

1) Introduction

La résonance magnétique nucléaire RMN est une technique qui permet d'identifier la structure de composé, elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules. La RMN s'applique aux éléments possédant un nombre de spin nucléaire non nul.

Un nucléide quelconque A_ZX a un nombre de spin I non nul si les nombres Z (nombre de protons) et A (nombre de masse) ne sont pas tous les deux pairs.

Exemple :

1_1H ($A=1$, $Z=1$) abondance isotopique 99,98%

${}^{19}_9F$ ($A=19$, $Z=9$) abondance isotopique 100%

Ces deux noyaux (1H et ${}^{19}F$) ont un spin nucléaire, et vu leur abondance élevée, ils sont facilement détectable en RMN.

Par contre, ${}^{13}_6C$ ($A=13$, $Z=6$) abondance isotopique 1,1% est moins sensible car il représente seulement 1,1% du carbone.

Le ${}^{12}_6C$ a un spin nucléaire $I=0$ ne donne aucun signal en RMN.

2) Principe

Les noyaux possédant un spin se comportent comme des aimants : lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique H_0 , ils peuvent s'orienter parallèlement // à H_0 ou anti // à H_0 .

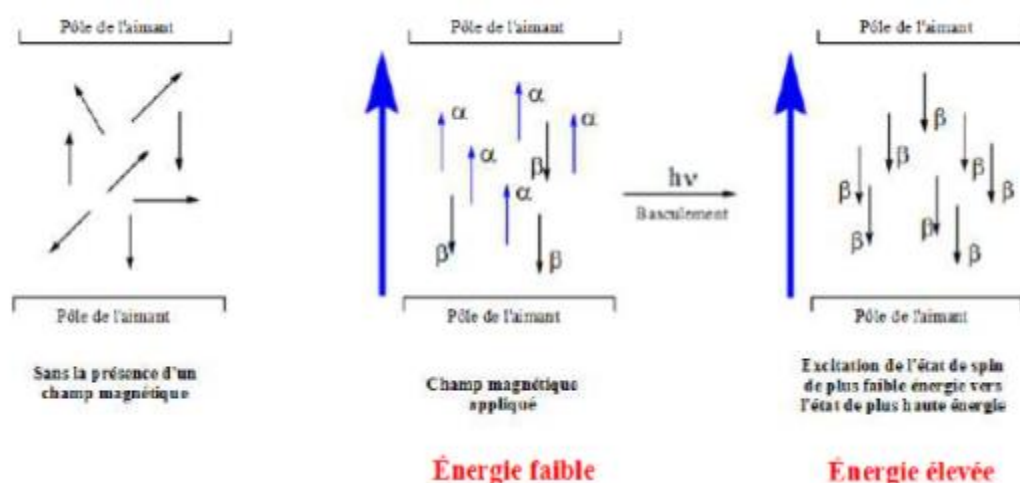


Figure.1. Orientations des noyaux dans un champ magnétique appliqué et excitation des noyaux d'un état de spin d'énergie faible à celui d'une énergie élevée.

A ces différentes orientations correspondent deux niveaux d'énergie :

Le niveau α de plus basse énergie où le moment magnétique est parallèle au champ extérieur.

Le niveau β d'énergie plus élevée où le moment magnétique est anti parallèle au champ extérieur.

