

SPECTROSCOPIE DE RAISONNANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN)

Introduction

La spectroscopie qui a eu le plus grand impact sur la détermination des structures organiques est, de loin, la spectroscopie RMN. C'est à la fin des années 1950 que des spectromètres de RMN firent leur entrée dans le commerce et depuis cette date, ils sont devenus des instruments indispensables du chimiste organicien. On jettera d'abord un bref regard sur la théorie et on verra ensuite quelles informations pratiques on peut tirer d'un spectre RMN.

I. Principe d'obtention d'un spectre RMN

1. Théorie

Certain noyau atomiques se comporte comme s'ils tournaient sur eux même. Ces noyaux étant chargés et une particule chargée en rotation créant un champ magnétique, ils se comportent comme de tous petits aimants : on dit qu'ils ont un **spin**. Le seul que l'on examinera en détail est le noyau d'hydrogène ^1H .

Quand des noyaux possédant un spin sont placés entre les pôles d'un aimant très puissant, ils peuvent prendre deux orientations par rapport au **champ magnétique**, soit l'alignement sur lui, soit l'alignement contre lui (ceux qui sont alignés sur le champ ont une énergie un peu plus basse que ceux qui sont aligné contre lui)

En soumettant simultanément ces noyaux à une **radiation électromagnétique** $h\nu$ convenable, il est possible d'exciter les noyaux de basse énergie et de les faire passer d'un niveau (ou d'un état de spin) inférieur à un niveau supérieur.

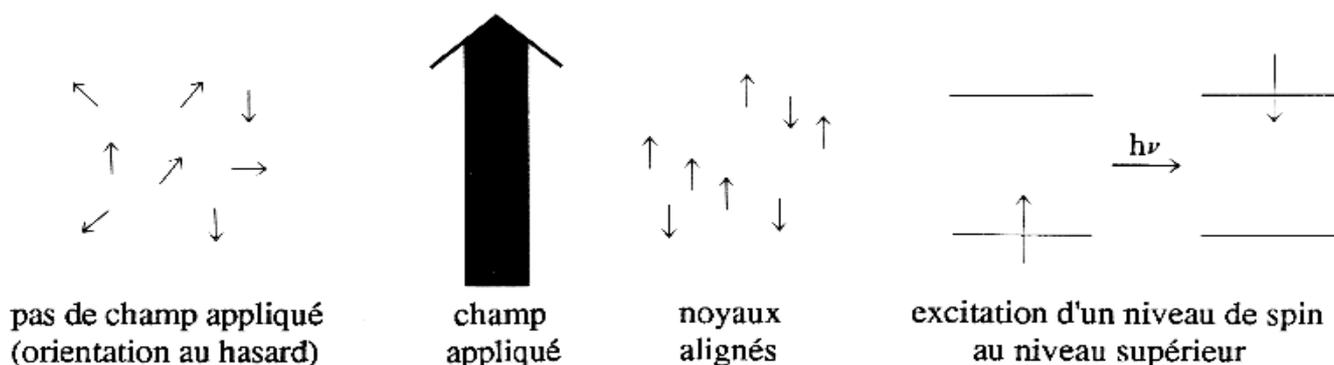


Figure 16.7 Orientation des noyaux dans un champ magnétique externe et leur excitation d'un niveau énergétique de spin au niveau supérieur.

