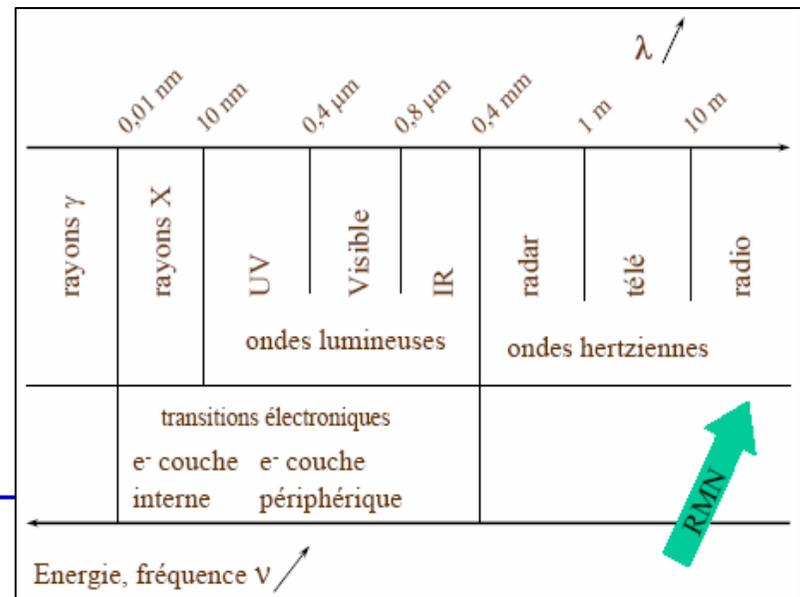


Chapitre V

SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON (RMN¹H)

I - INTRODUCTION

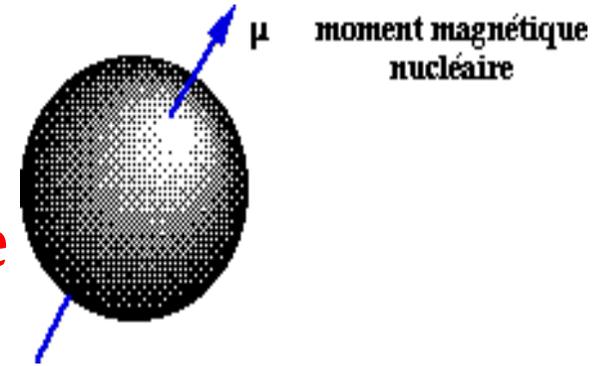
- **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :**
repose sur le magnétisme du noyau
- Mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des **fréquences radio** par un **noyau** atomique dans un **champ magnétique fort**
- Puissante méthode de détermination de la **structure** des composés organiques et inorganiques



II - THEORIE

II.1 - Propriétés nucléaires

- Noyau : **particule sphérique chargée tournant autour d'un axe**



- Moment magnétique $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$

γ : rapport gyromagnétique dépendant du noyau

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}$$

\vec{I} : vecteur spin nucléaire

-
- Nombre quantique de spin nucléaire :

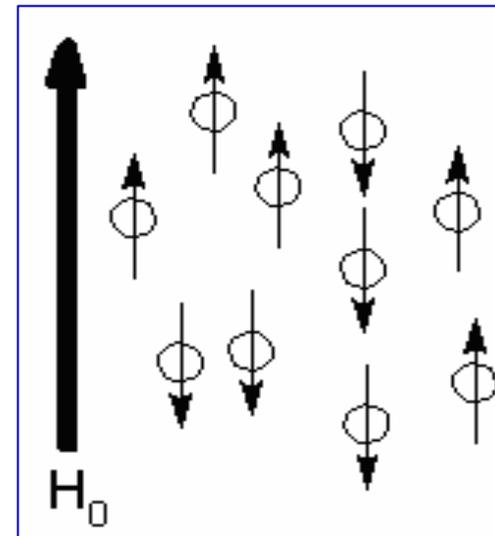
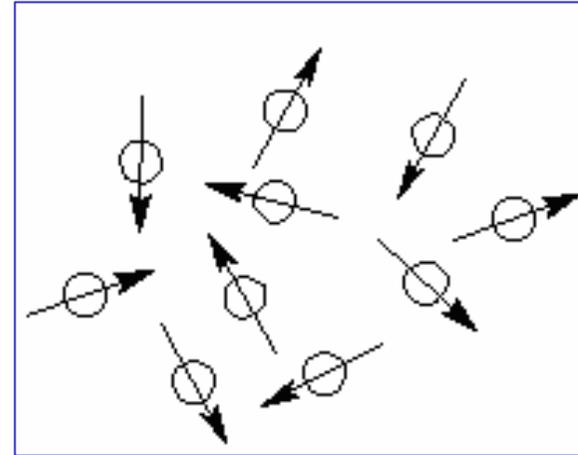
$I = 0, 1/2, 1, 3/2...$

