

Partie VI : Spectroscopie RMN

1. Introduction

La résonance magnétique nucléaire est une technique d'analyse de petites molécules. Elle permet d'accéder à des informations sur la structure développée mais aussi sur la stéréochimie de la molécule. Cette technique est aussi utilisée pour des études conformationnelles de plus grosses molécules comme les protéines. Son application la plus courante est l'imagerie par résonance magnétique IRM (figure 38).

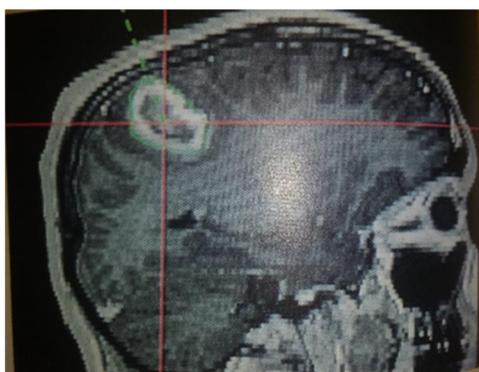


Figure 38: IRM de l'encéphale.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) utilise les propriétés magnétiques des noyaux de certains isotopes de spin non nuls. Les principaux types de spectres sont ceux du proton ^1H et du carbone ^{13}C . Les spectres de ^1H -RMN sont les plus simples, ils fournissent trois principaux types de renseignements :

- Le déplacement chimique qui caractérise la position du signal dans le spectre apporte des renseignements sur l'environnement des protons.
- L'intégration permet de déterminer le nombre de protons qui correspond à chaque signal.
- Le couplage reflète les relations entre les groupes de protons (voisinage).

Les applications de la RMN se développent constamment avec l'augmentation de la puissance des appareillages, l'outil informatique et les méthodes multidimensionnelles.

2. Principe simplifié de la RMN du proton (^1H -RMN)

Les noyaux des atomes d'hydrogène se comportent comme de petits aimants car ils possèdent un moment magnétique de spin. Les vecteurs champs magnétiques associés aux noyaux sont dirigés dans toutes les directions de l'espace. L'application d'un champ

magnétique puissant B_0 (ou H_0) à une population de protons entraîne l'alignement des vecteurs champs magnétiques des protons selon deux directions : l'une parallèle au vecteur B_0 (protons de spin $+1/2$) et l'autre antiparallèle à B_0 (protons de spin $-1/2$). Ces deux orientations sont d'énergie voisine et donc d'abondance comparable (figure 39).

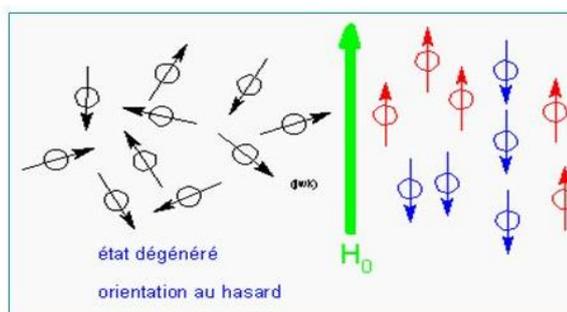


Figure 39: Orientation des moments magnétiques nucléaires.

L'apport d'énergie $E = h\nu$ à un tel système entraîne l'excitation d'une partie des protons d'état de spin $+1/2$ au niveau $-1/2$. Le retour à l'état initial des protons excités est dénommé relaxation. Selon l'environnement, les protons absorberont pour des valeurs d'énergie différentes (figure 40).

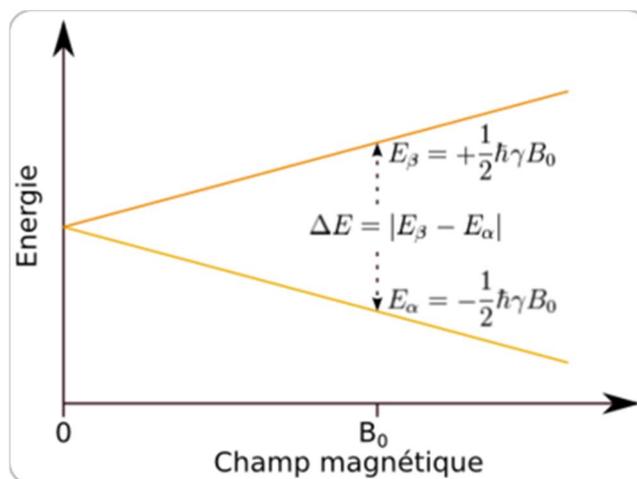


Figure 40 : Absorption d'énergie permettant le passage au niveau excité.