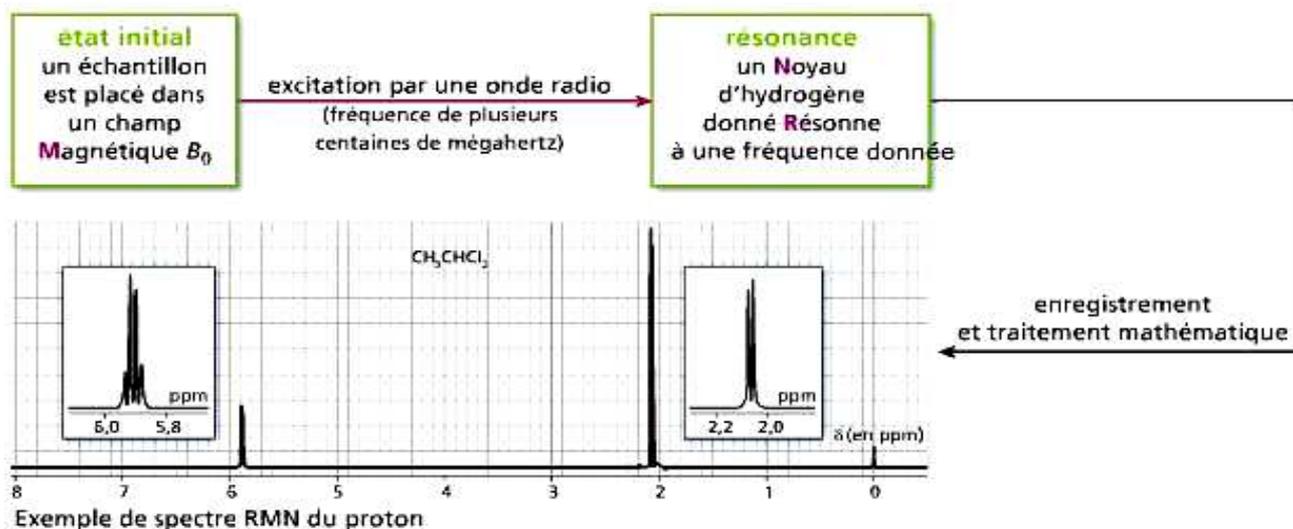
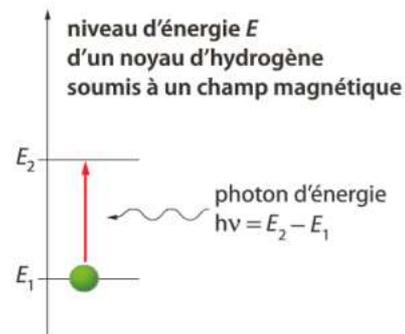
La différence énergétique séparant ces deux niveaux dépend de l'intensité du champ magnétique appliqué : plus fort est ce champ, plus grande est la différence entre les niveaux.

2. Obtention d'un spectre RMN :

On obtient généralement les spectres RMN du proton de la manière suivante :

- On dissout un échantillon du composé à étudier dans un **solvant inerte**, ne comportant pas d'atome d'hydrogène.
- On ajoute à cette solution un **composé de référence : le TMS**
- La solution contenue dans un tube en verre mince est ensuite placée au centre d'un **champ magnétique puissant**. Les noyaux s'alignent alors sur ou contre le champ
- On soumet ensuite ses noyaux à une **radiation électromagnétique** dont on augmente progressivement la fréquence. L'énergie apportée au noyau s'accroît donc progressivement et quand cette énergie correspond exactement à la différence entre les énergies des états de spin inférieur et supérieur, elle est absorbée par le noyau qui passe alors à un niveau d'énergie supérieur. On dit alors que ceux-ci sont en résonance avec la fréquence de la radiation appliquée, d'où le terme de résonance magnétique nucléaire.
- Le graphique donnant l'énergie absorbée par l'échantillon en fonction de la fréquence appliquée constitue le spectre RMN.

Extrait de l'« introduction à la chimie organique » HART/CONIA Interédition



Le spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, amas de pics fins. Chaque signal correspond à un atome ou un groupe d'atome d'hydrogène.

3. Effet d'écran ou blindage

De ce qui précède, on pourrait croire que tous les protons d'une molécule devraient résonner simultanément pour la même fréquence. S'il en était ainsi, cela nous donnerait très peu d'information car beaucoup de composés comportant des protons auraient le même spectre. Heureusement, il n'en est rien :

La fréquence de la radiation qu'absorbe un proton dépend de son environnement immédiat dans la molécule.

En effet, tout proton d'une molécule donnée est plus ou moins protégé du champ magnétique appliqué (on dit qu'il est plus ou moins « blindé ») par le mouvement des électrons des atomes et des liaisons qui l'entourent. L'importance du « blindage » dépend de la densité de ces divers électrons.

Plus le blindage est important, plus le champ magnétique effectivement ressenti est faible et plus la fréquence de résonance du proton est faible.

4. Composé de référence et déplacement chimique

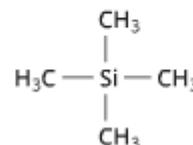
• Utilité du composé de référence

Afin de pouvoir comparer toutes les mesures de RMN, on ajoute une molécule de référence dans les échantillons analysés : le tétraméthylsilane (TMS)

Il y a trois raisons essentielles au choix de ce composé chimique de référence :

- Ses 12 protons sont chimiquement équivalents et **ne donnent qu'un seul signal qui sert de référence.**
- Ces protons présentant un blindage très fort, le champ magnétique ressenti par ceux-ci est très faible de même que la fréquence mettant ses protons en résonance. **un pic facilement identifiable** apparaît donc pour une fréquence de résonance plus faible que la plupart des protons des composés organiques.
- Il est **inerte** et ne réagit pas avec les composés organiques, de plus étant **volatil**, on peut l'enlever facilement après les mesures.

