,* p. 211.

[3] a) Proctor W.G., Yu F.C., *Phys. Rev.*, **1950,** *77,* p. 717 ; b) Dickinson W.C., *Phys. Rev.*, **1950,** *77,* p. 736.

[4] Ramsey N.F., *Phys. Rev.*, **1950,** *78,* p. 699.

[5] a) Proctor W.G., Yu F.C., *Phys. Rev.*, **1951,** *81,* p. 20 ; b) Gutowsky H. S., Mc. Call D.W., *Phys. Rev.*, **1951,** *82,* p. 748.

[6] Gutowsky H. S., Mc. Call D.W., Slichter C.P., *Phys. Rev.*, **1951,** *84,* p. 589.

[7] Le proton est le noyau d'observation la plus aisée et les spectres obtenus sont également relativement facilement interprétables, pour autant que l'on opère en milieu isotrope (solution). En phase solide en revanche, le spectre RMN protonique ne délivre des informations structurales qu'au prix d'une sophistication méthodologique et un savoir-faire, maîtrisés par un nombre restreint de groupes dans le monde.

[8] Sont commercialisés actuellement des appareils équipés d'une bobine supraconductrice de 18,8 Tesla, où le proton résonne à 800 MHz ; à titre de comparaison, l'appareil de RMN du chimiste est resté longtemps un spectromètre à induction de 1,4 Tesla (fréquence du proton à 60 MHz).

[9] Jeener J., Ampere International Summer School, Basko Polje, Yougoslavie, **1971**.

[10] Dans le cas de l'électron et de certains noyaux, le rapport gyromagnétique est négatif ; en toute rigueur, dans les formules permettant d'exprimer des grandeurs scalaires, à valeur positive (énergie, fréquence..) γ devrait figurer sous la forme $|\gamma|$.

[11] Voir par exemple : Harris R.K., *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy,* Longman, New York, **1986** ; *Handbook of Chemistry and Physics,* CRC, Boca Raton.

[12] Une autre manière de comparer RPE et RMN est d'exprimer la fréquence de la transition en fonction du facteur de Landé g et du magnéton de Bohr, β_e pour l'électron et β_n pour le noyau : $\nu = g\,\beta\,B_0$. Le facteur de Landé de l'électron libre est proche de 2 ; pour la RMN g dépend du noyau, la valeur maximale (cas du tritium) étant légèrement supérieure à 5. Les fréquences RPE et RMN sont donc dans des rapports voisins de $\beta_e/\beta_n = 1836$.

[13] a) Rappelons pour fixer les idées qu'à 300K, le terme k_BT correspond à une radiation de nombre d'ondes voisin de 200 cm^{-1} (infrarouge lointain), soit une fréquence de l'ordre de 6.10^{12} Hz.
b) Quoique faible, la différence de population Δp est néanmoins suffisante pour créer une aimantation macroscopique, colinéaire à B_0, qui suit la loi de Curie : c'est le paramagnétisme nucléaire, environ 10^6 fois plus faible que le paramagnétisme électronique.

[14] a) Pour les noyaux à faible abondance naturelle, il reste néanmoins la possibilité d'utiliser des échantillons enrichis : un facteur d'enrichissement de 10 entraîne une réduction du temps de spectromètre par un facteur 100. Bien évidemment, le coût de l'échantillon enrichi est d'autant plus élevé que l'abondance naturelle est faible.
b) A condition que le noyau soit couplé à un proton, on peut également en obtenir le spectre en bénéficiant du transfert de l'aimantation du proton : ce sont les séquences INEPT et DEPT, ainsi que les expériences de détection inverse, qui conduisent à de spectaculaires exaltations des signaux. Voir par exemple Cabeza J.A., Mann B.E., Brevard C., Maitlis P.M., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1985,** p. 65.

[15] Les termes « quadripôle » et « quadripolaires » (s'écrivant avec i) sont utilisés depuis fort longtemps en électricité, il ne paraît pas souhaitable d'utiliser une écriture différente en RMN ; l'adjectif "quadrupolaire" (avec u) provient de la traduction du terme anglais "quadrupolar".

[16] Il n'en est pas de même dans les solides, pour lesquels le temps de relaxation transversale est généralement très court (jusqu'à la microseconde) alors que le temps de relaxation longitudinale peut être extrêmement long (de quelques minutes à quelques heures).

[17] Avec de telles largeurs de raie, on peut s'affranchir de l'utilisation d'un solvant deutérié : la dérive éventuelle et les fluctuations de l'induction magnétique B_0 ne contribueront pas à un élargissement supplémentaire du signal de résonance.

[18] Du fait du fort moment magnétique de l'électron, la vitesse de relaxation par ce mécanisme est particulièrement élevée et l'emporte sur tous les autres mécanismes : une mesure fiable de temps de relaxation implique donc de s'affranchir des impuretés paramagnétiques, en particulier du dioxygène.

[19] De même qu'un moment dipolaire est égal au produit d'une charge par une distance ($\mu = qr$), un moment quadripolaire doit s'exprimer par le produit d'une charge par le carré d'une distance. C'est abusivement que l'on appelle moment quadripolaire la grandeur Q, homogène à une surface (généralement exprimé en unités 10^{-28} m^2).

[20] Akitt J. W., McDonald W.S., *J. Magn. Res.*, **1984,** *58,* p. 401.

[21] Vold R.R., Vold R.L., *J. Magn. Res.*, **1975,** *19,* p. 365.

[22] Par exemple, études de clusters du cobalt: Braunstein P., Rosé J., Granger P., Richert T., *Magn. Res. Chem.*, **1991,** *29,* S31 ; Kempgens P., Hirschinger J., Elbayed K., Raya J., Rosé J., Granger P., *J. Phys. Chem.*, **1996,** *100,* 2045.

[23] Proust A., Thouvenot R., Robert F., Gouzerh P., *Inorg. Chem.*, **1993,** *32,* p. 5299 ; Proust A., Thouvenot R., Roh S.-G., Yoo J.-K., Gouzerh P., *Inorg. Chem.*, **1995,** *34,* p. 4106.

[24] Robert J.M., Evilia R.F., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985,** *107,* p. 3733 ; Waugh, M., poster présenté à la 13e conférence de RMN expérimentale, Paris, mai 1996.

[25] Par exemple pour ^{195}Pt : Lallemand J.-Y., Soulié J., Chottard J.-C., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1980,** p. 436.

[26] Malheureusement, cette formule simplifiée est souvent utilisée sans que l'on se soit préoccupé de sa validité d'application.

[27] L'interaction dipolaire est néanmoins reponsable du mécanisme de relaxation dipolaire.

[28] Gillespie R.J., Granger P., Morgan K.R., Schrobilgen G.J., *Inorg. Chem.*, **1984,** *23,* p. 887.

[29] Maliarik M., Berg K., Eriksson L., Glaser J., Tóth I., Zékány L., 31st ICCC, Vancouver, **1996,** 8P19.

[30] Thouvenot R., Tézé A., Contant R., Hervé G., *Inorg. Chem.*, **1988,** *27,* p. 524.

[31] Thouvenot R., Contant R. résultats non publiés.

[32] Banse F. Thèse de l'Université P. et M. Curie, **1995**.

[33] Mayer C., Rapport de stage de DEA de chimie inorganique, Université Pierre et Marie Curie, **1996**.