

Thème : OBSERVER – Ondes et matière
Type de ressources : Documents de formation en RMN
Notions et contenus : Spectroscopie RMN du proton Identification de molécules organiques à l'aide : - du déplacement chimique - de l'intégration - de la multiplicité du signal : (règle des (n+1) -uplets
Compétence travaillée ou évaluée : Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels. Identifier les protons équivalents. Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins.
Nature de l'activité : <i>Pré-requis</i> : <ul style="list-style-type: none"> • Nomenclature et fonction organiques. • Représentation de Cram et représentation topologique des molécules • Spectroscopie IR
Résumé (en 5 lignes au plus) : Présentation rapide de la spectroscopie RMN- Introduction du vocabulaire - Lecture d'un spectre
Mots clefs : spectres, électronégativité, déplacement chimique, protons équivalents, intégration, multiplicité
Académie où a été produite la ressource : Académie de Strasbourg

Table des matières

I. Condition de résonance	3
II. Déplacements chimiques caractéristiques du proton	4
1. Effets d'écran	4
2. Molécule de référence.....	4
3. Déplacement chimique.....	4
4. Courbe d'absorption.....	5
III. Facteurs influençant le déplacement chimique	6
IV. Courbe d'intégration	8
V. Le couplage spin/spin de premier ordre.....	9
1. Couplage 1;1	9
2. Couplage 2;1	9
3. Règle de n+1.....	10
4. Exemple: la butanone	10

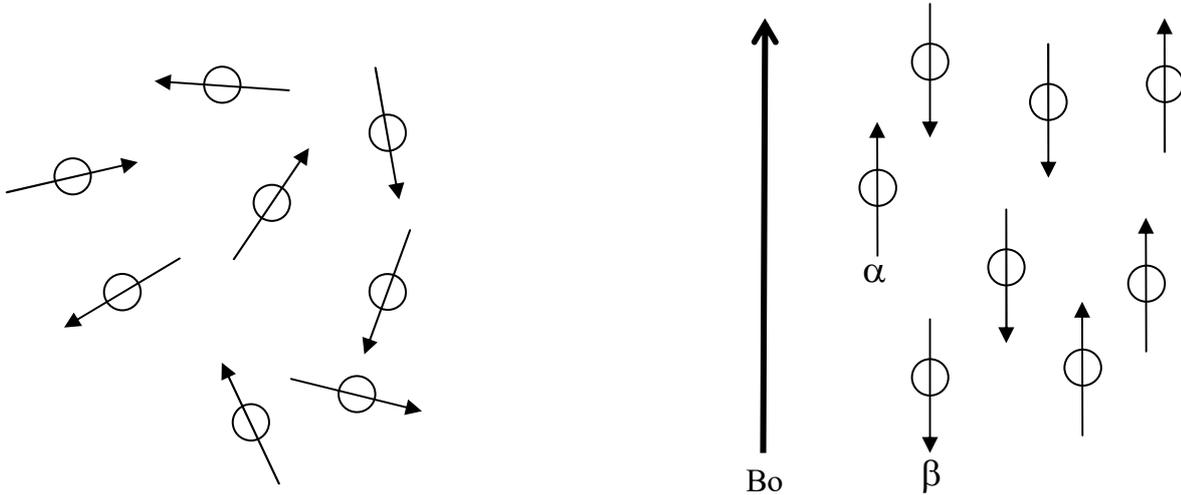
SPECTROSCOPIE RMN

I. Condition de résonance

Certains noyaux, par exemple ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ^{129}Xe ..., se comportent magnétiquement comme de petits aimants.

Un **proton** libre ^1H placé dans un champ magnétique extérieur \vec{B}_0 ne peut s'orienter que de deux façons.

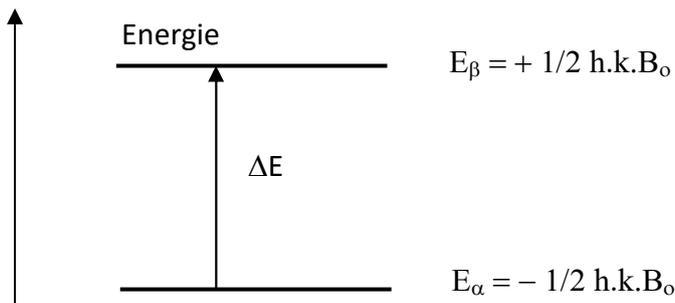
Ces deux états, α et β , appelés états de spin nucléaire, sont énergétiquement différents.