$I=1/2$	$^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$
$I=3/2$	$^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}$
$I=5/2$	$^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al}$
$I=1$	$^2\text{H}, ^{14}\text{N}$
$I=3$	^{10}B
$I=0$	$^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$

- Un noyau peut être étudié par RMN si son spin I est non nul.
-

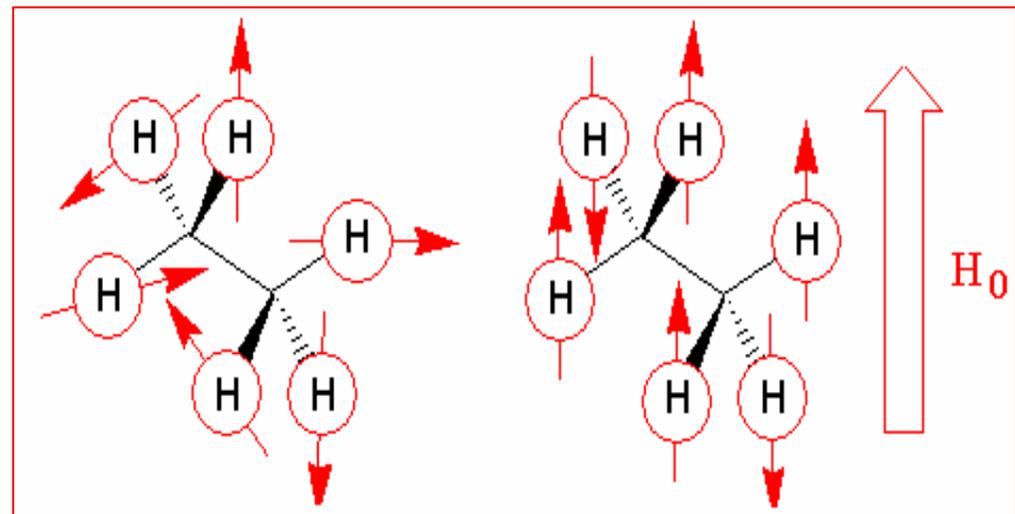
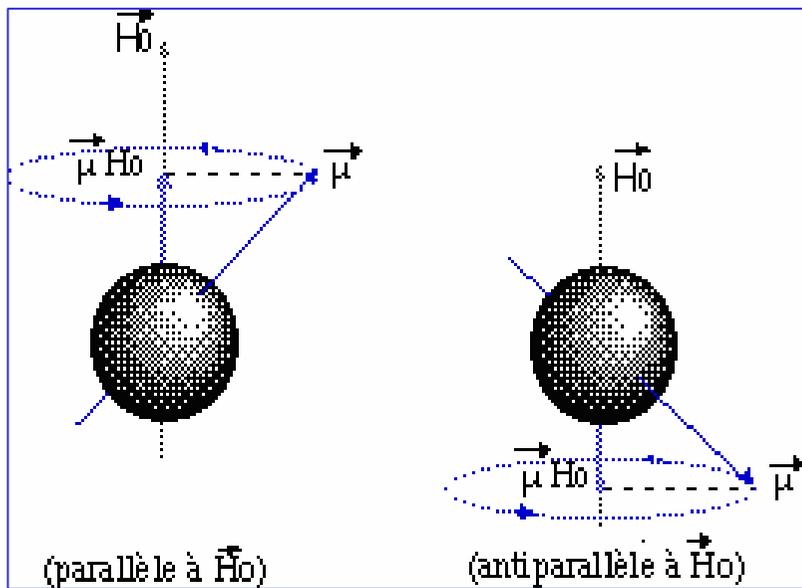
II. 2 - Interaction spin nucléaire-champ magnétique

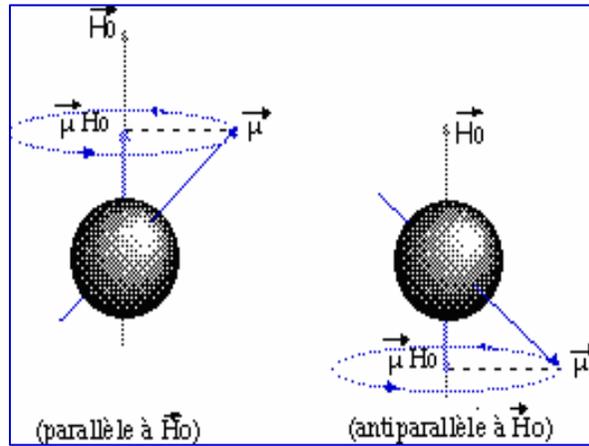
- **Absence de champ magnétique externe :**
moments magnétiques de spin orientés au hasard
- **Action d'un champ magnétique statique H_0 :**
moments alignés selon la direction du champ