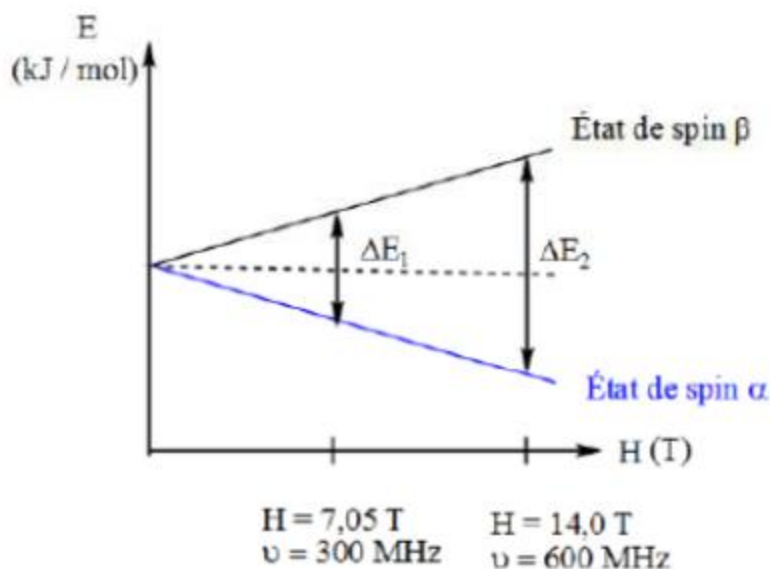


Figure.2. Différence d'énergie entre les états de spin α et β du noyau d'hydrogène selon la puissance du champ magnétique externe.

Le niveau α est plus peuplé que le niveau β . Pour observer un signal, il faut peupler le niveau β . Pour cela, on soumet l'échantillon à un second champ magnétique dont la fréquence est dans le domaine des ondes radio (60-700 MHz). Le système est alors en résonance.

Tous les protons ne résonnent pas à la même fréquence, cela dépend de leur environnement électronique.

3) Déplacement chimique

Expérimentalement, au lieu de mesurer la fréquence de résonance des protons, on mesure le déplacement chimique.

Pour cela, on utilise une référence par rapport à laquelle les pics sont mesurés. La référence utilisée en RMN est le TMS: tétraméthyle silane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Le TMS a plusieurs avantages :

- Il possède 12 protons équivalents : il donne un seul signal.
- Le signal est intense (12H) : on utilise une petite quantité.
- Inerte et volatil.

$$\text{Le déplacement chimique } \delta = \frac{(\nu - \nu_{\text{TMS}}) \text{ en Hz}}{\nu_{\text{appareil}} \text{ en MHz}}$$

Son unité est le ppm (partie par million).

Le déplacement chimique d'un proton dépend :

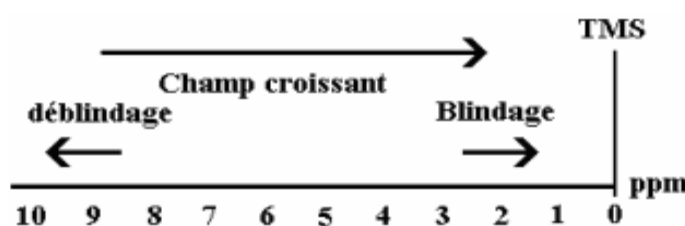
- essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent)
- des substituants portés par cet atome
- de la nature des atomes adjacents et des substituants portés par ces derniers (OH, Cl, NO₂ ...).

Les déplacements chimiques nous donnent donc des indications sur l'environnement chimique du groupe auquel appartient le proton considéré. On pourra ainsi identifier des groupes de protons à partir de la valeur de δ .

4) Blindage et déblindage

Lorsqu'un noyau est soumis à un champ magnétique externe, les électrons tournent autour du noyau en créant un champ magnétique local qui peut :

- S'opposer au champ extérieur : le noyau est blindé, le champ extérieur doit être plus fort pour que se produise la résonance, déplacement des pics vers la droite du spectre.
- S'ajouter au champ extérieur : le noyau est déblindé, il résonne vers les champs faibles (gauche du spectre).



5) Facteurs influençant δ

• Effets électroniques :

Un effet électronique attracteur déblindé les protons, le signal se déplace vers les grands δ .

Un effet électronique donneur blinde les protons, le signal se déplace vers les faibles δ .

Exemple : $R-\text{CH}_2-R$ δ (1,2 - 1,4 ppm) R : groupement alkyl donneur.