Sans champ magnétique extérieur

En présence d'un champ magnétique extérieur

La résonance magnétique nucléaire correspond au « retournement du spin nucléaire » par absorption d'un photon de fréquence ν_0 . On a une transition de l'état α vers l'état β .



On calcule $\Delta E = E_\beta - E_\alpha = h \cdot k \cdot B_0$

k = constante caractéristique d'un type de noyau

h = constante de Planck

L'énergie étant quantifiée, on a : $\Delta E = h \cdot \nu_0$

Soit $\nu_0 = k \cdot B_0$ est la condition de résonance

La fréquence d'absorption ou de résonance du proton libre est d'autant plus forte que le champ appliqué est fort.

II. Déplacements chimiques caractéristiques du proton : δ

1. Effets d'écran

Pour obtenir la résonance, on fixe la radiofréquence ν_0 du spectromètre et on règle la valeur du champ B tel que $\mathbf{B} = \mathbf{B}_0$.

Dans l'atome d'hydrogène, un électron gravite autour du noyau et provoque ainsi la formation d'un champ B_i qui s'oppose au champ émis B_0 . On dit qu'il y a **effet d'écran** ou **blindage** du noyau. Dans une molécule, les électrons voisins vont aussi jouer ce rôle.

Le noyau subit alors le champ $B_s = B - B_i$. Le champ subi par le noyau est inférieur au champ nécessaire à la résonance B_0 . La fréquence ν_0 **étant maintenue constante**, la condition de résonance $\nu_0 = \mathbf{k} \cdot \mathbf{B}_0$ n'est plus satisfaite.

Pour retrouver les conditions de résonance en maintenant constante la fréquence ν_0 , il faut augmenter l'intensité du champ B pour compenser les effets de la circulation électronique qui provoquent ce champ induit B_i et retrouver l'intensité B_0 nécessaire à la résonance au niveau du noyau. On dit que l'atome résonne à champ plus fort que le noyau isolé ou que le signal de l'atome est **blindé** par rapport à celui du noyau.

2. Molécule de référence

Pour comparer les différentes absorptions, on choisit un composé de référence, le tétraméthylsilane ou TMS

Ses 12 protons ont tous le même environnement et sont tous fortement blindés. L'absorption se fait à champ fort : B_{TMS} .

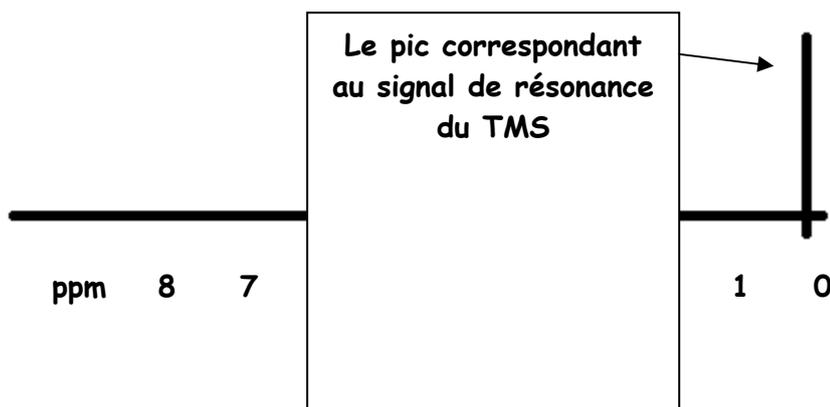


3. Déplacement chimique

L'écart entre les différents champs mesurés est faible. On porte alors en abscisse la valeur d'une grandeur appelée déplacement chimique, notée δ et exprimée en ppm (partie par million).

$$\delta_i = \frac{B_{TMS} - B_i}{B_{TMS}} \cdot 10^6$$

où B_i et B_{TMS} sont les champs de résonance du noyau i étudié et des noyaux du TMS. Pour amener les valeurs de δ à des valeurs raisonnables, le rapport est multiplié par 10^6 d'où le nom de ppm (parties par million). Pour le proton les déplacements chimiques vont de 0 à 15 ppm. L'intérêt du déplacement chimique réside dans le fait qu'il s'agit d'une grandeur relative, indépendante de la fréquence de travail ν_0 utilisé dans le spectromètre et qui diffère d'un appareil à l'autre.

