

ÉTUDE DE SPECTRES DE RMN

La RMN (résonance magnétique nucléaire) est une méthode spectroscopique permettant l'identification et la détermination de la structure d'une molécule organique. Cette méthode repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière soumise à un champ magnétique ; couplée à un ordinateur, elle fournit un spectre de RMN dont l'étude renseigne sur la nature de l'espèce étudiée. Elle est aujourd'hui utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

Il existe différents types de RMN, selon le type de noyaux avec lequel va interagir l'onde : RMN de l'hydrogène 1 (dit du proton), RMN du carbone 13, RMN du phosphore 15 etc.

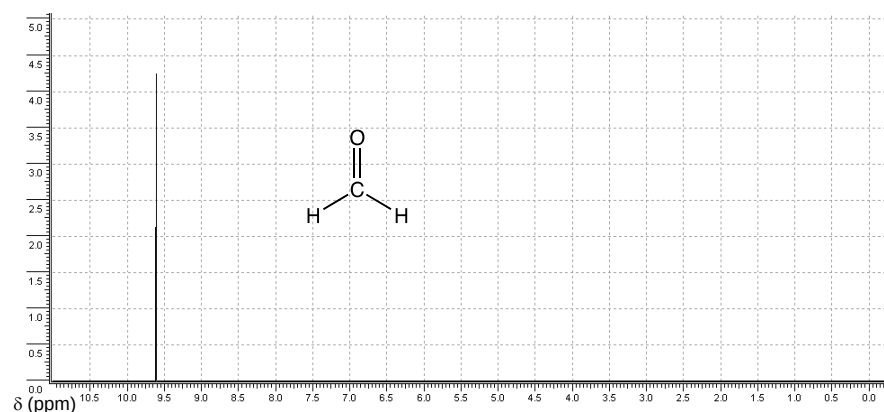
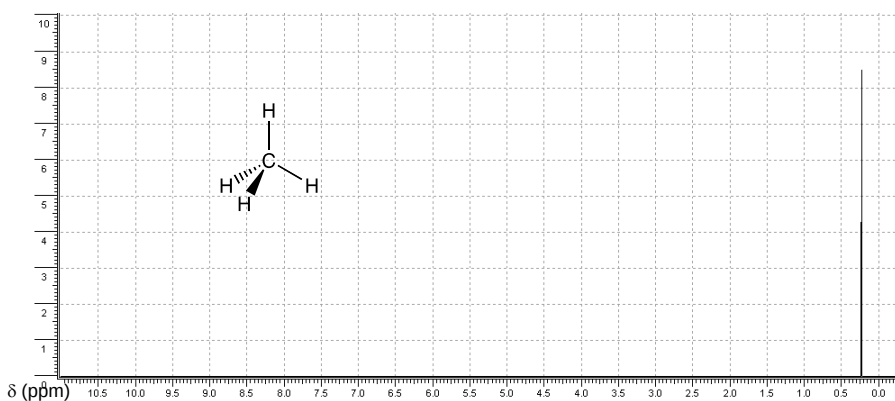
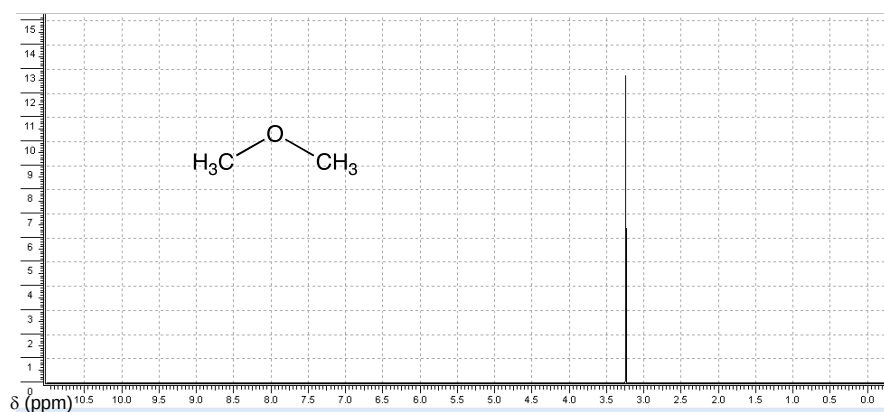
PARTIE A – ACTIVITE

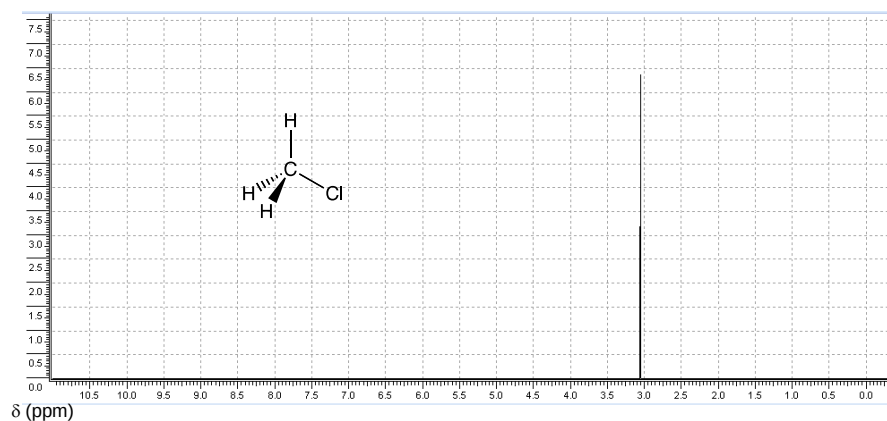
On s'intéresse ici à la RMN du proton. Essayons de voir comment le spectre de RMN du proton peut être relié à la disposition des atomes d'hydrogène dans une molécule.

Tous les spectres présentés dans cette activité sont des simulations réalisées à l'aide du logiciel ChemSketch.

1. Déplacement chimique (δ) et environnement

Observer les spectres de RMN du proton des molécules de diméthyléther, de méthane, de méthanal et de chlorométhane :



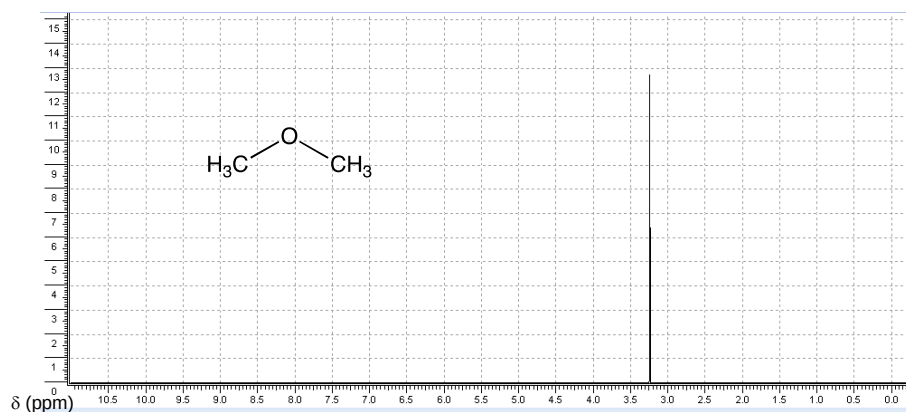


Question : Après avoir étudié les spectres de RMN de ces quatre molécules, expliquer les différences entre ces spectres.

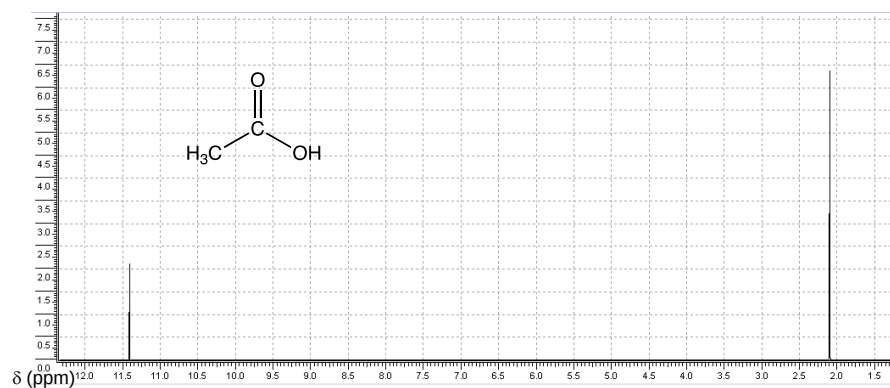
2. Protons équivalents et symétrie

Observer les spectres de RMN du proton des molécules suivantes :