Le tétraméthylsilane (TMS) est une espèce chimique ajoutée à l'échantillon à étudier avant d'enregistrer le spectre.



• Introduction d'une nouvelle grandeur : le déplacement chimique

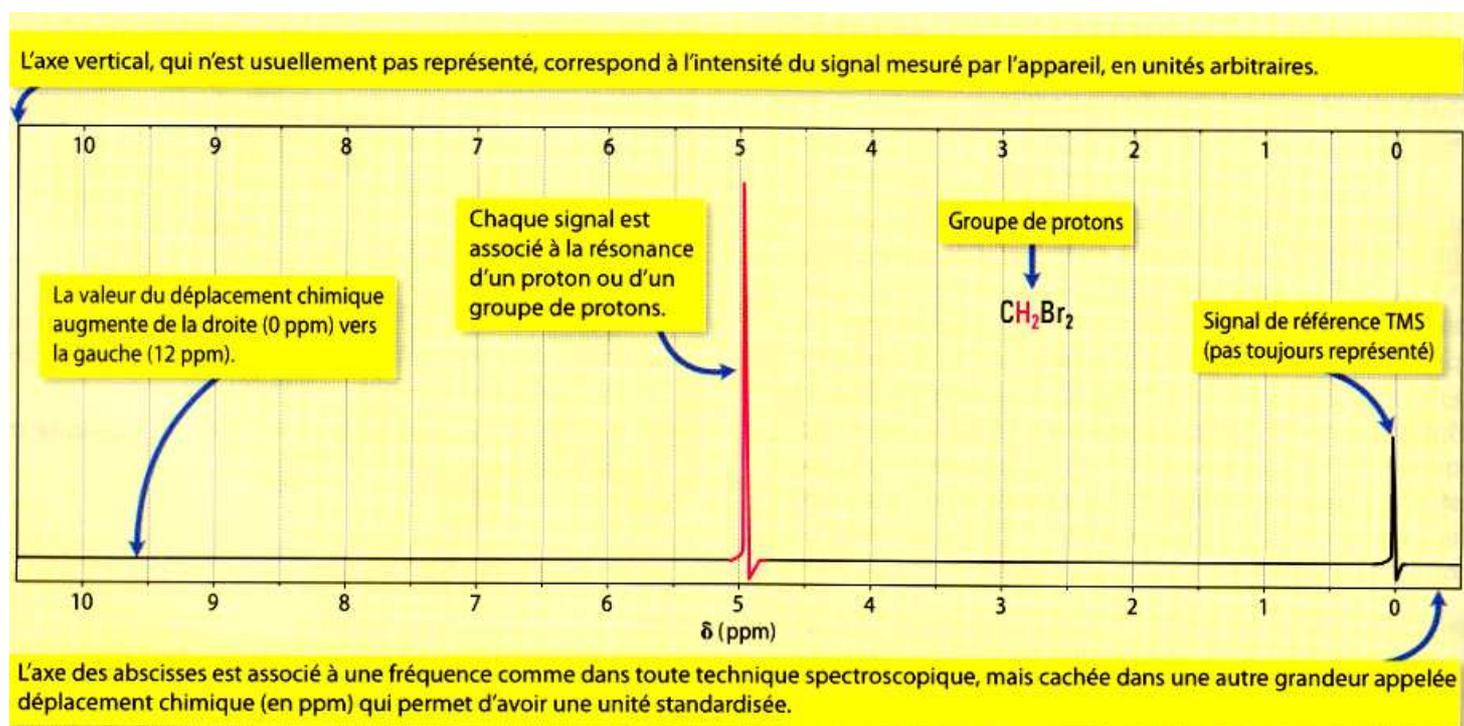
La fréquence de résonance des protons dépend du champ magnétique auquel ils sont soumis

Afin que les spectres tracés soient indépendants du spectromètre utilisé, les chimistes convertissent cette fréquence de résonance en une grandeur appelée déplacement chimique δ qui ne dépend pas du champ magnétique de fonctionnement du spectromètre.