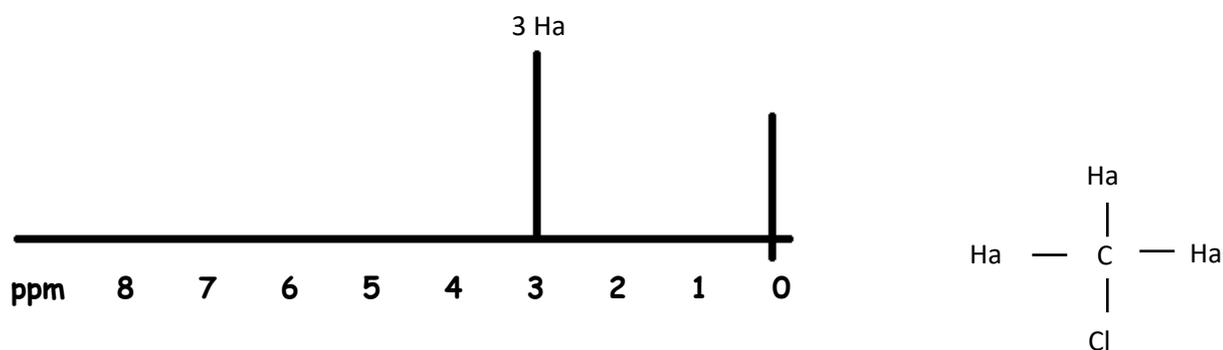


4. Courbe d'absorption

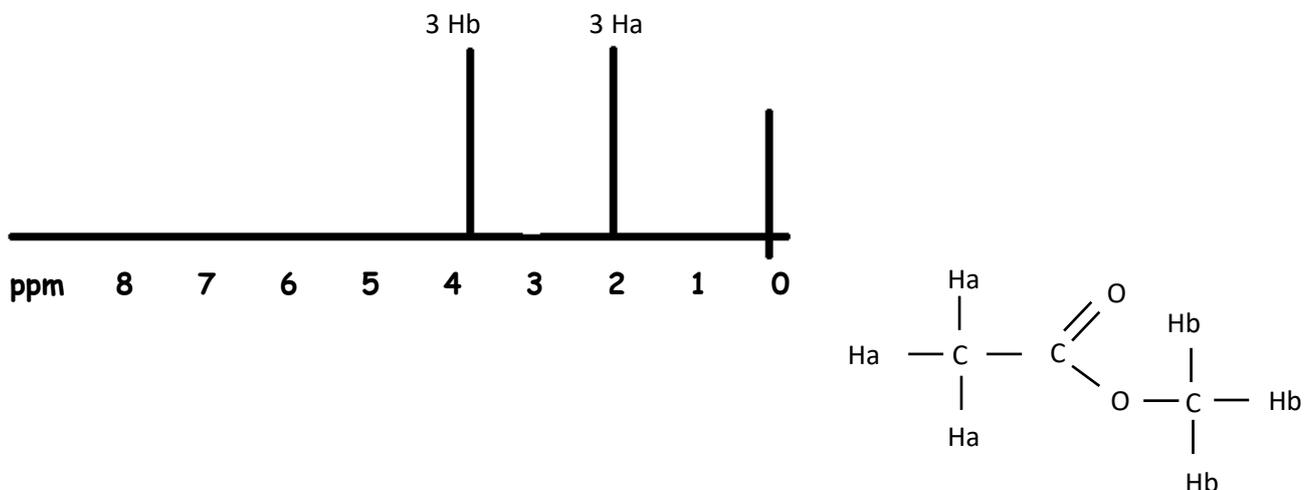
Dans les premiers spectromètres de RMN, la fréquence de l'onde électromagnétique était fixe et la résonance était obtenue par un lent balayage du champ qui augmentait de gauche à droite sur les spectres. Ce sens a été conservé pour le champ. Du fait de cette convention, le déplacement chimique croît de droite à gauche sur un spectre.

Deux protons ayant le même environnement sont deux protons équivalents : ils ont alors le même déplacement chimique.