$R-\text{CH}_2-X$ δ (3,1 - 3,7 ppm) X : halogène attracteur.

• Liaison hydrogène

Les hydrogènes engagés dans des liaisons H, résonnent sur un large domaine de δ (OH entre 0,5 et 7,7 ppm).

• Effets de substitution

Le simple remplacement d'un hydrogène par un groupe alkyle produit un déblindage des hydrogènes restants.

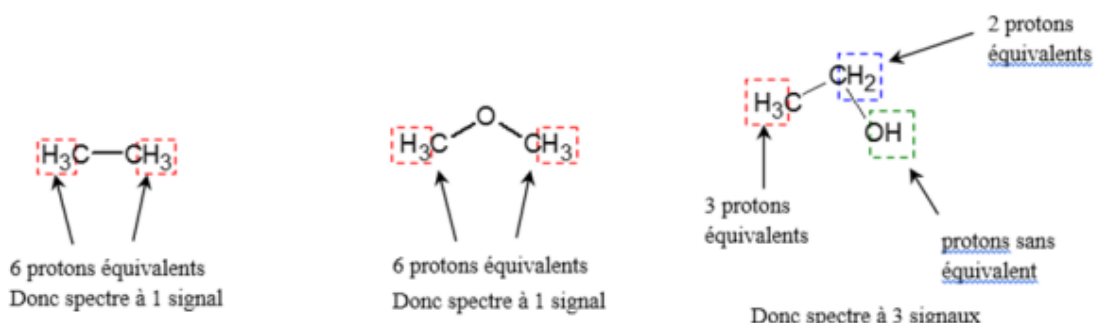
Groupes alkyles	Déplacement chimique δ (ppm) de H
CH ₃ -H	0,23
Primaire R-CH ₃	0,8-1,0
Secondaire R-CH ₂ -R'	1,2-1,4
Tertiaire R ₃ -CH	1,4-1,7

6) Les hydrogènes équivalents

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

Ce sont essentiellement les protons portés par le même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples. Dans une molécule qui présente une symétrie, on peut aussi avoir des protons équivalents liés à des atomes différents.

Exemples :



7) Courbe d'intégration

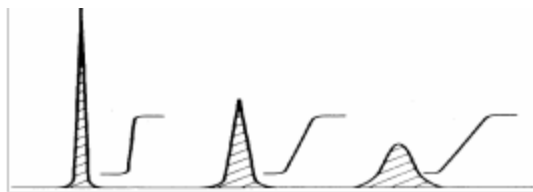
L'intensité relative d'un signal correspond à l'abondance relative du noyau qui en est la cause.

En mesurant la surface sous un pic et en la comparant aux autres pics, il est possible d'estimer le nombre de protons correspondant à chaque pic.

Les spectromètres RMN sont équipés d'un intégrateur électronique qui trace une courbe d'intégration au-dessus de chaque pic. Les hauteurs de ces courbes d'intégration sont

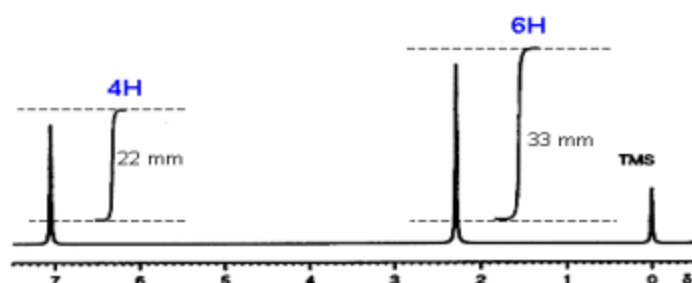
proportionnelles aux surfaces sous les pics.

Autrement dit, dans un spectre RMN, l'intensité d'un signal est mesurée par sa surface.
L'intégration des surfaces des signaux se présente sous la forme d'une série de paliers.