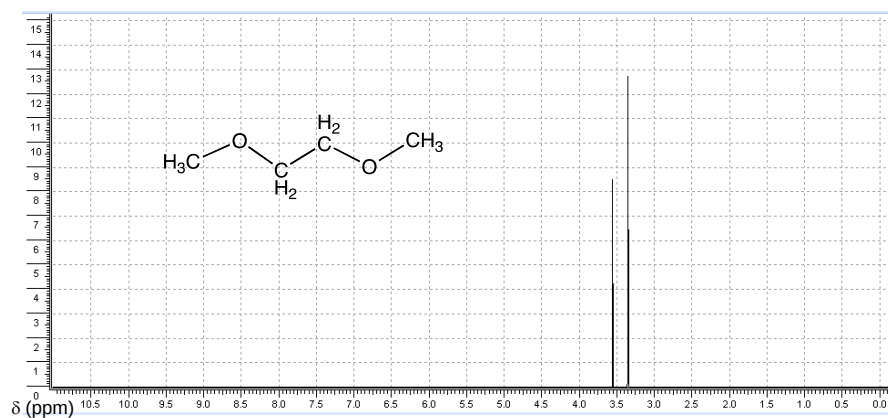
Diméthyléther



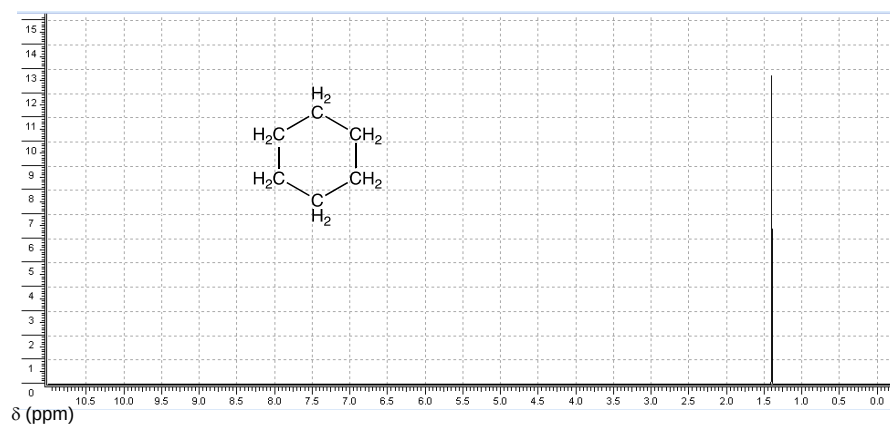
Acide éthanoïque



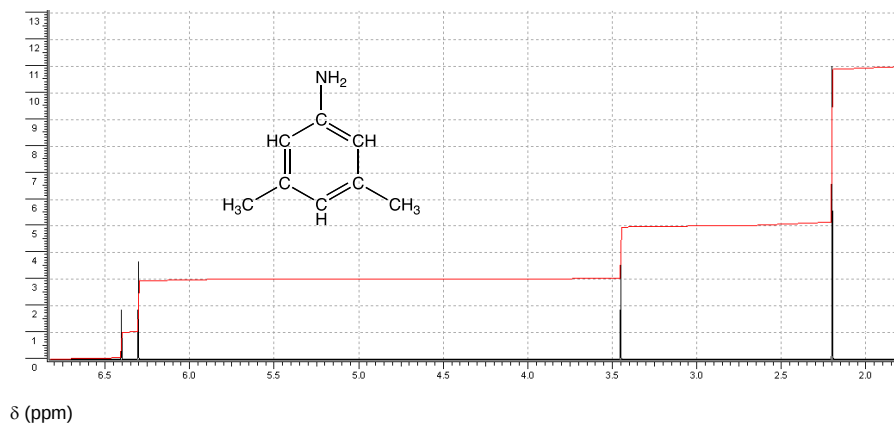
1,2-diméthoxyéthane



Cyclohexane



3,5-diméthylaniline

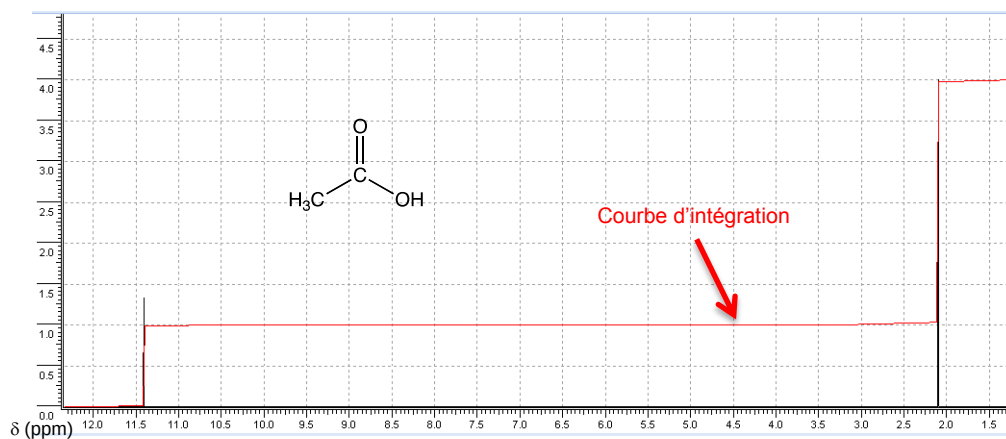


Question : Après avoir étudié les spectres de RMN de ces cinq molécules, expliquer les différences entre ces spectres.

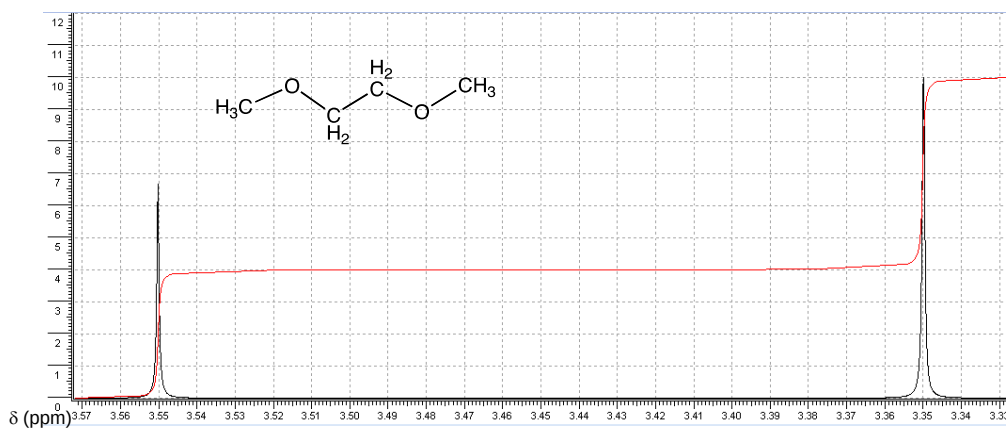
3. Courbe d'intégration

Observer les spectres de RMN du proton des molécules suivantes

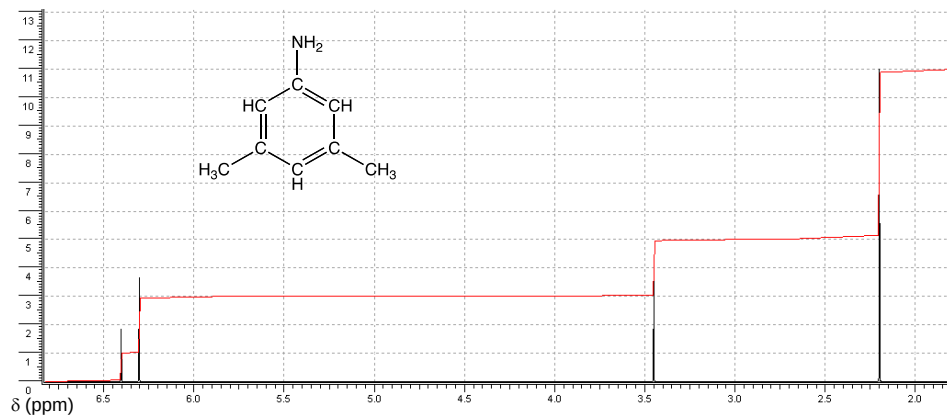
Acide éthanoïque



1,2-diméthoxyéthane



3,5-diméthylaniline

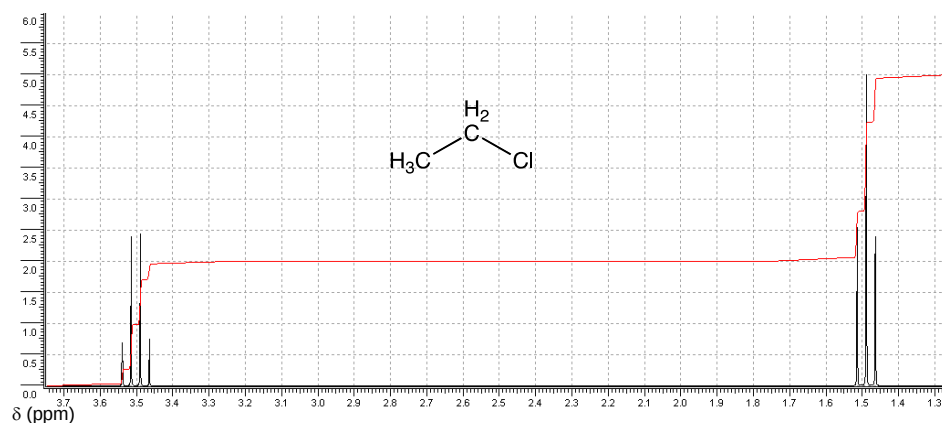


Question : Après avoir étudié les spectres de RMN de ces trois molécules, indiquer quelle information apporte la courbe d'intégration.

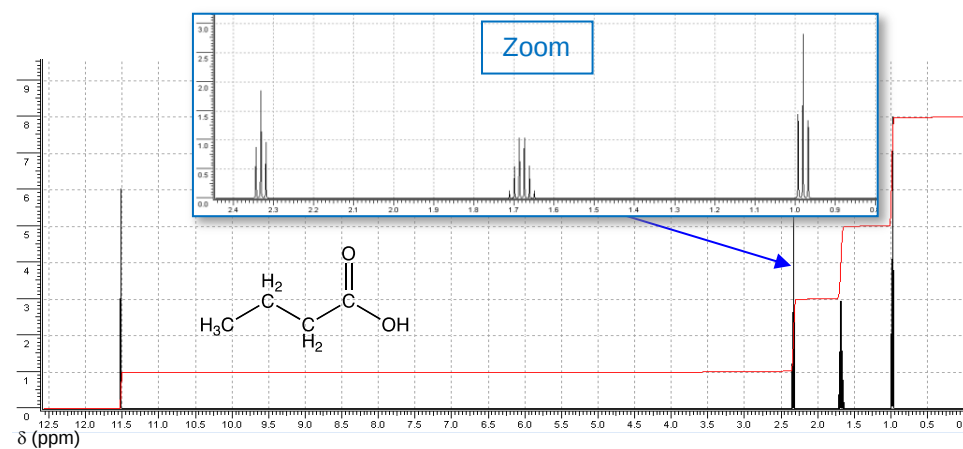
4. Analyse du signal et multiplicité

Observer les spectres de RMN du proton des molécules suivantes.

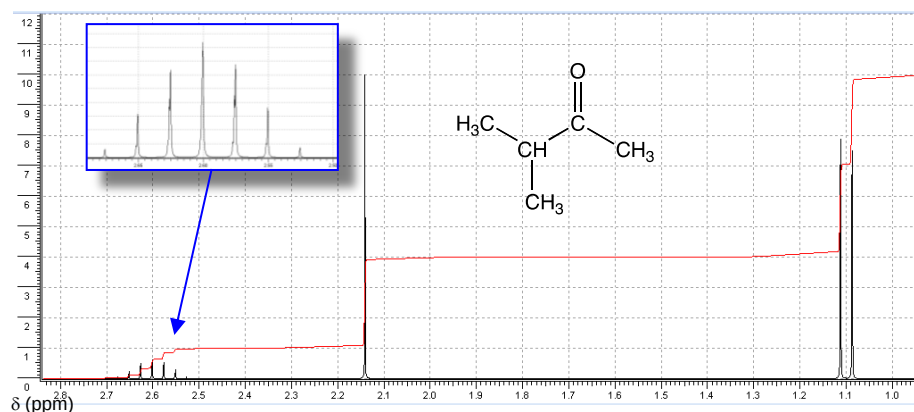
Chloroéthane



Acide butanoïque



3-méthylbutan-2-one



Question : Après avoir étudié les spectres de RMN de ces trois molécules, indiquer quelle information apporte la multiplicité* du signal.