Exemple 1 : courbe d'absorption des 3 protons équivalents du chlorométhane



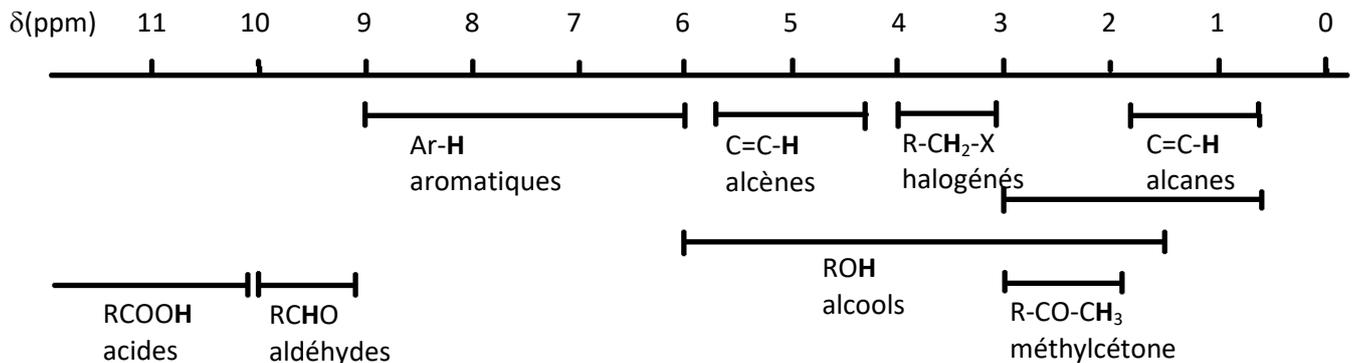
Exemple 2 : courbe d'absorption des 2 groupes de 3 protons équivalents de l'éthanoate de méthyle



III. Facteurs influençant le déplacement chimique

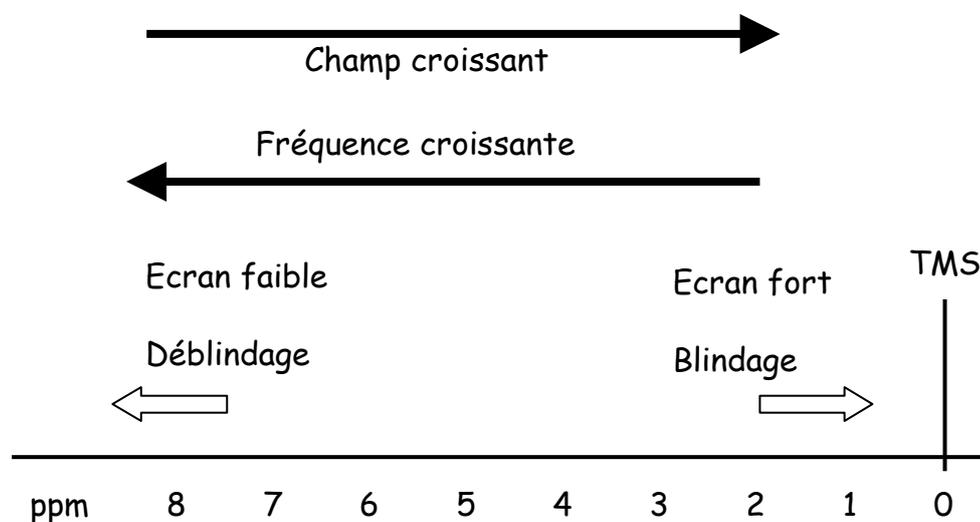
Les déplacements chimiques sont caractéristiques des divers environnements du proton, donc des groupements voisins en chimie organique.

On donne le tableau indicatif suivant (pas à retenir) :



De façon générale :