Le déplacement chimique d'un proton est sa valeur δ par rapport au pic de référence du TMS. C'est une grandeur sans dimension qui s'exprime en ppm (partie par million)

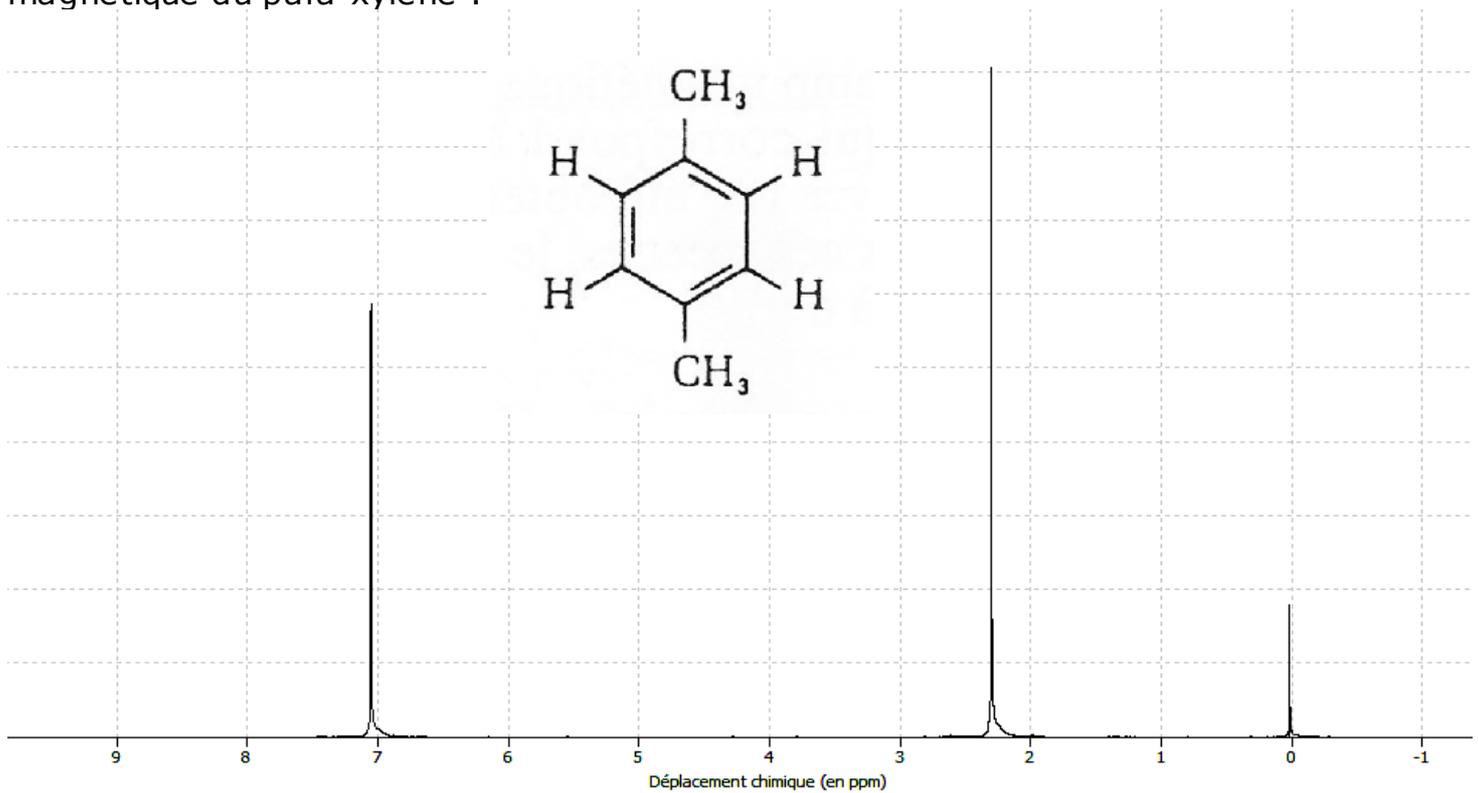
Plus un proton est blindé :

- moins il ressent le champ magnétique auquel est soumise la solution
- plus sa fréquence de résonance est faible
- **Plus son déplacement chimique sera faible**



II. Analyse d'un spectre RMN

Examinons quelques spectres. La figure ci-dessous donne le spectre de résonance magnétique du para-xylène :



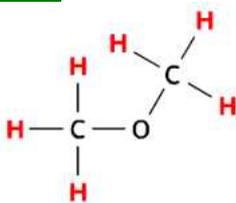
Ce spectre est très simple, constitué seulement de deux pics un pic à $\delta = 2,30$ ppm et un autre à $\delta = 7,10$ ppm. **Il est raisonnable de penser qu'ils sont causés par deux types de protons différents de la molécule.**

1. Notion de proton équivalent

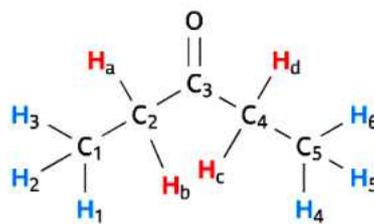
Le déplacement d'un proton dépend de son environnement, c'est-à-dire de la densité électronique autour de lui.