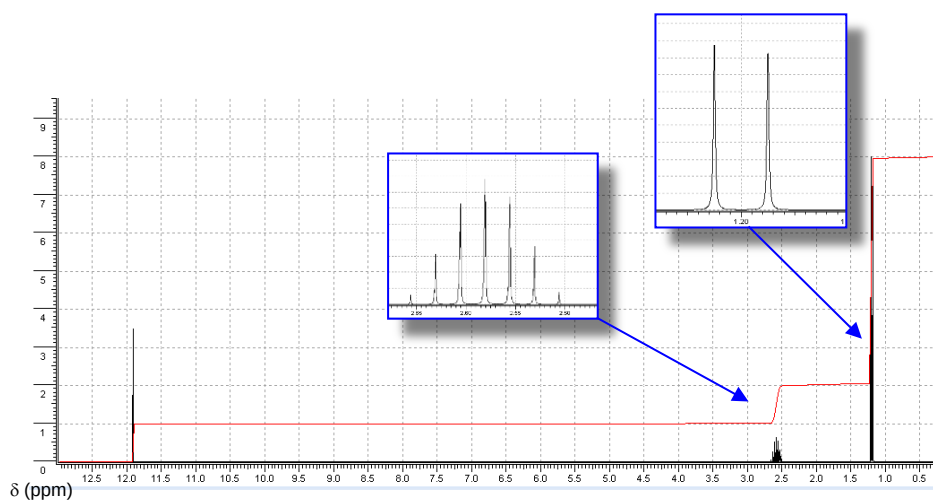
* La multiplicité d'un signal correspond au nombre de pics.

Multiplicité	Singulet	Doublet	Triplet	Quadruplet	Quintuplet	Sextuplet	Heptuplet
Nombre de pics du signal	1	2	3	4	5	6	7

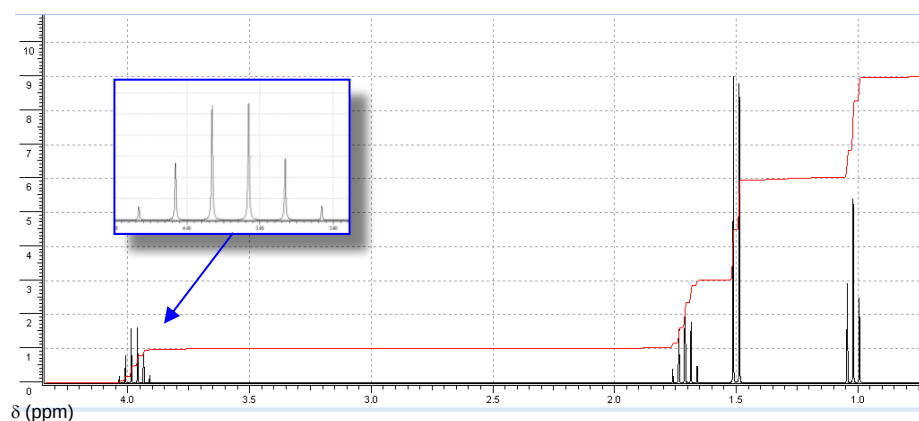
5. Étude complète

Observer les spectres de RMN du proton des molécules suivantes.

Acide 2-méthylpropanoïque



2-chlorobutane



Pour chaque spectre, étudier précisément chaque signal (déplacement chimique δ , intégration, multiplicité*) et le relier au(x) proton(s) correspondant(s) de la molécule étudiée.

PARTIE B – UN PEU DE THEORIE**Signification : Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire**

La spectroscopie correspond à l'étude des **interactions** entre la **matière** et un **rayonnement électromagnétique**. Les différentes méthodes spectroscopiques permettent d'obtenir des informations concernant la structure des molécules et les caractéristiques géométriques et énergétiques des liaisons.

Rappels sur la spectroscopie cf. CG_06

Les méthodes spectroscopiques cherchent à analyser le rayonnement absorbé ou émis par une population d'atomes, molécules ou ions. Cette étude porte à la fois sur la fréquence ν du rayonnement échangé de façon discrète et sur l'intensité de l'émission ou de l'absorption.

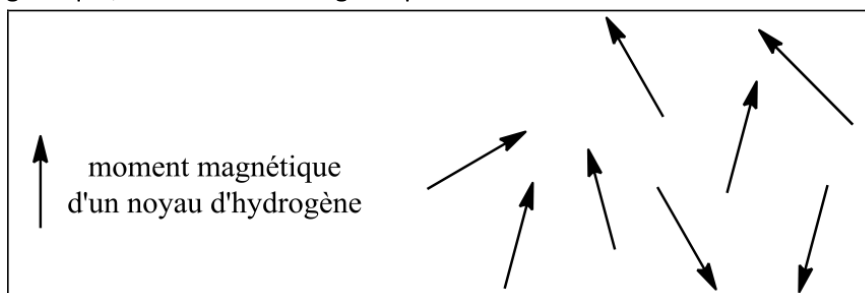
1. RMN DU PROTON ^1H : THEORIE SIMPLIFIEE

La R.M.N. permet d'obtenir des informations sur la structure des composés organiques. L'étude des spectres R.M.N. complète celle des spectres U.V et I.R. La confrontation des trois donne le maximum de renseignements. Cette spectroscopie, développée dans les années 1940 par PURCELL et BLOCH, s'appuie sur les propriétés magnétiques de certains noyaux possédant un moment magnétique de spin et utilise les transitions possibles entre les niveaux d'énergie magnétique qui apparaissent lorsque ces noyaux sont placés dans un champ magnétique.

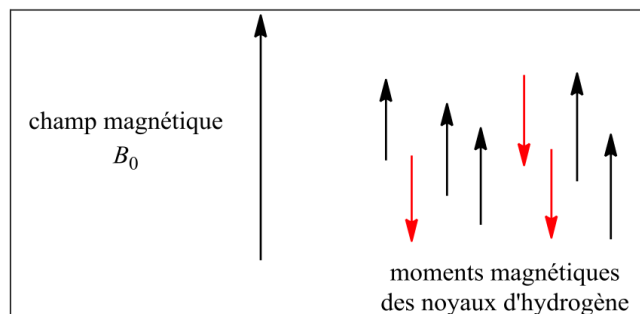
1.1 Propriétés magnétiques du noyau de l'atome d'hydrogène

Le proton se comporte comme un petit aimant: le noyau de l'atome d'hydrogène possède des propriétés magnétiques dues à une grandeur typiquement quantique appelé le spin. On peut représenter le noyau comme une toupie en rotation.

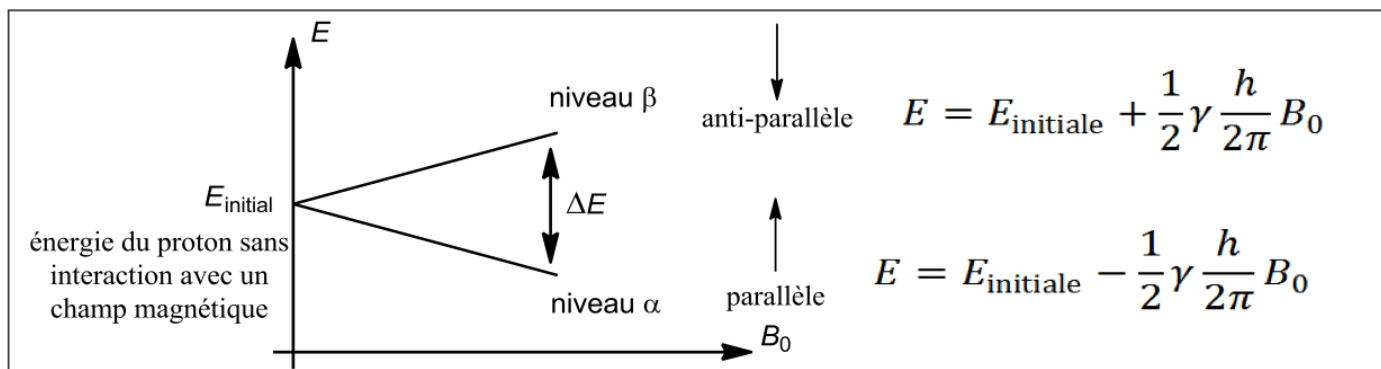
Comme tout aimant, le proton possède un moment **magnétique** que l'on peut symboliser par un vecteur. En l'absence de champ magnétique, les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire (voir figure ci-dessous).



Lorsque l'on soumet ces protons à un champ magnétique, les **moments magnétiques des noyaux s'orientent**. Deux orientations sont possibles: parallèlement au champ magnétique ou anti-parallèlement.



Ces deux orientations possèdent leur propre énergie E (on parle de levée de dégénérescence):



Plus le champ magnétique imposé est grand, plus la levée de dégénérescence est importante.

E_{initiale} : énergie du proton en absence de champ magnétique

γ : rapport gyromagnétique du proton ($\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

h : constante de Planck

B_0 : valeur du champ magnétique imposé

1.2 Transition de spin

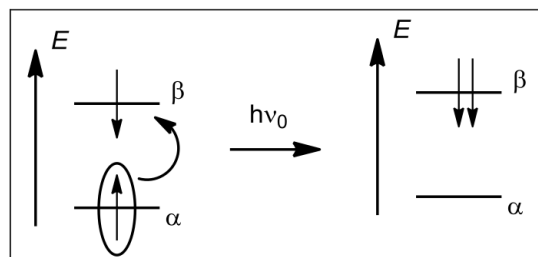
Si l'on envoie une onde électromagnétique de fréquence ν_0 sur un échantillon soumis à un champ magnétique, on peut effectuer une transition de spin: retournement du moment magnétique. Ce phénomène est appelé phénomène de **résonance**.

L'onde électromagnétique utilisée doit posséder une énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux α et β , soit:

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0$$

La fréquence de résonance associée est appelée fréquence de Larmor et vaut:

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$



Cette fréquence dépend du champ magnétique appliqué. Selon les spectromètres RMN utilisés, la fréquence de résonance du proton ne sera donc pas la même. L'ordre de grandeur reste cependant le même: celui des fréquences des **ondes radios**.

Champ B_0	1,4 T	2,1 T	4,7 T	11,7 T	17,55 T
Fréquence de résonance pour un proton libre	60 MHz	90 MHz	200 MHz	500 MHz	750 MHz

Pour donner une indication sur la puissance d'un spectromètre RMN, on indique non pas le champ magnétique qu'il permet d'atteindre mais la fréquence de Larmor du proton correspondante.

1.3 Effet d'écran des électrons ou blindage

Nous avons raisonné jusque-là sur un proton libre. Il est évident que si tous les protons d'une molécule résonnaient pour la même valeur ν_0 , il n'y aurait pas d'intérêt en analyse.

En pratique, dans une molécule, les protons résonnent à des fréquences différentes de ν_0 , liées à leur environnement électronique, ce qui permet de relier ainsi le spectre RMN à la formule développée de la molécule.