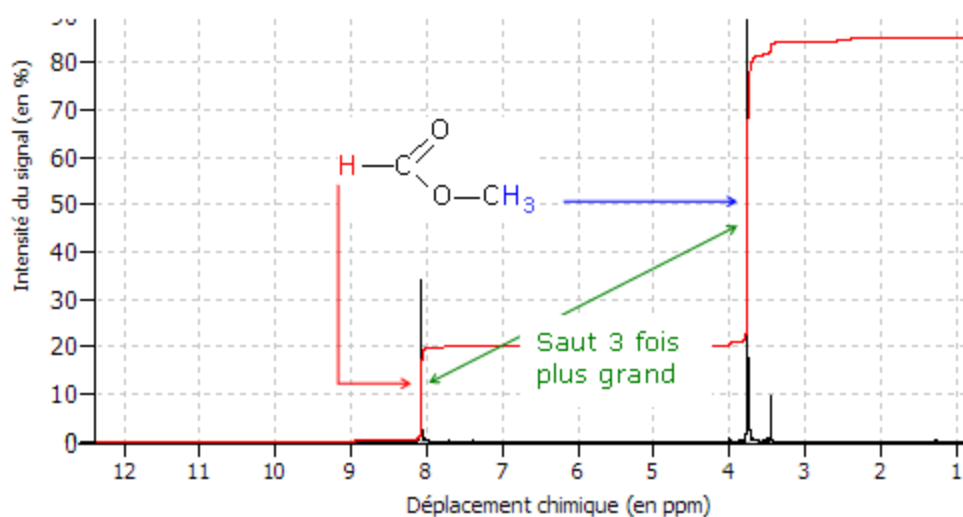


La hauteur de chaque palier est proportionnelle au nombre de H correspondants.

Exemple 1 : Spectre RMN ^1H du p-xylène.



Exemple 2 : Spectre RMN du formiate de méthyle.



Pour calculer le nombre d'hydrogène correspondants à chaque pic, on peut utiliser la formule suivante :

$$\text{Nombre d'hydrogènes associés à un pic} = \frac{(\text{Valeur de l'intégration du pic}) \times (\Sigma \text{ des hydrogènes})}{\Sigma \text{ des intégrations}}$$

8) Couplage spin-spin

Lorsqu'un noyau de ^1H possède des noyaux ^1H dans son voisinage, il subit non seulement le champ magnétique de l'appareil, mais également ceux de petits champs induits par les ^1H voisins.

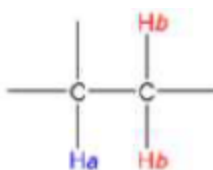
- Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a un voisin non équivalent $^1\text{H}_b$:



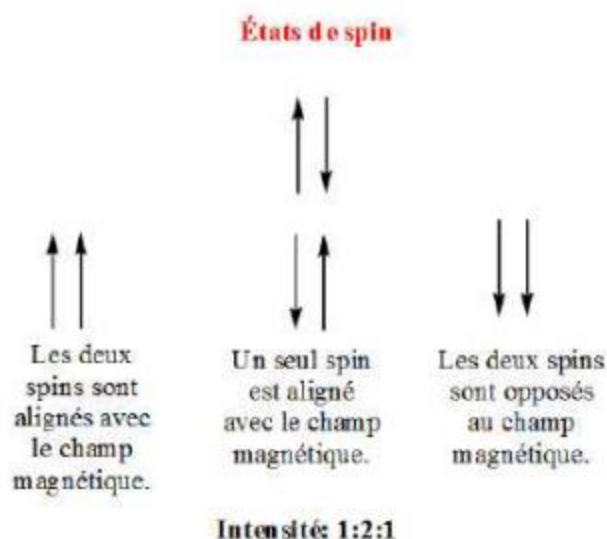
Le proton $^1\text{H}_a$ est affecté par le champ magnétique local induit par $^1\text{H}_b$ du à ses deux orientations.

Le proton $^1\text{H}_a$ subit le champ magnétique $H_0 \pm h_{\text{local}}$: son signal sera scindé en deux pics égaux, appelé doublet.

- Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a deux voisins équivalents $^1\text{H}_b$:



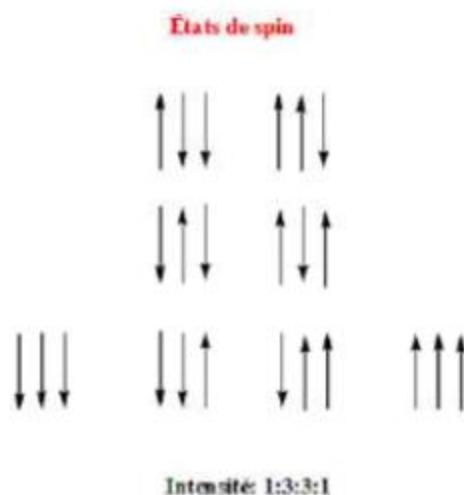
Les deux noyaux H_b peuvent présenter les trois orientations suivantes :



Dans ce cas, le signal de $^1\text{H}_a$ sera scindé en trois pics d'intensité 1/2/1 : c'est un triplet.

- Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a trois voisins équivalents $^1\text{H}_b$:

Dans ce cas les deux noyaux H_b peuvent avoir les orientations suivantes :

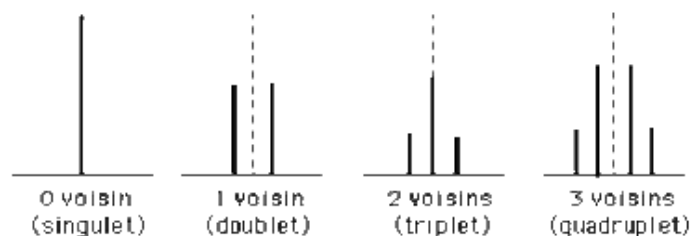


Le signal de H_a sera scindé en quatre pics d'intensité 1/3/3/1 : c'est un quadruplet.

- **Généralisation : règle des $n+1$**

Lorsqu'un noyau ^1H possède n ^1H voisins, son signal sera scindé en $n+1$ pics, dont les intensités relatives se déduisent du triangle de Pascal.

nombre de voisins	nombre de pics et intensité relative	Nom du signal
0	1	singulet
1	1 - 1	doublet
2	1 - 2 - 1	triplet
3	1 - 3 - 3 - 1	quadruplet
4	1 - 4 - 6 - 4 - 1	quintuplet
5	1 - 5 - 10 - 10 - 5 - 1	sextuplet
6	1 - 6 - 15 - 20 - 15 - 6 - 1	septuplet