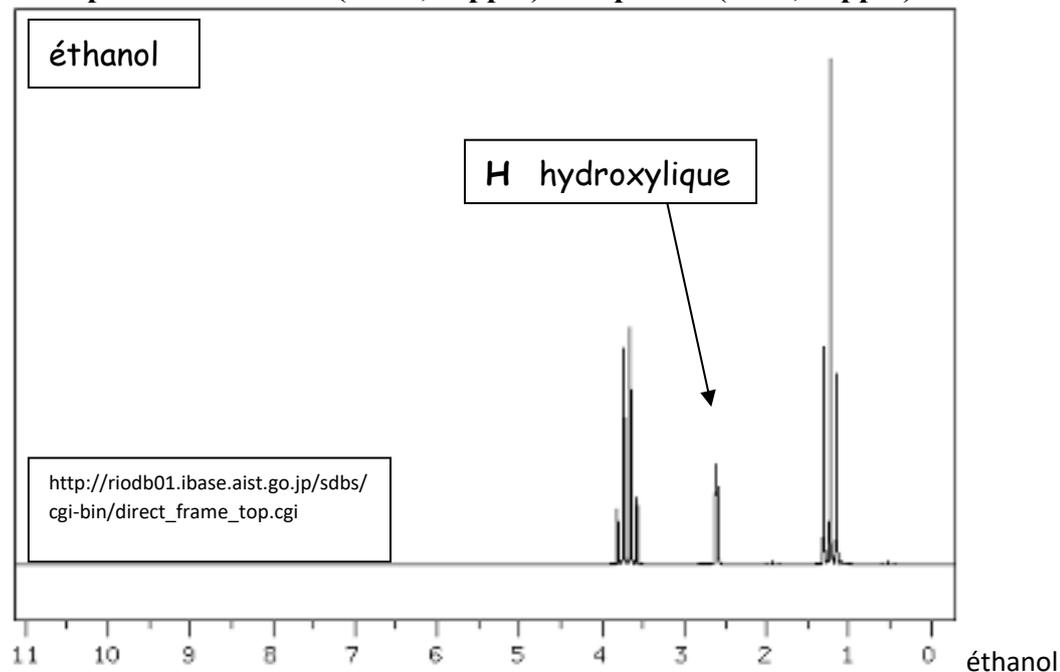
- Les alcanes sont fortement blindés.
- Dans beaucoup de cas le déplacement chimique peut s'expliquer par l'électronégativité.
- Les groupes aromatiques induisent de fort déplacement chimique également mais ceci ne s'explique pas par l'électronégativité. Les déblindages s'effectuent par circulation des électrons π . La proximité d'un système aromatique diminue la densité d'électron autour des noyaux proches.
- Ces déplacements chimiques peuvent être très grands de l'ordre de 10 ppm.



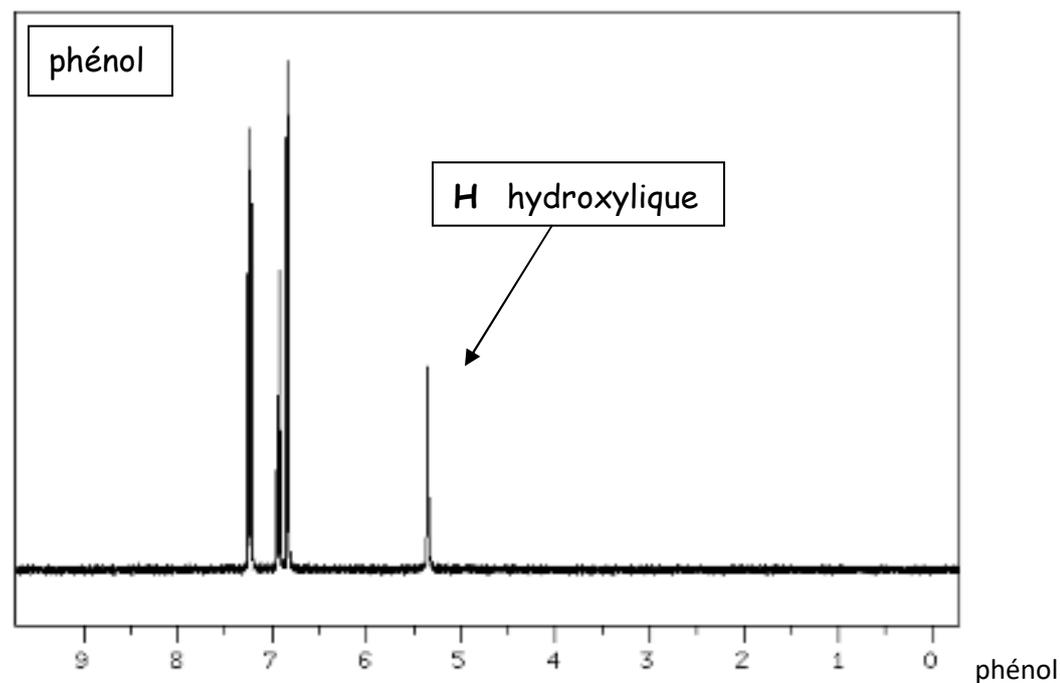
Remarque : Cas des protons des alcools

La plus ou moins grande mobilité du proton des alcools est fonction de la structure du reste de la molécule, du solvant, de la température, de la concentration, etc. Cette mobilité pour les alcools conduit à un domaine de déplacement chimique particulièrement étendu. Il est donc difficile de prévoir le déplacement chimique d'un proton hydroxylique.