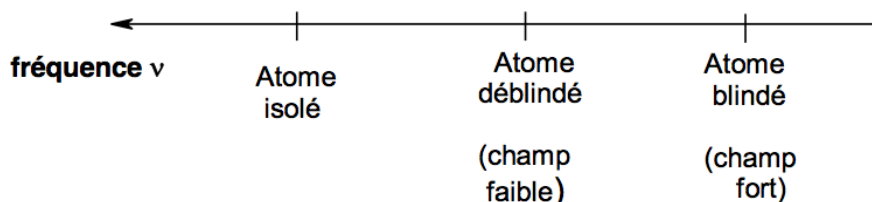
Des noyaux d'atomes d'hydrogène ayant des environnements électriques différents résonneront pour des valeurs de champ magnétique différentes et, inversement, des noyaux d'atomes d'hydrogène ayant le même environnement électrique résonneront pour le même champ magnétique extérieur: ils seront dits **équivalents** ou **isochrones**.

En effet, le champ magnétique imposé B_0 est localement modifié par un **champ magnétique induit** b , dû au nuage électronique entourant le noyau.

Localement, un proton i est soumis au champ magnétique $B_i = B_0 + b_i = B_0 (1 - \sigma_i)$

σ_i est appelé **constante d'écran** du proton i . Elle traduit la diminution de l'intensité totale du champ appliqué; on dit alors que le proton est **blindé** vis à vis de B_0 de par l'écran exercé par le nuage électronique.

Le blindage est d'autant plus grand ($\sigma_i \nearrow$) que la densité électronique autour du noyau est élevée.



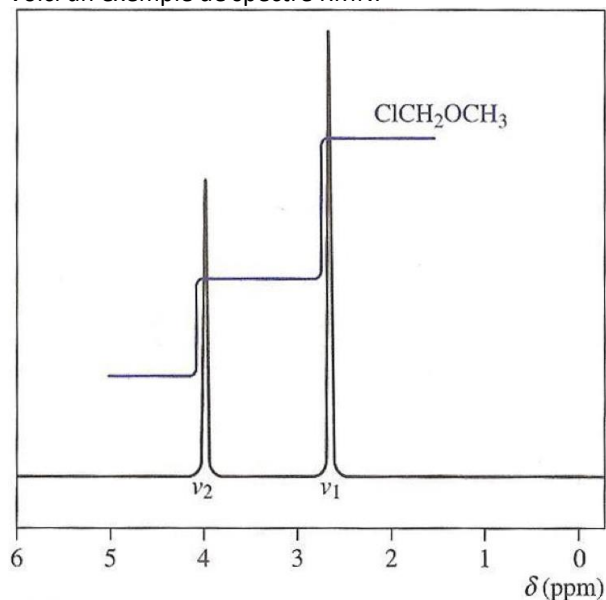
Des noyaux d'atomes d'hydrogène ayant des environnements électriques différents résonneront pour des valeurs de champ magnétique différentes et, inversement, des noyaux d'atomes d'hydrogène ayant le même environnement électrique résonneront pour le même champ magnétique extérieur : ils seront dits équivalents ou isochrones.

1.4 Principe de la spectroscopie RMN

Le but de la spectroscopie RMN est de déterminer les fréquences qui permettent de retourner le moment magnétique de chaque noyau d'hydrogène de la molécule dans le champ B_0 , pour ensuite déterminer le type d'atome d'hydrogène présent dans la molécule.

2. ALLURE GENERALE D'UN SPECTRE RMN

Voici un exemple de spectre RMN:



L'axe des ordonnées représente l'intensité du signal RMN en unité arbitraire, l'axe des abscisses représente une grandeur liée à la fréquence de résonance des protons: le **déplacement chimique**, en partie par million (ppm).

2.1 Déplacement chimique

2.1.1 Définition

Les spectres ne sont pas gradués en fonction de la fréquence de résonance car elle dépend du champ magnétique appliqué B_0 , qui dépend de l'appareil utilisé.

Pour avoir des spectres universels, qui ne dépendent pas de l'appareil utilisé, on utilise le déplacement chimique, qui ne dépend pas de B_0 :

Pour un proton i dans une molécule:
$$\delta_i = 10^6 \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0}$$

Avec:

ν_0 : fréquence de résonance du proton isolé.

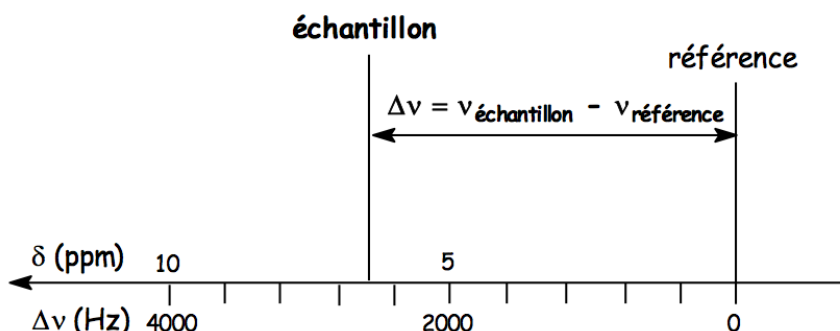
ν_i : fréquence de résonance du proton i dans la molécule

ν_{ref} : fréquence de résonance du proton dans une molécule de référence (le TMS: tétraméthylsilane)

10^6 : facteur qui permet d'avoir des déplacements chimiques sans puissance de 10.

Remarques:

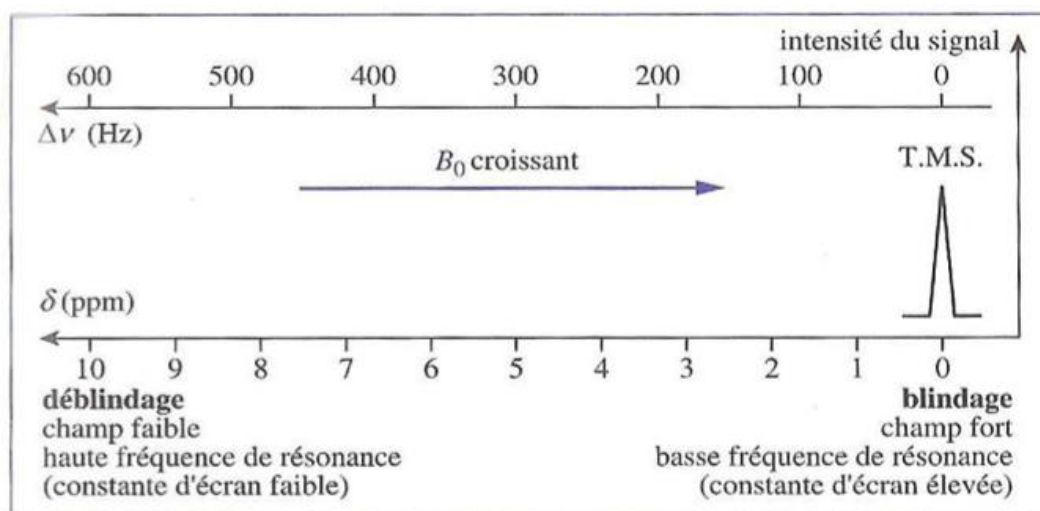
- Le zéro du spectre est donc indiqué par le pic des protons du TMS : C[Si](C)(C)C
- Intérêt du TMS : on obtient un pic intense même à faible dose (12 protons ayant le même environnement chimique). Les protons du TMS sont fortement blindés donc la plupart des protons des molécules classiques possèdent une fréquence de résonance supérieure à celle du TMS, le pic est donc bien séparé des autres, à droite du spectre. Il est volatil, donc facile à éliminer.



2.1.2 Influence des effets électroniques des substituants

La fréquence de résonance du proton dépend de son voisinage, par l'intermédiaire de la constante d'écran :

- plus la densité électronique au voisinage du proton est importante, plus cette constante est grande et plus la fréquence de résonance est faible : le proton est blindé
- plus la densité électronique au voisinage du proton est faible, plus cette constante est petite et plus la fréquence de résonance est importante : le proton est déblindé.



• Influence de l'électronégativité

Plus le proton est à proximité (en terme de nombre de liaisons) d'un substituant à effet électronique attracteur, par exemple un substituant très électronégatif, plus il sera déblindé. Voici un tableau présentant le déplacement chimique des molécules de type $\text{CH}_3 - \text{X}$ pour des substituants X variables, ainsi que l'électronégativité de l'atome lié au carbone.

X	Li	TMS	CH ₃	NH ₂	OH
δ (CH ₃ -X)	-1	0	0,8	2,36	3,38
électronégativité	1,0	1,8	2,5 (C)	3,0 (N)	3,5 (O)

En réalité pour expliquer certains déplacements chimiques il faut aussi tenir compte des effets mésomères attracteurs et donneurs des substituants. Exemples de substituants mésomères attracteurs :

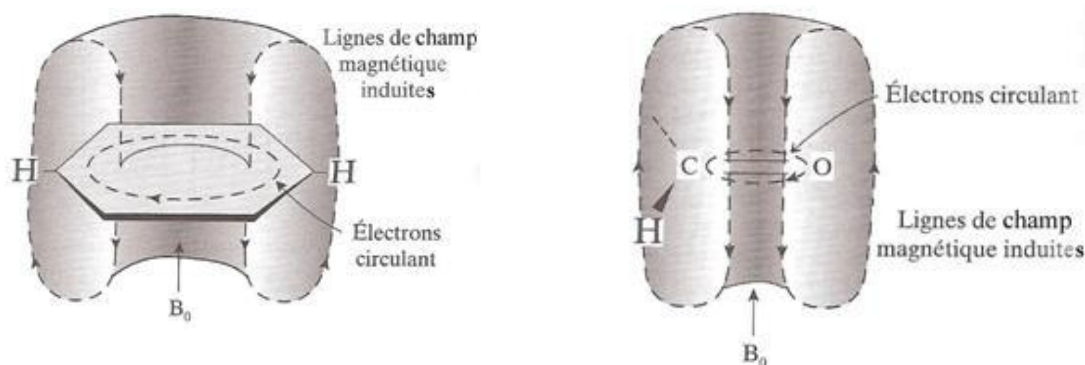
X	COOH	NO ₂
δ (CH ₃ -X)	2,08	4,33

- Influence de la circulation des électrons des liaisons multiples**

Il existe un autre facteur de blindage ou de déblindage, qui peut expliquer les valeurs de déplacement chimique de certains protons.

En effet, les liaisons multiples, de par la circulation de leurs électrons induisent des lignes de champ magnétique. Les protons situés à proximité de ces lignes de champ verront leurs fréquences de résonance modifiées.

Il existe deux cas classiques qui sont : le proton de la fonction aldéhyde et les protons appartenant aux cycles aromatiques. Ils sont tous déblindés à cause de ces lignes de champ.