Des protons qui ont le même environnement dans la molécule sont équivalents : ils ont le même déplacement chimique.

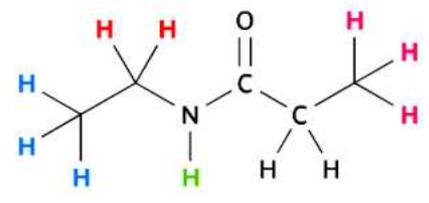
Exemple :



• Tous les protons sont équivalents : un seul signal en RMN.

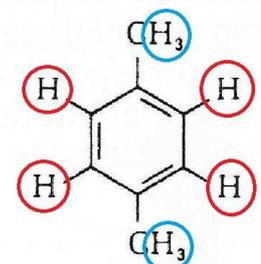


• Deux groupes différents de protons équivalents : deux signaux en RMN.



• Cinq groupes différents de protons équivalents : cinq signaux en RMN.

Dans le cas du para-xylène, les 4 hydrogènes du cycle aromatique sont équivalents et les 6 hydrogènes des groupes méthyles aussi, c'est pourquoi on observe l'apparition de deux pics sur le spectre. **Mais à quels protons peut-on précisément attribuer l'un ou l'autre des pics ?**



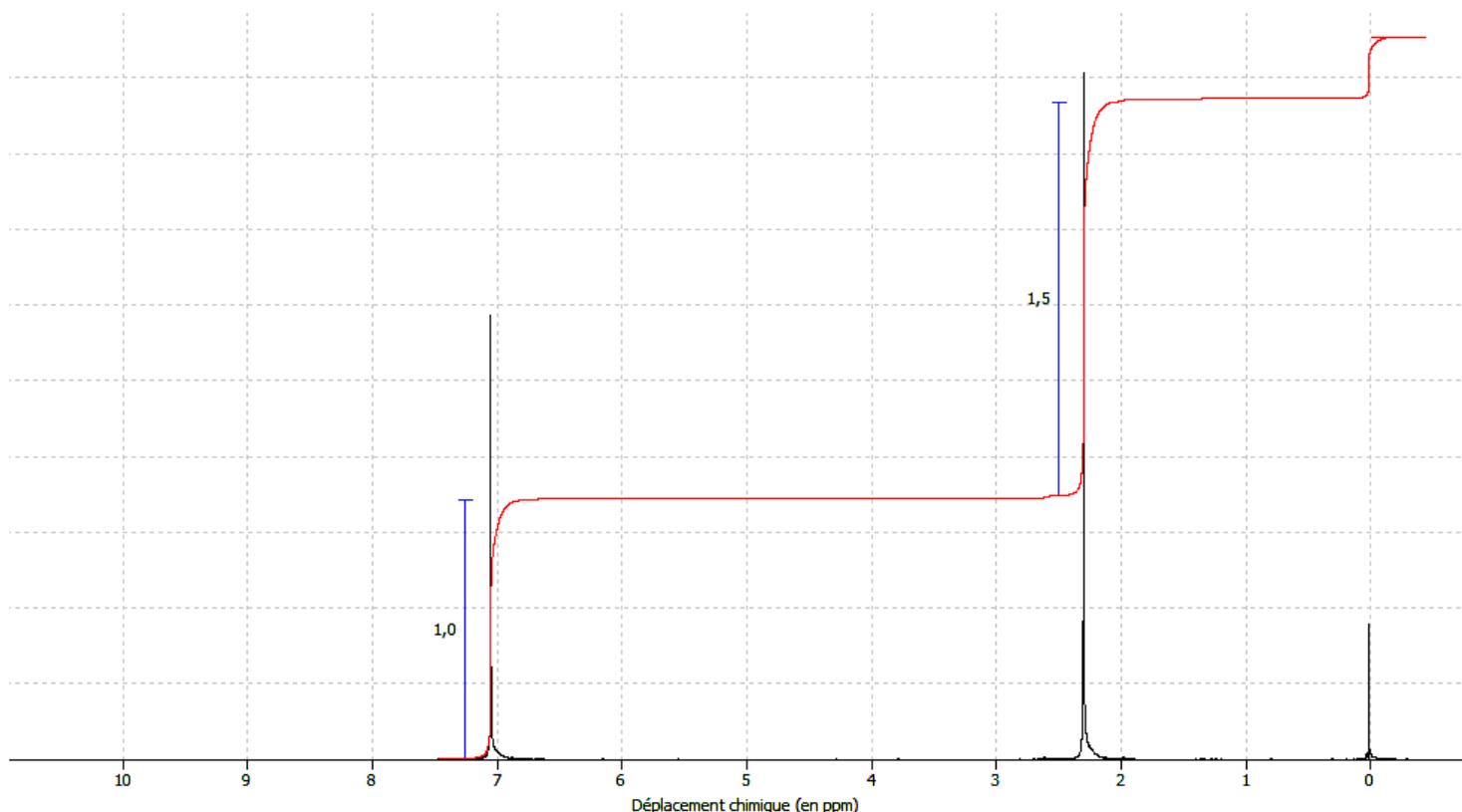
2. Information donnée par la courbe d'intégration