3. Déplacement chimique

Des protons de même environnement ont le même déplacement chimique ; ils sont dit équivalents.

3.1. Echelle des déplacements chimiques

L'utilisation d'une échelle en fréquence ne serait pas d'usage facile car, pour un même proton, cette fréquence varie selon la nature du spectrographe utilisé. On préfère l'échelle en ppm (partie par million) qui est définie comme suit :

$$\delta_i = (\nu_i - \nu_0) / \nu_0$$

Où :

δ_i : Déplacement chimique du proton H_i

ν_i : Fréquence d'absorption de H_i

ν_0 : Fréquence d'absorption de la référence

Les protons de la plupart des molécules absorbent entre 0 et 15 ppm.

3.2. Référence : le tétraméthylsilane (TMS)

Le tétraméthylsilane possède 12 protons équivalents. Il donne donc un signal unique et intense. Les protons du TMS ont un déplacement chimique différent de ceux des molécules usuelles. Enfin, c'est un produit volatil aisément éliminé de l'échantillon (figure 41).

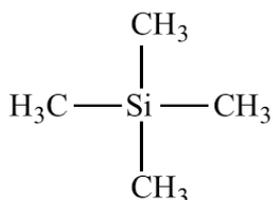


Figure 41: Structure du TMS, étalon interne.

3.3. Echantillon utilisé pour effectuer une RMN

Les spectres de RMN sont réalisés en solution diluée (1 à 2 mg) du produit étudié dans 0,5 mL de solvant. Afin d'éviter que les signaux du solvant ne masquent ceux du produit étudié, on utilise des solvants deutériés ne contenant pas de protons (le deutérium n'absorbe pas en RMN) tels que le CDCl_3 (deutérochloroforme) ou D_2O (eau lourde).

3.4. Valeurs des déplacements chimiques

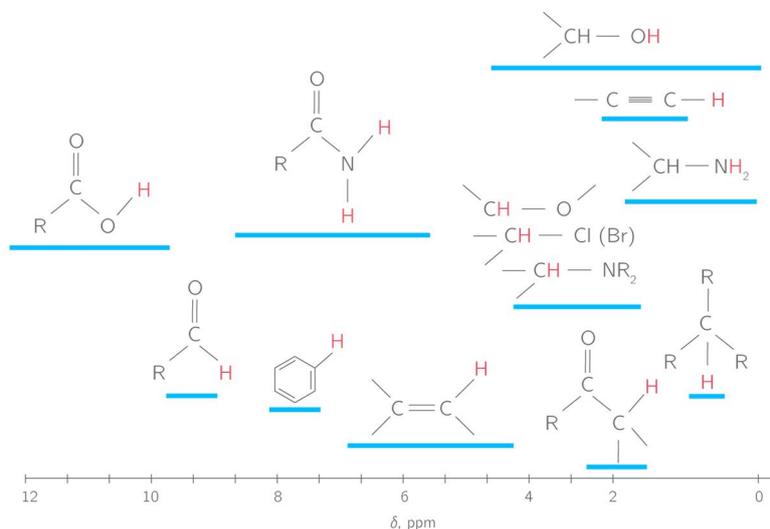
Les déplacements chimiques approximatifs pour une série de protons sont indiqués dans la figure 42. Les protons présents sur des hétéroatomes peuvent être absorbés dans des zones de déplacement chimique plus larges que celles de protons situés sur des carbones. Les déplacements chimiques varient pour ces protons en fonction de la concentration du produit étudié et de la nature du solvant.

Exemples:

ROH = 2 à 6 ppm

RCOOH = 10 à 14 ppm

NH = 2 à 7 ppm

**Figure 42 :** Principaux déplacements chimiques.**3.5. Interprétation du phénomène de déplacement chimique**

Le champ B reçu par proton présent dans une molécule diffère du champ B_0 émis par l'appareil. Les électrons de liaison constituent des écrans qui atténuent localement le champ. Donc une densité électronique élevée autour d'un proton sera un écran efficace. Un champ magnétique élevé sera nécessaire pour que ce proton absorbe. Le proton est dit blindé : il absorbe à champ fort. Inversement si l'écran est faible, le proton est dit déblindé : il absorbe à champ faible.