Exemple avec l'éthanol ($\delta = 2,60$ ppm) et le phénol ($\delta = 5,35$ ppm)



http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi



http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

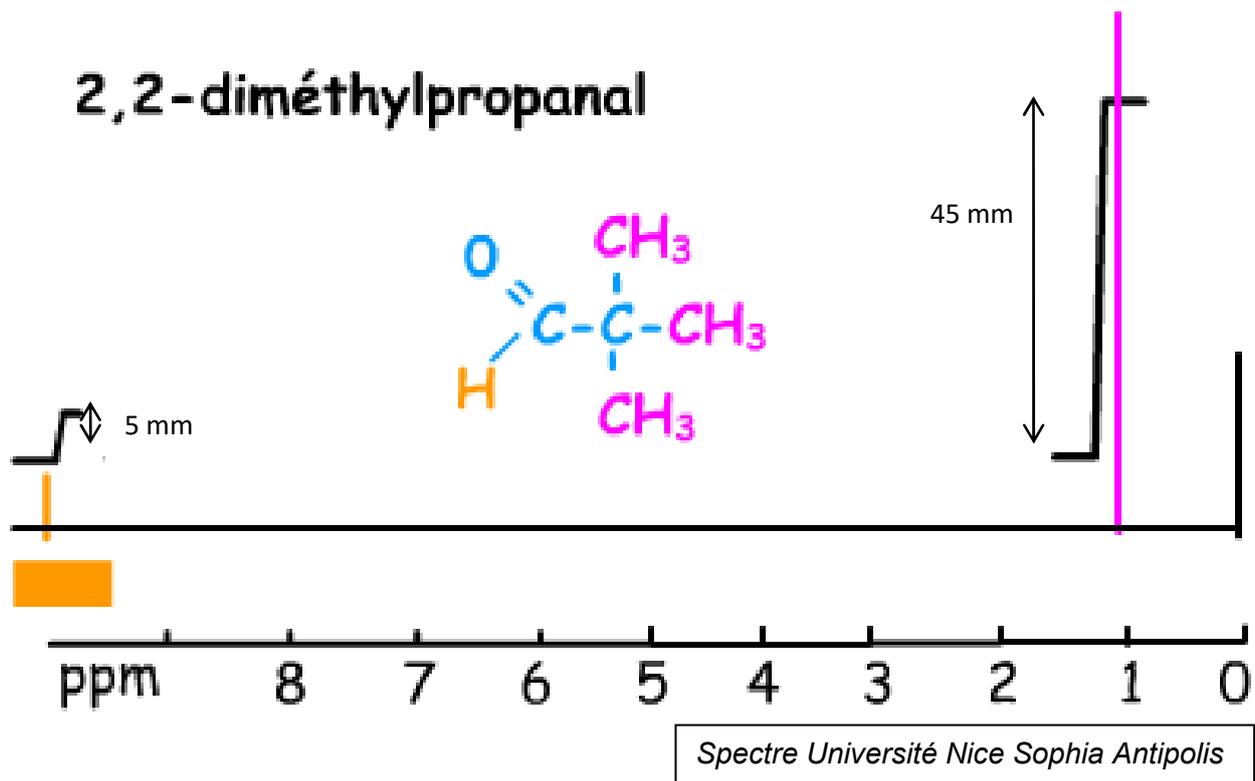
IV. Courbe d'intégration

Dans un spectre RMN l'énergie absorbée par une espèce donnée de protons est proportionnelle au nombre de protons mis en jeu. C'est-à-dire que l'intensité du signal, qui est mesurée par sa surface, est proportionnelle au nombre de protons correspondants.

L'aire sous un pic est proportionnelle aux nombres de protons équivalents

Un dispositif appelé intégrateur permet de mesurer la surface des différents pics ou d'ensembles de pics proches (appelés massifs).

L'appareil trace alors sur le spectre une courbe possédant des paliers appelée courbe d'intégration. Le rapport des hauteurs entre deux paliers est égal au rapport des nombre de protons impliqués dans les massifs correspondants. La courbe ne donne donc pas le nombre absolu de protons d'un pic mais leur proportion relative dans ce pic.