Afin de savoir quel pic attribuer à quel proton il faut s'intéresser à l'air de chaque pic. En effet pour chaque groupe de protons équivalent, l'intensité des pics, donc l'aire se situant sous chaque pic est directement proportionnelle au nombre de proton responsable du pic.

Cet air est déterminé à l'aide de la courbe d'intégration : il s'agit d'une courbe en palier dont chaque saut est proportionnel à l'air du signal et donc au nombre de protons équivalents.

La hauteur relative des paliers de la courbe d'intégration indique les proportions de proton dans chaque groupe de protons équivalent.

Exemple :



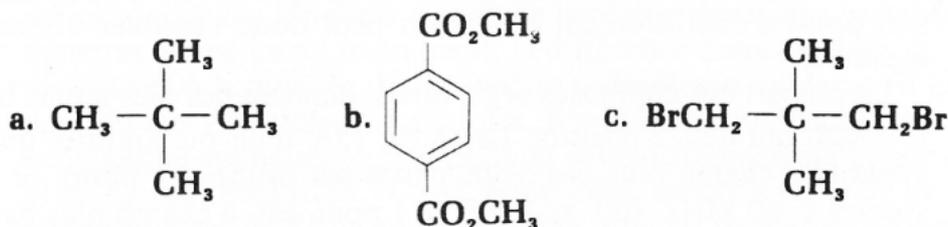
Dans le cas du para-xylène :

On constate que les aires relatives des pics à 2,30 ppm et 7,10 ppm du spectre sont dans un rapport $\frac{1,5}{1,0}$ (ou $\frac{6 \rightarrow \text{les 6 hydrogènes des méthyles}}{4 \rightarrow \text{les 4 hydrogènes du cycle aromatique}}$)

Cela permet d'attribuer le premier pic aux 6 protons des méthyles et le deuxième pic aux quatre protons du cycle aromatique

Activité :

1°> Combien de pics devraient avoir les spectres de RMN des composés suivants ? Si l'on attend plus d'un pic, quelles seraient leurs aires relatives ?



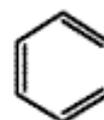
2°> Lesquels des composés suivants donnent un spectre de RMN ne comportant qu'un seul pic ?



3. Comparaison avec les tables de déplacement chimique.

Un mode plus général d'attribution des pics aux protons des molécules est d'en comparer les déplacements chimiques à ceux de protons semblables d'un composé de référence.

Par exemple, le benzène lui-même à 6 protons équivalents et son spectre RMN ne comprend qu'un seul pic vers 7,30 ppm. D'autre composé aromatique ne donnent aussi qu'un seul pic dans cette région. On peut penser que les protons des cycles aromatiques auront des déplacements chimiques vers 7 ppm



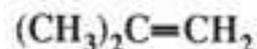
En dressant les spectres de RMN d'un grand nombre de composés de structure connue, relativement simple, on a déterminé les déplacements chimiques de protons situés dans des environnements chimiques des plus variés. Le tableau ci-contre donne les déplacements chimiques de plusieurs types de protons :

Proton	δ (en ppm)
H-C-C	0,5-1,5
H-C-C-O	1,4-2,0
H-C-C=C	1,6-2,3
H-C-Ar	2,3-3,0
H-C-CO-	2,2-2,7
H-C-CO-O-	2,0-2,3
H-C-O-C	3,3-3,7
H-C-OH	3,4-3,0
H-C-O-Ar	3,8-4,3
H-C-O-CO-	3,7-4,8
H-O-C-	1,0-6,0
H-C-N-	2,3-2,8
H-C-C=C-CO	2,0-2,4
H-C=C-CO	4,0-6,5
H-C-X avec X = {F, Cl, Br, I}	1,9-4,2
H-C-C-X	1,5-1,9
H-CO-	9,5-12
-CO-O-H	9,0-12
Ar-H	6,0-8,5