4. Intégration

Dans un spectre de RMN, la surface comprise sous chaque pic est proportionnelle au nombre de protons qui correspond à ce signal. Cette surface est mesurée par l'appareil lorsque l'on enregistre le spectre selon le mode d'intégration. Dans l'exemple du spectre de la 1-chloropropan-2-one, l'intégration du pic à $\delta = 2$ ppm est une fois et demie celle du pic à 4 ppm.

La figure 43 montre un exemple d'une courbe d'intégration dans le spectre de l'éthanol.

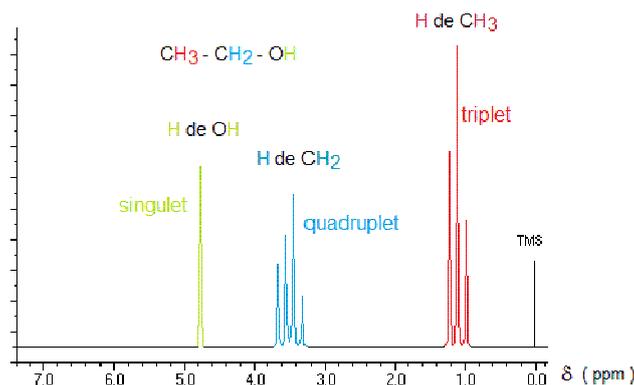


Figure 43: Intégration du spectre de l'éthanol.

5. Couplage

Considérant le cas de deux protons ayant des environnements différents (protons équivalents) et portés par deux carbones voisins. Chacun des deux protons ne se présentera pas sous forme d'un signal unique mais d'un signal multiple : doublet. Ces deux protons sont dits couplés entre eux et la distance séparant les pics constituant les doublets est la constante de couplage, notée J , elle est mesurée en Hz. Le déplacement chimique de chacun des protons se situe au milieu des doublets (figure 44).

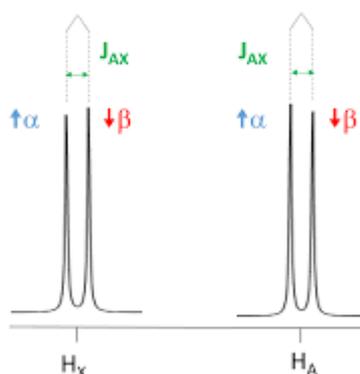


Figure 44: Couplage de deux protons inéquivalents.

5.1. Interprétation

Nous avons vu que les noyaux des atomes se comportent comme de petits aimants qui peuvent avoir deux orientations possibles.

Dans environ la moitié des molécules, les vecteurs champ magnétique des protons H_A recevront un champ magnétique supérieur à celui appliqué par l'appareil. Inversement, dans l'autre moitié des molécules, les vecteurs champ magnétique des protons H_A seront dirigés dans le sens inverse de B_0 et les protons H_x situés proches de H_A subiront un champ

magnétique inférieur à celui appliqué par l'appareil. En conséquence, les protons Hx recevront pour deux valeurs l'énergie électromagnétique pour lesquels ils absorbent.

Le couplage s'atténue avec le nombre de liaisons séparant les protons couplés. On note singulet (s) un signal unique (non couplé), doublet (d) signal double, triplet (t) signal triple, quadruplet (q) signal quadruple, quintuplet (p) multiplicité de 5, hexuplet (hx) multiplicité de 6 (tableau III).

Tableau III: Triangle de Pascal.

Nombre de voisins (n)	de	Nombre de pics (n + 1)	Nom du multiplet	Intensité relatives des pics
0		1	Singulet	1
1		2	Doublet	1-1
2		3	Triplet	1-2-1
3		4	Quadruplet	1-3-3-1
4		5	Quintuplet	1-4-6-4-1
5		6	Sextuplet	1-5-10-10-5-1

Exemple : Cas de deux groupes couplés entre eux : le 1,1,2-trichloroéthane. Ce spectre est d'abord interprété en considérant les déplacements chimiques et les intégrations (figure 45, tableau IV).