(
La hauteur du palier correspondant aux 3 groupes $-CH_3$ (9 protons) est de 45 mm .
Celle du palier correspondant au proton isolé est de 5 mm, soit bien les $1/9$ de 45 mm.

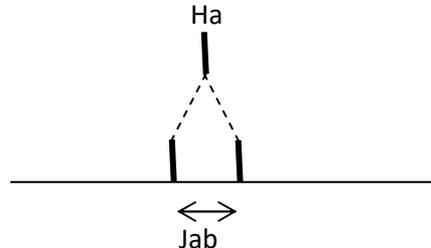
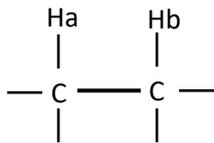
V. Le couplage spin/spin de premier ordre

* De nombreux spectres contiennent plus de pics que la molécule contient de protons.

En effet, la résonance des protons équivalents produit un groupe de pics centrés sur δ et équidistants les uns des autres.

Ceci est dû aux interactions des protons avec les protons voisins. Deux noyaux peuvent interagir au travers de la molécule par le biais de la liaison chimique. Cette interaction n'est pas négligeable et donne une structure fine au spectre RMN.

1. couplage 1 ; 1



Ha et Hb sont non équivalents

La présence d'un proton sur le carbone voisin se traduit par un dédoublement du pic d'absorption de **Ha**

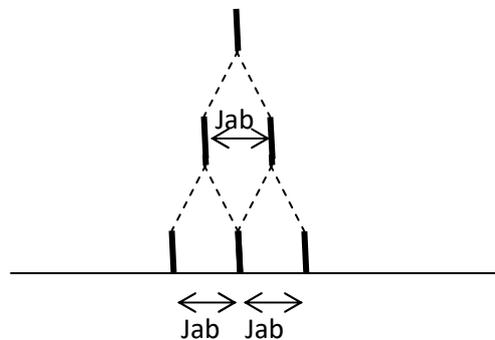
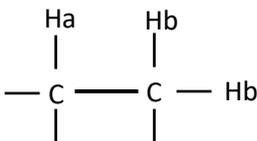
La distance entre les 2 pics est appelée constante de couplage **J**. Elle est de l'ordre de 6 à 10 Hz.

On dit que la résonance de **Ha** par le couplage avec **Hb** donne un doublet de constante de couplage **Jab**.

De la même façon, la résonance de **Hb** se traduit par un doublet.

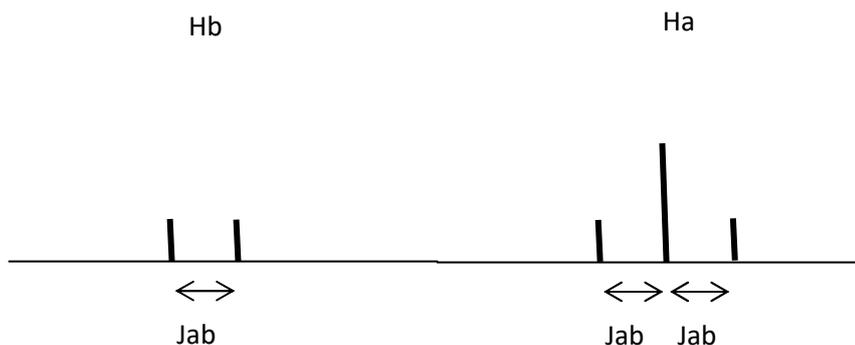
2. couplage 2 ; 1

La présence de **deux** protons équivalents voisins entraîne un couplage de constante équivalente : on observera ainsi un triplet d'intensité 1 ; 2 ; 1



Ha et Hb sont non équivalents

La résonance de **Ha** par le couplage avec Hb donne un doublet lui-même scindé en deux doublets de constante de couplage J_{ab} : on obtient un triplet d'intensité 1 ; 2 ; 1. On obtient au final



3. généralisation : règle des n+1

Un groupe de **m** protons équivalents avoisinants **n** protons équivalents apparaît sous la forme d'un multiplet de (n+1) pics dont la somme des aires est proportionnelle à **m**.

Le groupe de protons **m** ne doit pas être équivalent au groupe de protons **n**.

Les intensités relatives des pics sont données par la règle du triangle de Pascal.

Nombre de H équivalents voisins	Nombres de pics	Nom du multiplet	Intensités relatives
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
6	7	heptuplet	1 6 15 20 15 6 1

4. exemple : butanone