2.1.3 Cas particulier des protons échangeables

Les déplacements chimiques des protons échangeables sont très variables. Ils n'apparaissent donc généralement pas dans les tables de la littérature.

2.2 Notion de H équivalent/isochrones

Equivalence magnétique :

Deux hydrogènes sont dits magnétiquement équivalents s'ils résonnent rigoureusement à la même fréquence (même déplacement chimique)

Comment reconnaître des atomes d'hydrogène magnétiquement équivalents en regardant la structure moléculaire ?

Ils doivent être chimiquement équivalents (*condition nécessaire mais pas suffisante en réalité*)

Equivalence chimique :

Deux atomes d'hydrogène sont chimiquement équivalents s'ils ont le même environnement chimique. Il faut qu'il existe une opération de symétrie qui permet de les échanger.

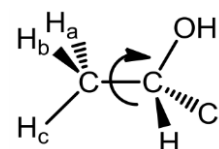
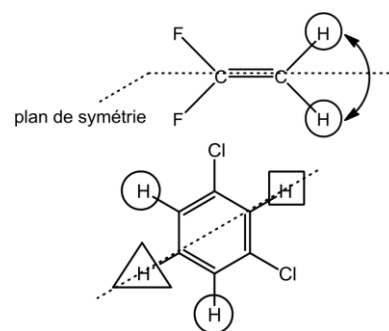
- Symétrie moléculaire:**

Si une molécule possède un plan de symétrie il est très facile d'identifier les atomes équivalents.

- Symétrie moyenne liée à une rotation rapide autour des liaisons**

Une molécule peut ne pas posséder de plan de symétrie et pourtant certains atomes d'hydrogène peuvent être chimiquement équivalents. Grâce à la rotation autour des liaisons simples certains atomes auront en moyenne le même environnement chimique.

L'exemple le plus simple est le cas du groupement CH_3 : Les atomes d'hydrogène d'un groupement CH_3 sont toujours chimiquement équivalents : la rotation autour de la liaison entraîne une infinité de conformations pour la molécule, chaque atome d'hydrogène en moyenne aura le même environnement que les autres.



- Cas particulier des groupements CH_2 :**

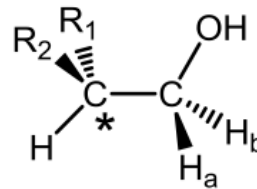
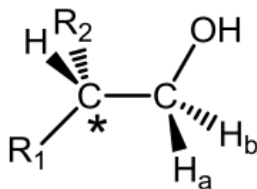
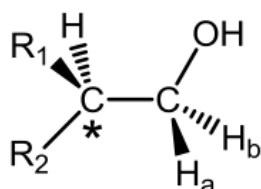
Les groupements CH_2 ne sont pas toujours équivalents.

Règle :

Deux hydrogènes d'un groupement CH_2 sont équivalents chimiquement sauf en présence d'un atome de carbone asymétrique.

Exemple: $\text{R}_1\text{R}_2\text{HC} - \text{CH}_2 - \text{OH}$

En représentant les trois conformations décalées on s'aperçoit que même en les moyennant les atomes d'hydrogène du groupement CH_2 n'ont pas le même environnement chimique. Ceci est dû au fait que le carbone de droite est lié à quatre groupements différents : il est asymétrique.

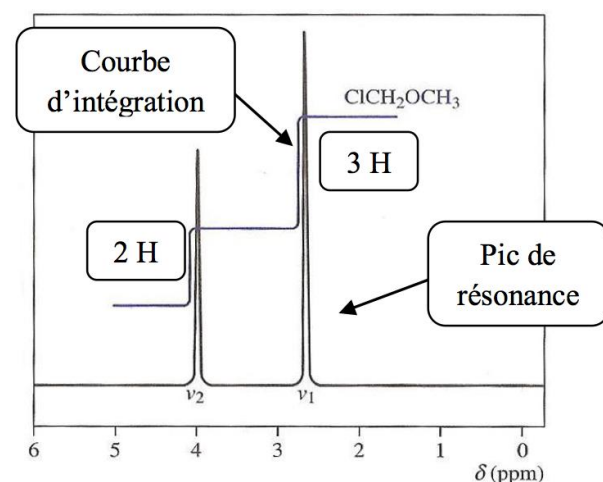


2.3 Courbe d'intégration

Associée à la plupart des spectres on peut trouver une courbe appelée **courbe d'intégration** : la hauteur de cette courbe est proportionnelle à l'aire se trouvant sous les pics du spectre. Elle donne une information concernant le **nombre d'hydrogène résonant à chaque fréquence** car l'aire sous un pic est proportionnelle aux nombres de protons résonants.

Méthode :

- on mesure la hauteur de chaque palier de la courbe d'intégration
- en connaissant le nombre total d'atomes d'hydrogène au sein de la molécule on remonte au nombre d'atomes d'hydrogène correspondant à chaque pic



On attribue ainsi dans l'exemple le pic à 2,7 ppm au groupement CH_3 , et le pic à 4 ppm au groupement CH_2 .

Remarques:

- Parfois les courbes d'intégration n'apparaissent pas et un chiffre indique le nombre de protons correspondant à chaque signal.
- Parfois les protons échangeables possèdent des pics d'intensité faible et l'intégration donne un résultat erroné (fonction alcool, amine, acide carboxylique, etc.).

2.4 Notion de couplage spin-spin: multiplet

Le spectre RMN ^1H de l'éthanol $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$ présente des signaux complexes nommés de façon générale multiplets.

- à $\delta = 1,2$ ppm le spectre présente un triplet (3 pics)
- à $\delta = 3,7$ ppm le spectre présente un quadruplet (4 pics)
- à $\delta = 8,8$ ppm le spectre présente un singulet (1 pic)

L'existence de ces multiplets est liée au nombre d'atomes d'hydrogène qui sont directement voisins du (des) noyau(x) à l'origine du signal, elle est en revanche indépendante du nombre de protons résonnant à cette fréquence.

2.4.1 Origine du phénomène

Deux aimants placés au voisinage l'un de l'autre interagissent. Pour des noyaux, assimilables à de minuscules aimants, cette interaction existe aussi et s'appelle **couplage spin-spin** : elle se manifeste par l'apparition de groupe de signaux (le champ magnétique, auquel sont soumis les noyaux des atomes d'hydrogène d'un groupe, est influencé par les structures de spin des noyaux des atomes d'hydrogène du groupe adjacent).

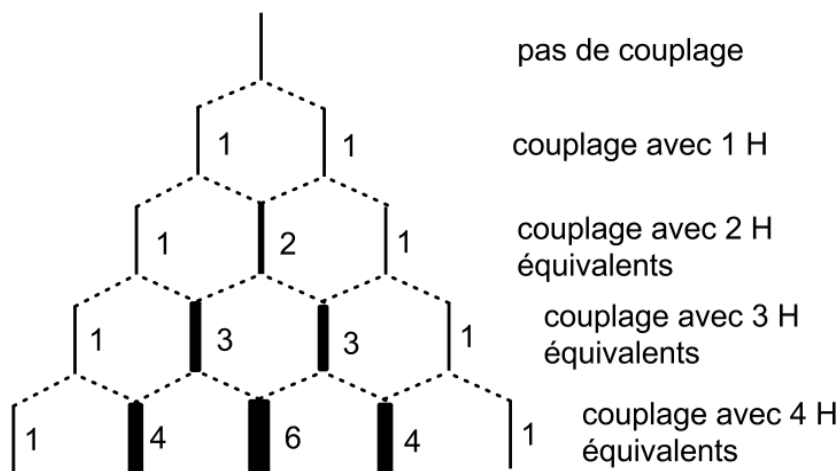
L'espacement des pics qui constituent un multiplet est appelé constante de couplage J.

2.4.2 Existence d'un couplage

On considère un proton, nommé A, porté par un atome de carbone couplé avec d'autres protons, nommés X, portés par l'atome de carbone adjacent. On dit que A et X sont voisins.

- si un proton A a un voisin X, son signal apparaît comme un doublet (2 pics)
- si un proton A a deux voisins X, son signal apparaît comme un triplet (3 pics)
- si un proton A a trois voisins X, son signal apparaît comme un quadruplet (4 pics)
- si un proton A a quatre voisins X, son signal apparaît comme un quintuplet (5 pics).

De façon générale, si un proton A a n voisins isochrones X, son signal est un multiplet présentant n + 1 pics et ce multiplet est symétrique par rapport à la valeur du déplacement chimique δ du proton considéré. L'intensité relative des pics est donnée par le triangle de Pascal:

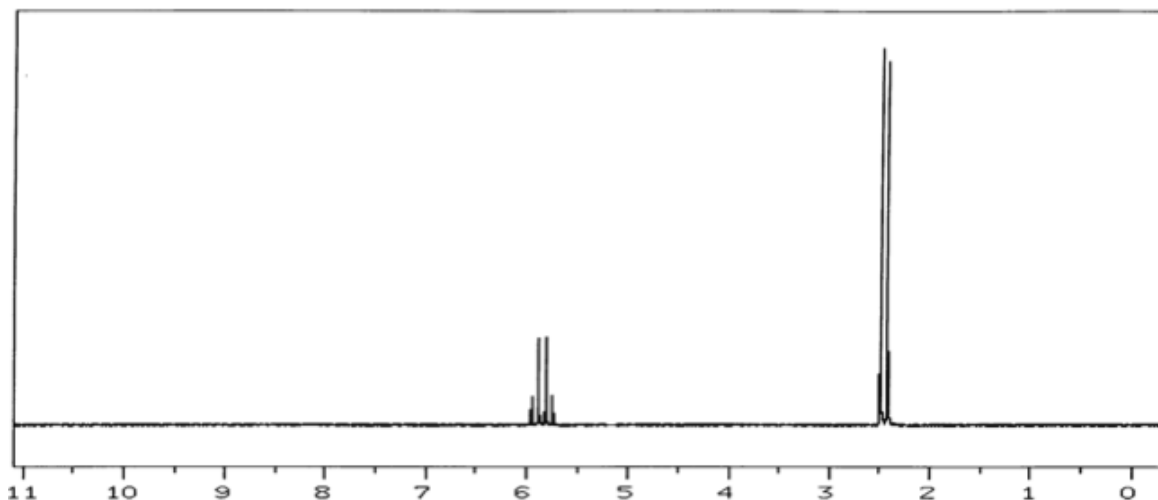
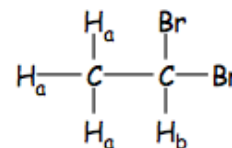


Ceci n'est valable que si la différence de déplacement chimique entre les protons couplés est très grande par rapport à la constante de couplage J.