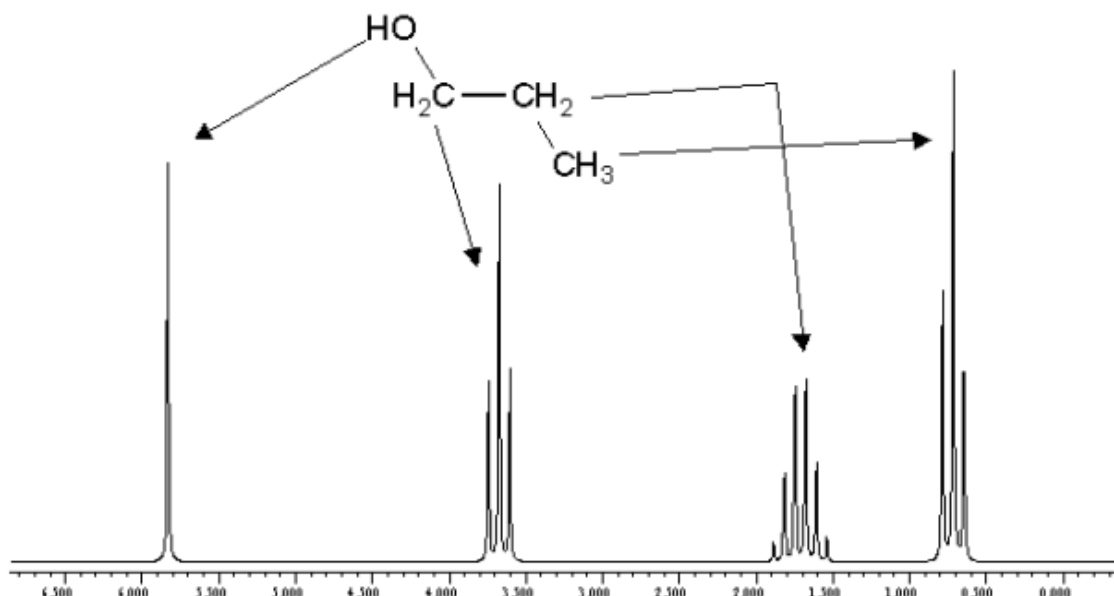


Figure III.6 : Spectre RMN ^1H du propanol.

Si, pour des protons, il y a couplage avec deux groupes voisins de n_1 et n_2 protons, la multiplicité est donnée par : $(n_1 + 1)(n_2 + 1)$.

Exemple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHCl}_2$

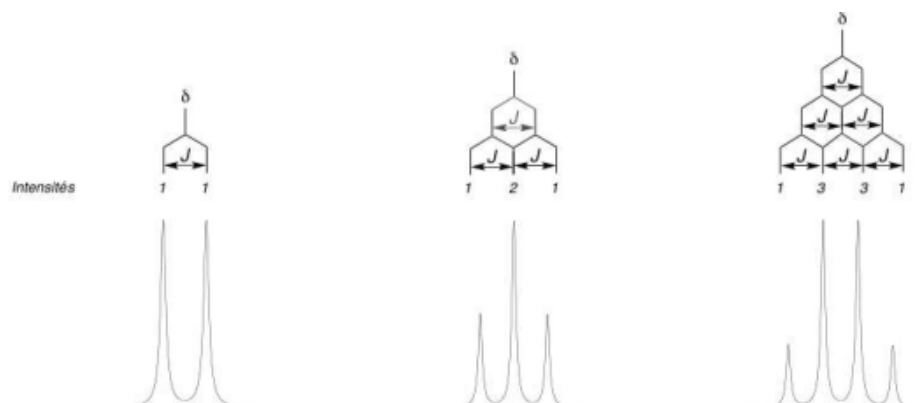
La multiplicité du signal du CH_2 est égale à : $(n_1 + 1)(n_2 + 1) = (3 + 1)(1 + 1) = 8$.

- **Constante de couplage**

La distance des pics d'un même signal est une constante caractéristique (J_{a-b}) appelée constante de couplage. Autrement dit, l'amplitude du couplage, ou le nombre de hertz par lequel le signal est scindé est appelé constante de couplage, symbolisée J . Cette constante est affectée par la disposition des atomes dans l'espace.

2 protons couplés $^nJ_{AB}$

n : nombre de liaisons entre A et B



- **METHODE D'ANALYSE D'UN SPECTRE DE RMN :**

***Protons équivalents:** dans une molécule, les noyaux des atomes d'hydrogène sont dit équivalents s'ils ont le même environnement chimique.

Des protons équivalents sont représentés par le même signal sur le spectre. Par conséquent le nombre de signaux dans un spectre de RMN est égal au nombre de groupes de protons équivalents dans la molécule étudiée.

***Compter le nombre de signaux** pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.

***Utiliser la courbe d'intégration** pour déterminer la proportion de protons associée à chaque signal.

***Analyser la multiplicité** d'un signal pour dénombrer les protons équivalents voisins des protons responsables d'un signal.

***Utiliser une table de valeurs** de déplacement chimique pour vérifier la formule de la molécule obtenue à l'issue des étapes précédentes ou pour identifier la formule de la molécule s'il reste des ambiguïtés.