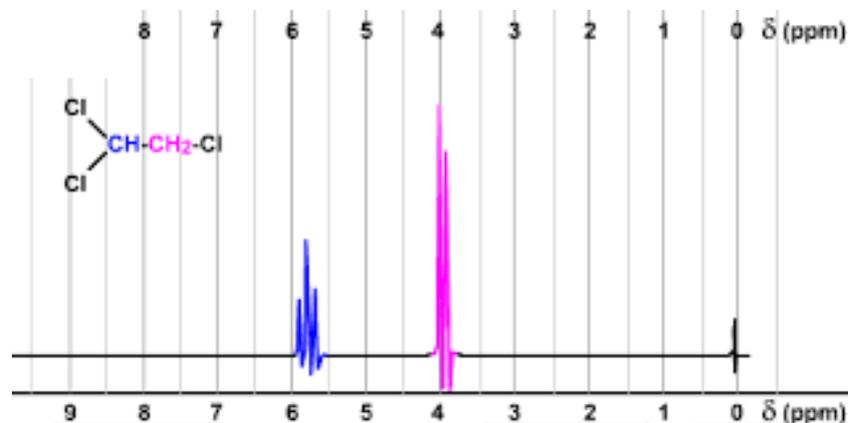


Figure 45 : Multiplicité des signaux du 1, 1, 2-trichloroéthane.

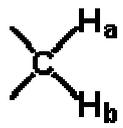
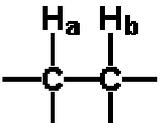
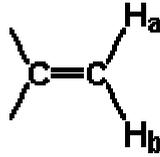
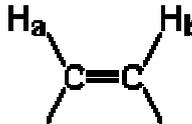
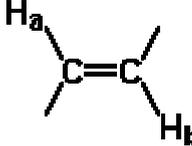
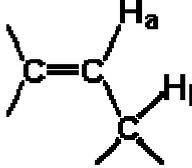
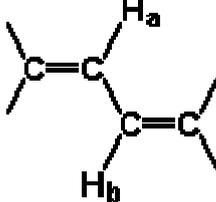
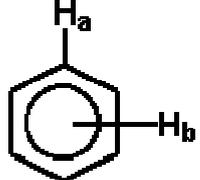
Tableau IV : Déplacement chimique, multiplicité et intégration de deux types de protons.

Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Intégration	Attribution
3,7	d	2	CH ₂
5,6	t	1	CH

5.2. Valeurs des constantes de couplage

Les valeurs des constantes de couplage sont données en Hz car le couplage ne dépend pas de l'appareil utilisé (tableau V). La mesure de la constante de couplage permet de connaître la configuration d'un éthylénique.

Tableau V : Valeurs des constantes de couplage.

Composés	J_{ab} (Hz)
	8 - 20 dépendant de l'angle θ H-C-H
	8 - 20 dépendant de l'angle dièdre
	0 - 3,5
	5 - 14
	11 - 19
	4 - 10
	11 - 13
	7 - 10 ortho 2 - 3 méta <1 para

6. Appareillage

L'appareil de RMN est constitué d'un aimant créé par une bobine supraconductrice. Elle est donc à très basse température dans l'hélium liquide (-269°C) puis l'ensemble est contenu dans un vase rempli d'azote liquide (-196°C). La bobine est piloté par un ordinateur et nécessitent des remplissages fréquents en azote liquide et hélium liquide (figure 46).