2.4.3 Quelques exemples

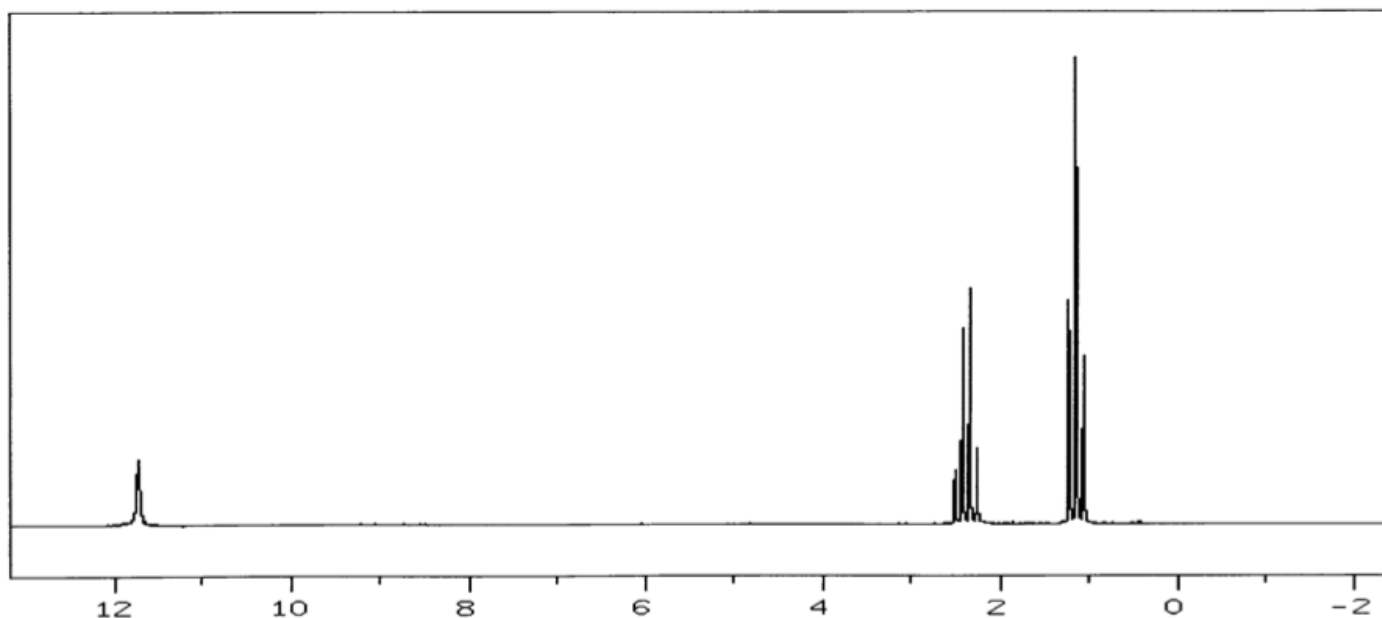
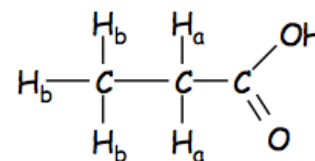
- spectre R.M.N. ^1H du 1,1-dibromoéthane**

Les 3 H_a isochrones et ayant un unique voisin H_b donnent un doublet et H_b ayant trois voisins isochrones H_a donne un quadruplet.



- spectre R.M.N. ^1H de l'acide propanoïque**

Les 2 H_a isochrones et ayant 3 voisins isochrones H_b donnent un quadruplet et les 3 H_b isochrones et ayant 2 voisins isochrones H_a donnent un triplet. Le H de OH non couplé donne un singulet.



2.5 Etude d'un spectre RMN

Pour déterminer la structure d'un composé, l'analyse du spectre RMN doit reposer sur :

- l'exploitation de la courbe d'intégration (détermination du nombre relatif de protons associés à chacun des signaux),
- étude des valeurs des déplacements chimiques (données dans les tables),
- analyse de la multiplicité du signal observé.

EXERCICES**Exercice 1 - Protons équivalents**

1.1. Combien de types différents de protons existe-t-il dans les composés suivants?

- a) $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ c) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$ d) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ e) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

1.2. Repérer les protons isochrones dans les composés suivants; en déduire le nombre attendu de signaux et préciser les hauteurs relatives des paliers d'intégration:

- a) (Z)-1,2-dichloroéthène b) (Z)-1-chloro-2-iodoéthène c) 4-aminophénol
d) p-xylène (1,4-diméthylbenzène) e) 3-chloro-4-nitrobenzaldéhyde

1.3. Combien de signaux présente le spectre de RMN des composés suivants ? Quelles sont les hauteurs relatives des paliers d'intégration?

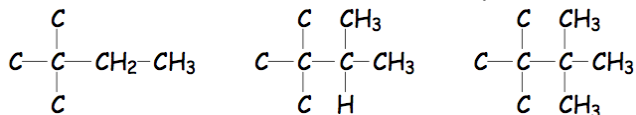
- a) $\text{CH}_3\text{-CHCl-CH}_3$ b) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ c) $(\text{CH}_3)_3\text{CH}$ d) (Z) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$

Exercice 2 - Couplage spin-spin

2.1 Parmi les molécules suivantes, quelles sont celles qui présentent un couplage spin-spin? Préciser dans chaque cas la multiplicité attendue pour chaque signal.

- a) $\text{ClH}_2\text{C-CH}_2\text{Cl}$ b) $\text{ClH}_2\text{C-CH}_2\text{I}$ c) $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH}_2\text{Br}$ d) $\text{BrHC}=\text{CHBr}$ (Z ou E)
e) (Z) $\text{ClHC}=\text{CHBr}$ f) $\text{IClC}=\text{CH}_2$

2.2 Préciser l'allure des signaux donnés en spectroscopie RMN par les protons des groupes alkyles suivants; les positionner en utilisant le tableau des déplacements chimiques:

**Exercice 3 - Du spectre RMN à la structure**

3.1. Un composé de formule brute $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$ a un spectre RMN qui présente un doublet ($\delta_a = 3,9$ ppm) et un triplet ($\delta_b = 5,8$ ppm). Proposer une structure possible pour ce composé.

3.2. Un composé de formule brute $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$ a un spectre RMN qui présente deux doublets ($\delta_a = 5,6$ ppm et $\delta_b = 6,0$ ppm) et un singulet ($\delta_c = 4,2$ ppm). Proposer une structure possible pour ce composé.

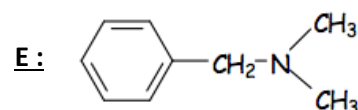
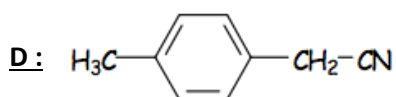
Exercice 4 - Du spectre RMN à la structure

Attribuer chacun des spectres 1 à 5 aux composés suivants:

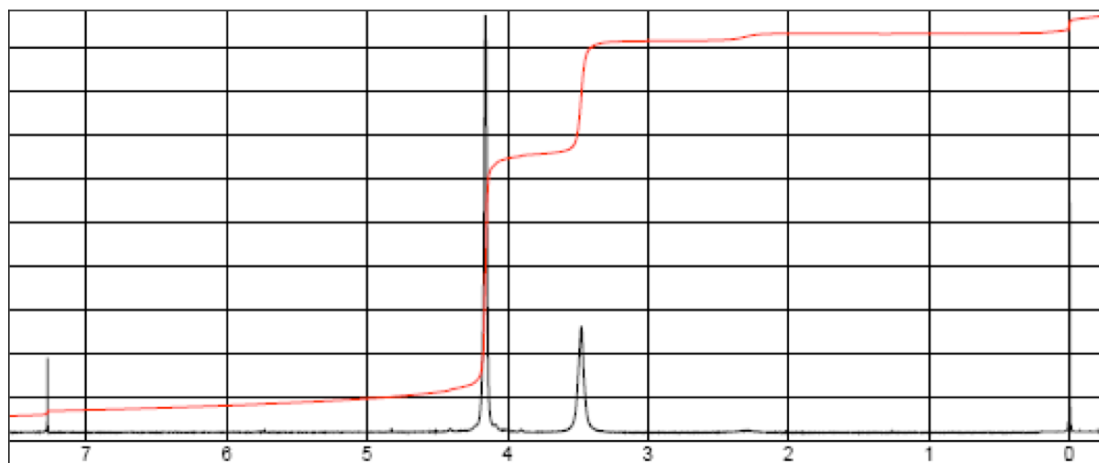
A: 4,4- diméthylpentan-2-one

B: acétate de méthyle

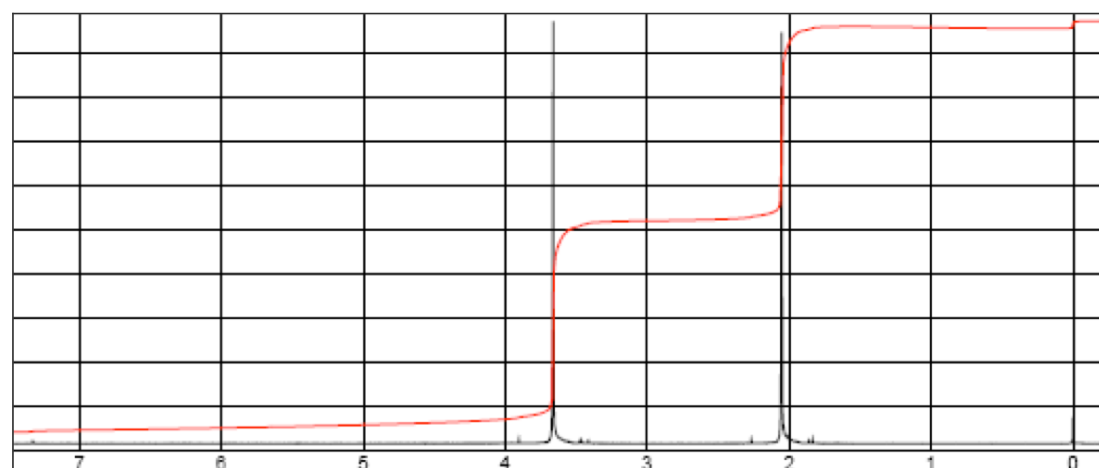
C: 2,2,2-trichloroéthanol



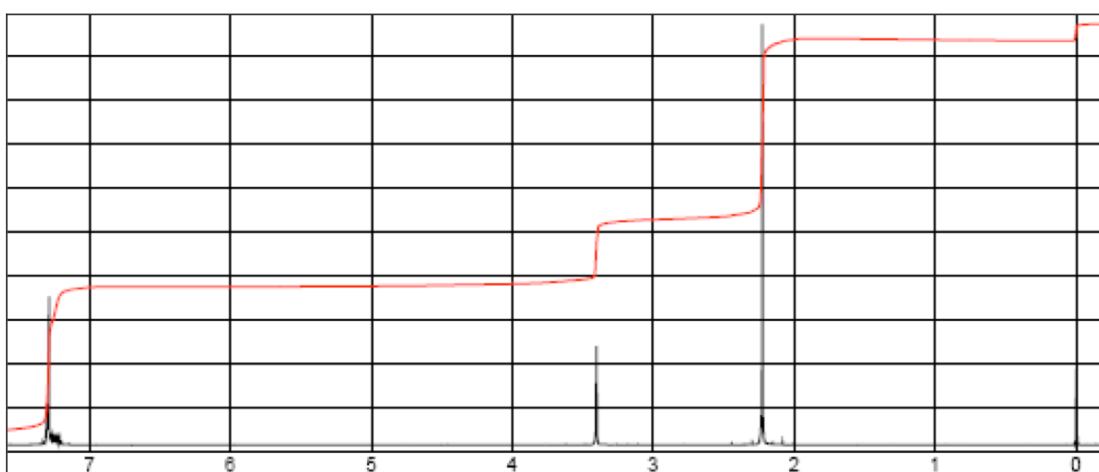
Spectre 1



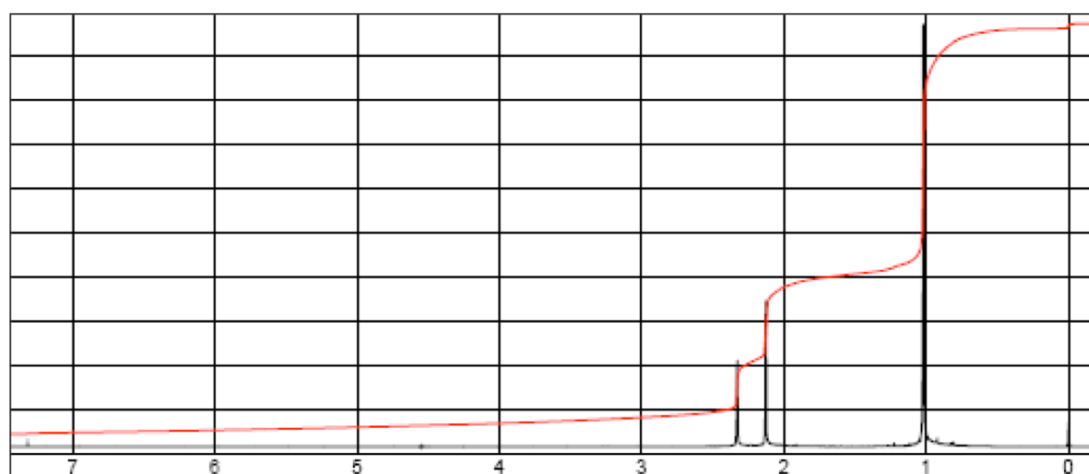
Spectre 2



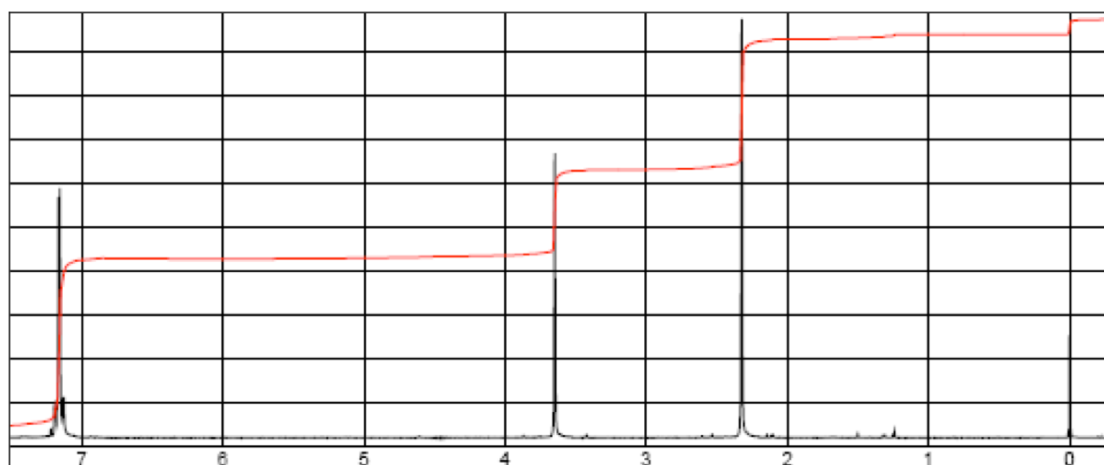
Spectre 3



Spectre 4



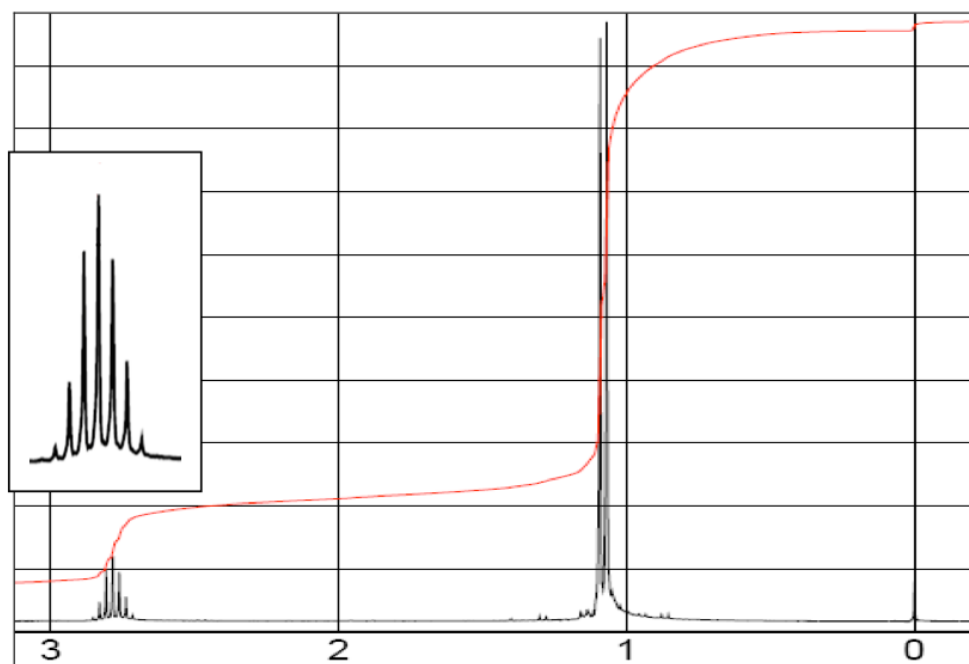
Spectre 5

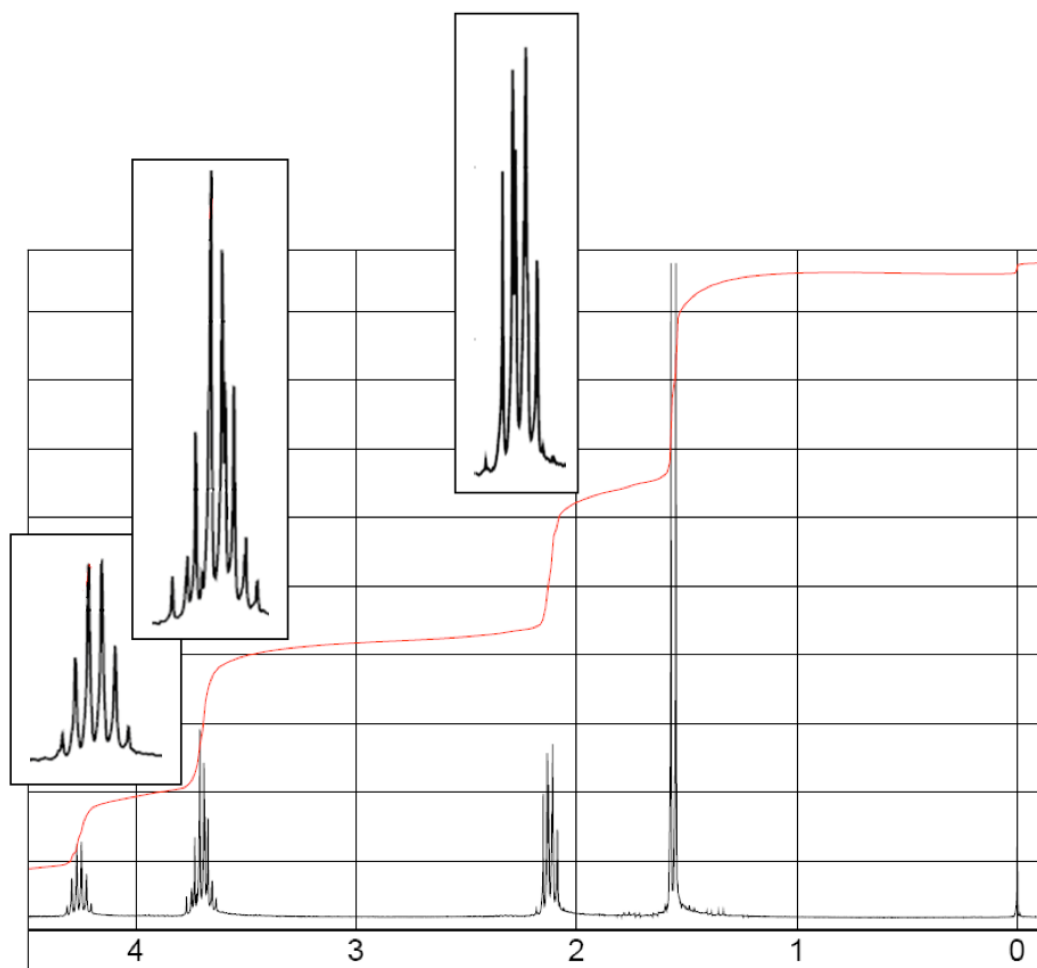
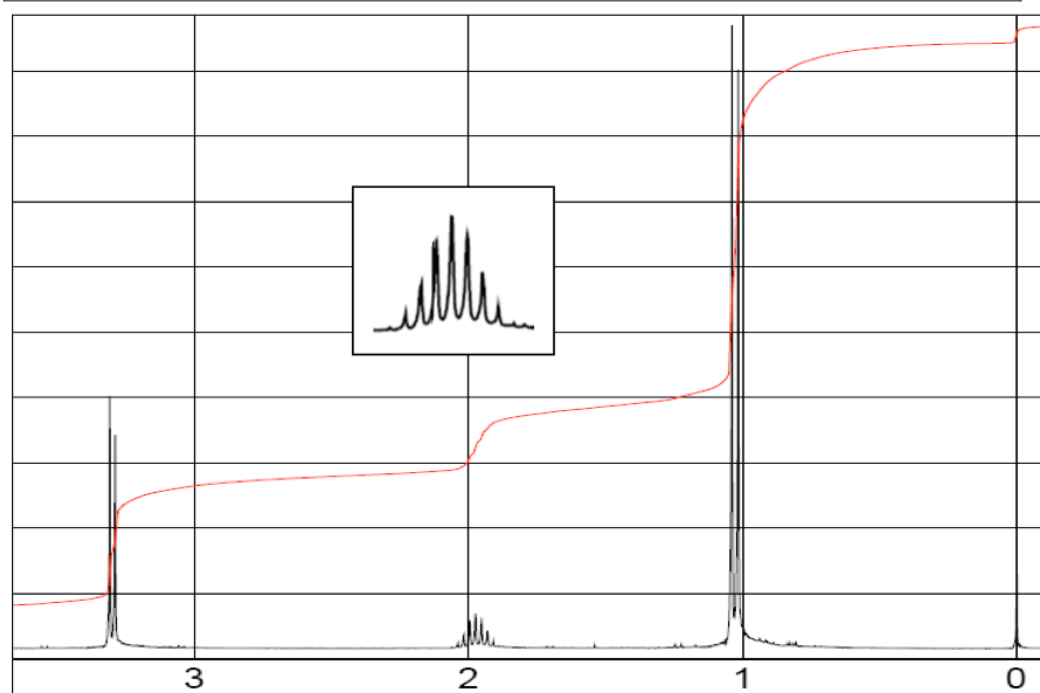
**Exercice 5 - Du spectre RMN à la structure**