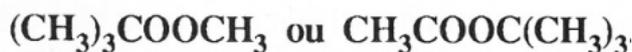
Ar = aromatique

Activité :

1°> Au moyen du tableau ci-dessus, décrire les spectres RMN attendu pour les molécules suivantes :



2°> Un ester est supposé être :

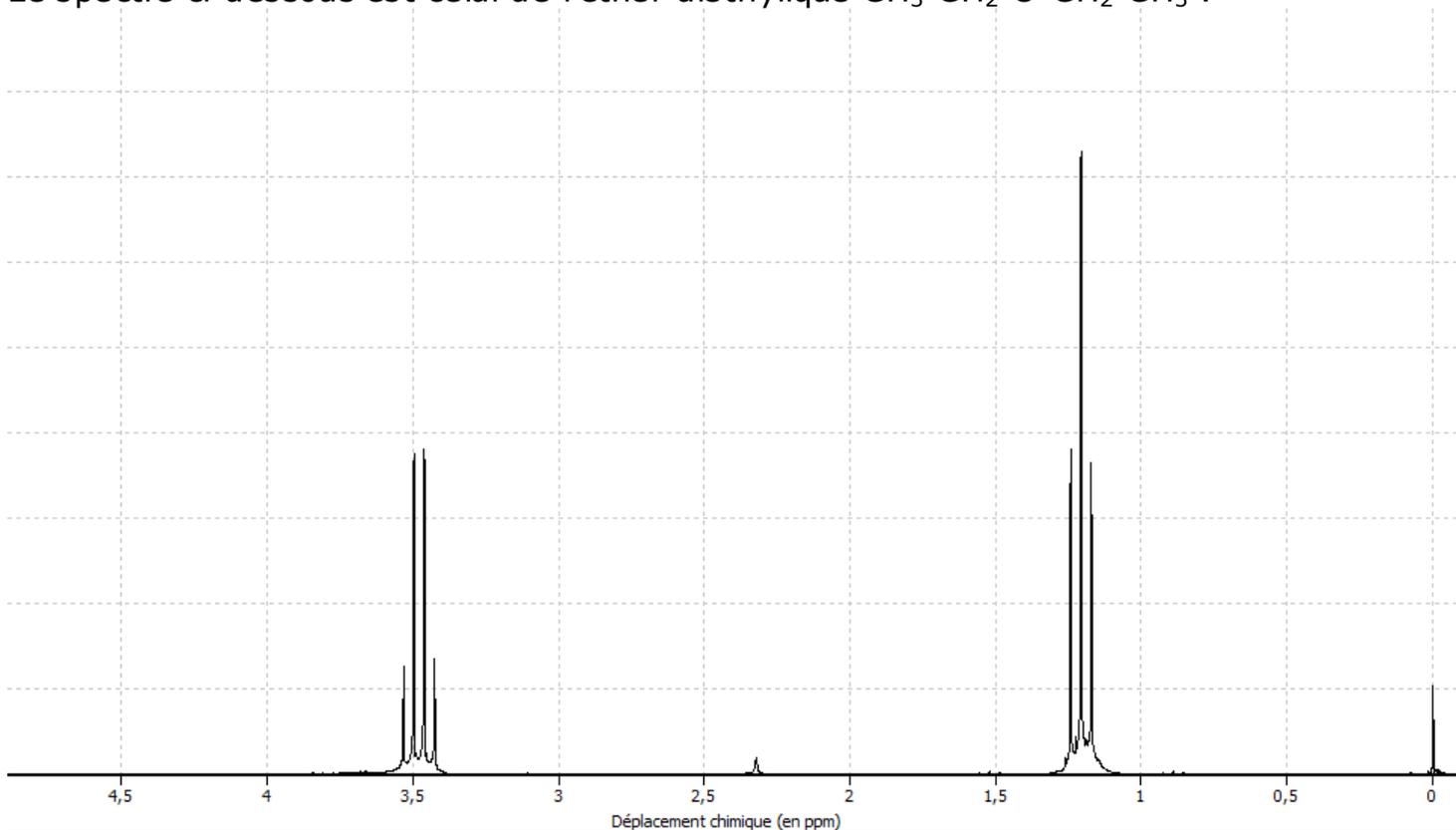


Son spectre RMN comprend deux pics à $\delta = 0,9$ et $\delta = 3,6$ (d'aires relative 3/1).
Quel est cet ester ? Quel serait le spectre de l'autre ester ?