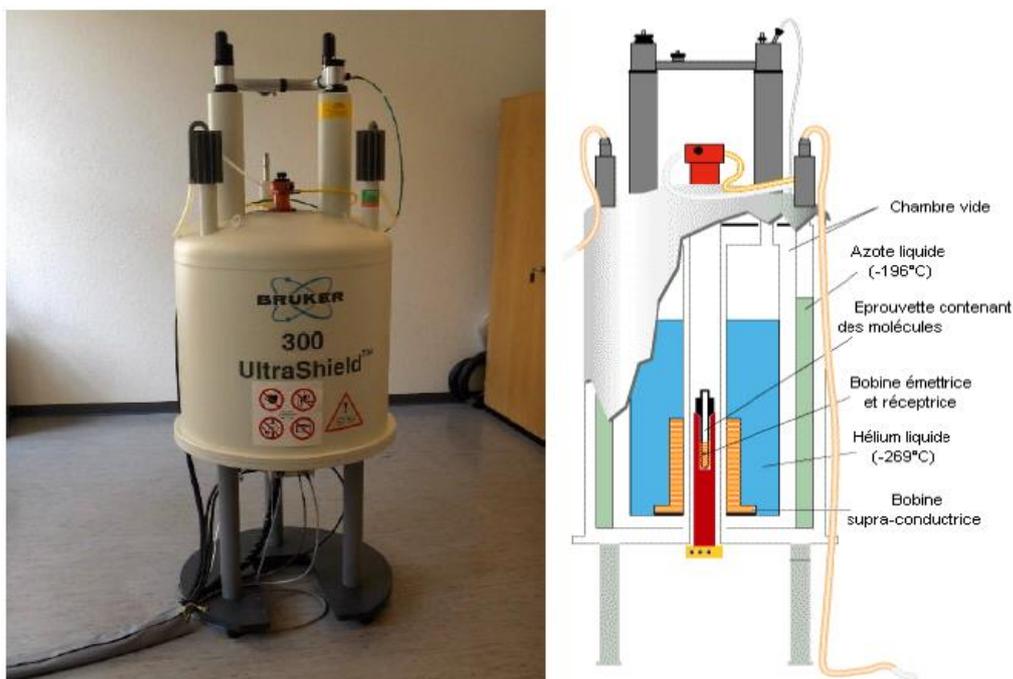
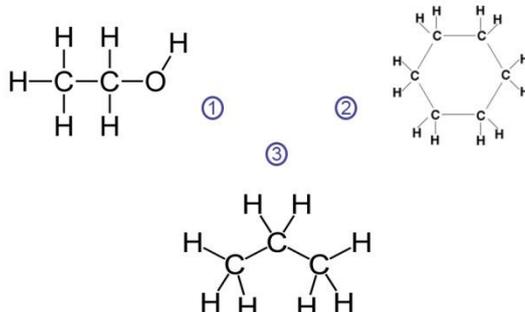


Figure 46: Photographie et vue en coupe d'un spectromètre RMN.

Exercices

Exercice 1

A partir des formules chimiques ci-dessous, déterminer les groupes de protons équivalents dans chaque molécule.



Corrigé

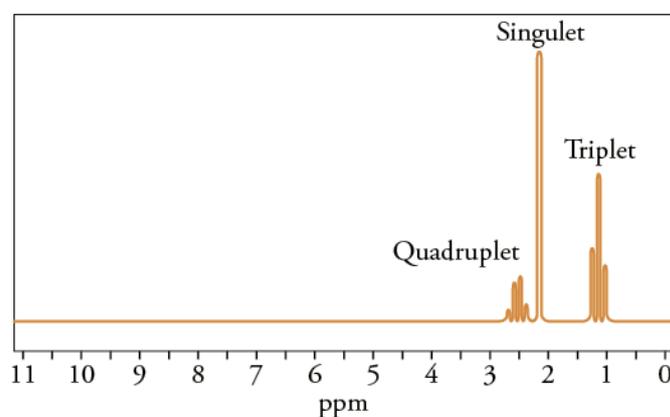
-Pour la molécule **1**, il y a trois groupes de protons équivalents donc trois signaux en RMN : un triplet, un doublet et un singulet.

-Pour la molécule **2**, il y a un seul groupe de protons équivalents donc un seul signal en RMN : un singulet.

-Quant à la molécule **3**, il y a deux groupes de protons équivalents donc deux signaux en RMN : un triplet et un massif à 7 pics (heptuplet).

Exercice 2

La figure suivante représente le spectre RMN de C₄H₈O (butan-2-one), attribuer chaque signal de ce spectre à un groupe de protons équivalents.

Spectre RMN du C₄H₈O.**Corrigé**

La formule semi-développée de la butan-2-one est : $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

En appliquant la règle des (n + 1) uplets, les signaux du spectre correspondent à :

-Le signal vers 1 ppm contient trois pics (triplet) donc 2 voisins, ce signal correspond aux protons du CH₃ de droite.

-Le signal vers 2.1 ppm contient un seul pic (un singulet), donc 0 voisins, ça correspond au CH₃ de gauche.

-Le signal vers 2.5 ppm contient 4 pics donc on a 3 voisins donc c'est CH₂.

-Pour C=O, pas de H pas de signal.