Déterminer les formules semi-développées des composés dont les spectres RMN du proton sont reproduits ci-dessous.

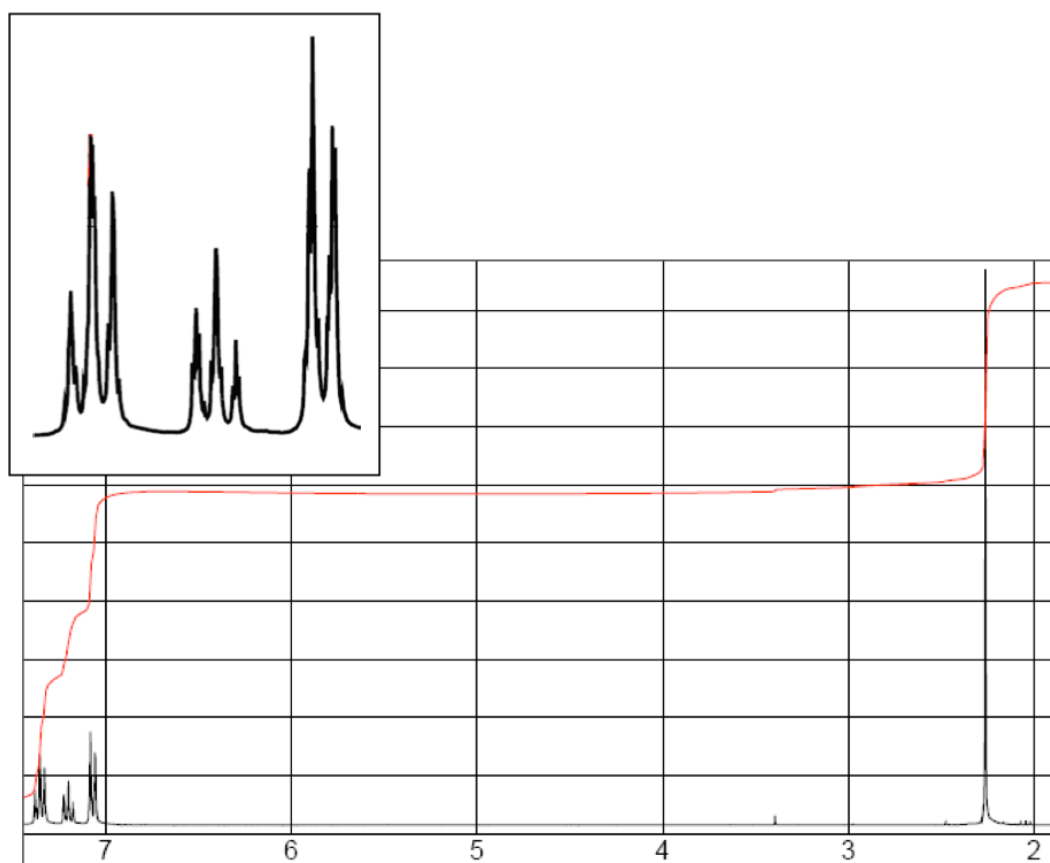
A : $C_7H_{14}O$	B: $C_4H_8Cl_2$	C: C_4H_9Br	D: $C_8H_8O_2$
------------------	-----------------	---------------	----------------

Spectre du composé A

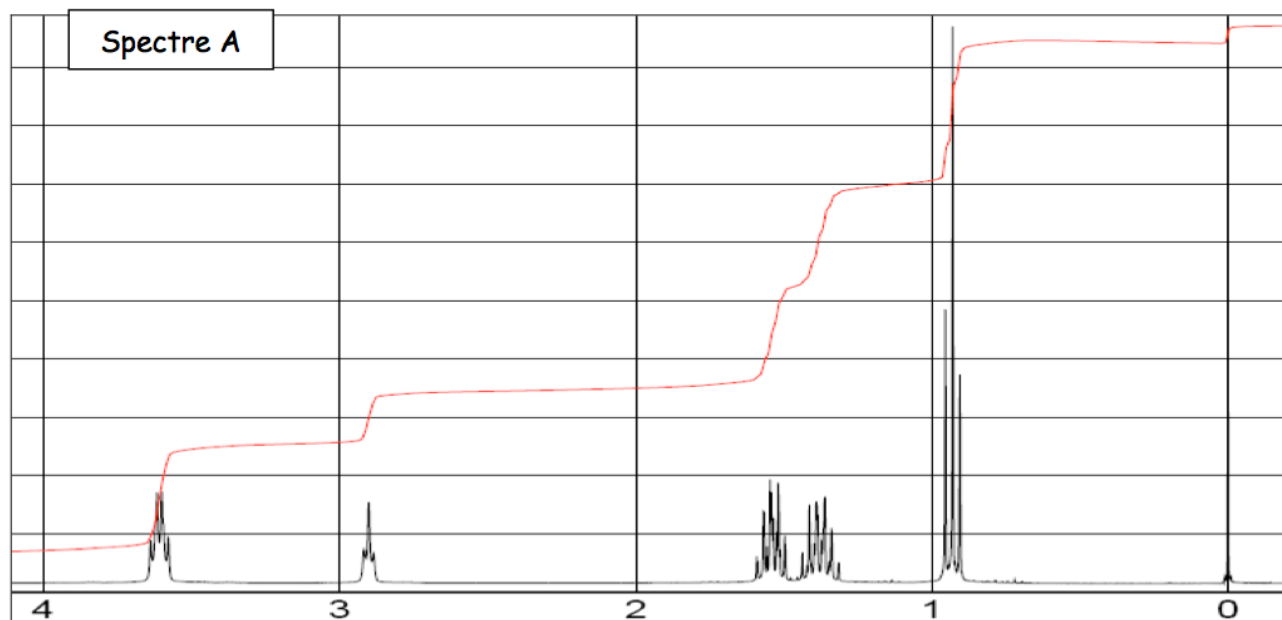


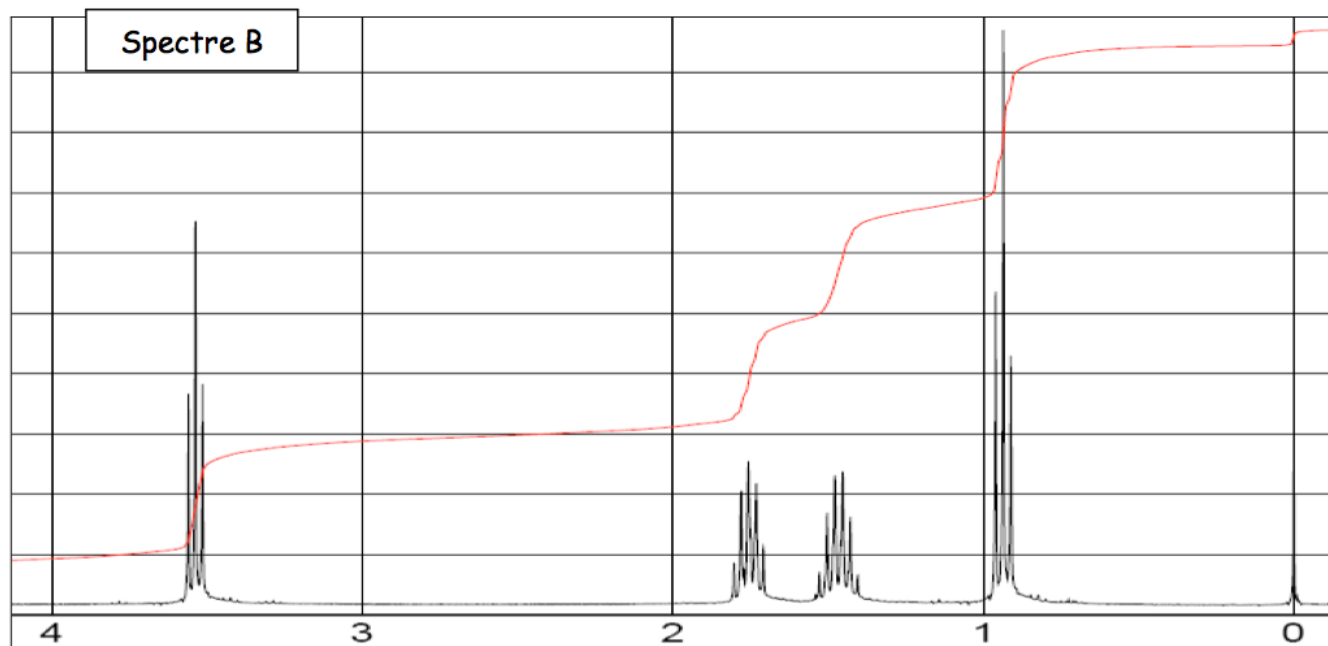
Spectre du composé **B**Spectre du composé **C**

Spectre du composé D

**Exercice 6 - Du spectre RMN à la structure**

Les deux spectres RMN du proton représentés ci-dessous sont les spectres du 1-chlorobutane et du butan-1-ol. Attribuer chacun des deux spectres puis les analyser.





Les deux spectres RMN du proton représentés ci-dessous sont les spectres du 2-chlorobutane et du butan-2-ol. Attribuer chacun des deux spectres puis les analyser.