4. Multiplicité des signaux

Beaucoup de composé donnent des spectres plus complexes que ceux de simples pics (appelés singulet) pour chaque type de proton. Examinons donc quelques-uns de ces spectres plus complexes pour tenter d'en tirer quelques nouvelles informations d'ordre structural.

Le spectre ci-dessous est celui de l'éther diéthylique $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$:



Le tableau des déplacements chimiques nous indique que deux signaux d'aires relatives 6/4 sont attendus vers $\delta = 1,4$ pour les 6 protons équivalent des CH_3 - et $\delta = 3,4$ pour les 4 protons équivalent des CH_2 adjacent à un atome d'oxygène.

Le spectre montre bien des absorptions dans ces régions avec des aires totale attendues, mais il ne s'agit plus de singulet !!

Le signal des méthyles est divisé en 3 pics (un triplet, dont les aires relatives sont 1/2/1) tandis que le signal des CH_2 est divisé en 4 pics (un quartet d'aires relatives 1/3/3/1)

Que nous apprennent ses signaux sur la structure de la molécule ?

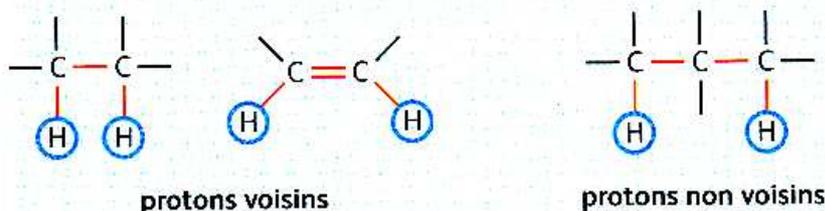
On sait que dans une molécule, chaque proton (ou atome d'hydrogène) se comporte comme un petit aimant. Quand on dresse le spectre RMN, chaque proton « sent » non seulement le très puissant champ magnétique appliqué, mais aussi le très faible champ magnétique dû aux protons voisins.

Le champ magnétique auquel sont soumis les protons dont on enregistre les pics est donc légèrement perturbé par les très faibles champs dus aux protons du voisinage ce qui engendre une division des pics observés sur le spectre : on dit qu'il y a couplage entre protons.

On peut prévoir quelle doit être la division des pics en appliquant la règle dite règle n+1 :

Si un proton ou un ensemble de protons équivalents à n protons voisins dont le déplacement chimique est nettement différent, son signal RMN sera divisé en n+1 pics.

Deux protons sont dits **voisins** s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples.



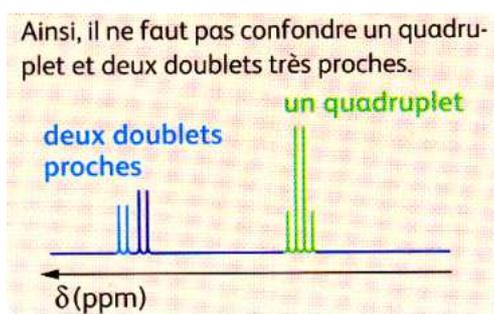
Exemple :

Dans le cas de la molécule d'éther diéthylique, chaque proton de CH_3 à deux protons voisins (ceux de CH_2) et le signal RMN du CH_3 est divisé en $2+1 = 3$ pics.

De même chaque proton de CH_2 à 3 protons voisins (ceux de CH_3) et le signal RMN du CH_2 est divisé en $3+1 = 4$ pics

Remarque :

- Allure des pics après couplage →



- Le couplage diminue vite quand la distance entre les deux protons augmente, il n'est véritablement appréciable que pour deux protons voisins, c'est à dire lié à deux carbone adjacent**
- Deux protons chimiquement équivalents ne se couplent pas l'un l'autre**

Allure du massif	Nom	Nombre de protons voisins (= nombre d'atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone adjacent)
	Singlet	Le proton à l'origine du signal n'a pas de proton voisin.
	Doublet	Le proton à l'origine du signal a 1 proton voisin.
	Triplet	Le proton à l'origine du signal a 2 protons voisins.
	Quadruplet	Le proton à l'origine du signal a 3 protons voisins.
	Quintuplet	Le proton à l'origine du signal a 4 protons voisins.
	Multiplet de forme complexe	Signal non analysable.

III. Conclusion

La spectroscopie RMN du proton pourra donner les types de renseignements suivant :

- 1- Le nombre de signaux et leur déplacement chimique permettront d'identifier les types de protons chimiquement différents de la molécule**
- 2- L'aire totale des pics dira combien il y a de proton de chaque type dans la molécule.**
- 3- L'examen du signal de chaque proton et notamment les couplages renseignera sur le nombre et les types de protons voisin.**