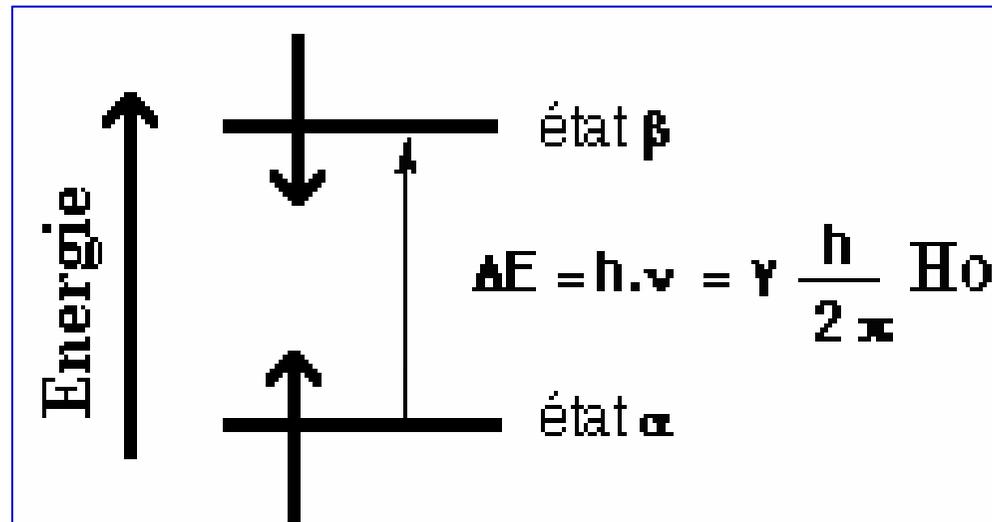
- **Lois de la mécanique quantique :**
seules certaines orientations discrètes autorisées

- **Cas du proton : 2 orientations permises**





- Différence d'énergie ΔE , entre les deux états (α et β) = f(force du champ magnétique H_0)

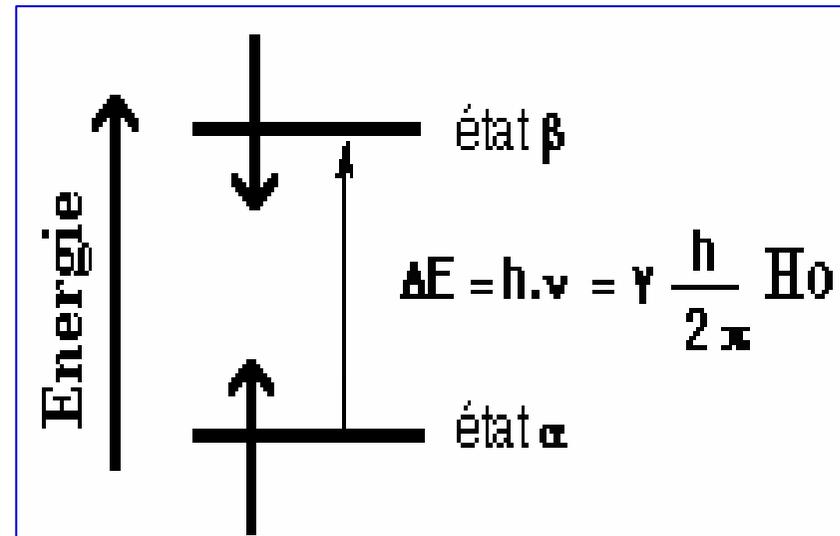


II.3 - Condition de résonance

- Fréquence du mouvement du proton en rotation : **fréquence de Larmor**
- Transition : entre les 2 niveaux d'énergie en fournissant au noyau l'énergie

$$h \nu_0 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot H_0$$

ν_0 : fréquence de Larmor



- **Transition : Résonance du noyau**

Principe de la RMN du proton (RMN¹H)

- (1) Utiliser un champ magnétique H_0 pour **orienter** les "spins" nucléaires des atomes
 - (2) **Exciter** ces spins par une onde radio à la fréquence de résonance, ce qui fait **basculer** certains spins
 - (3) Après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial (**relaxation**).
-

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

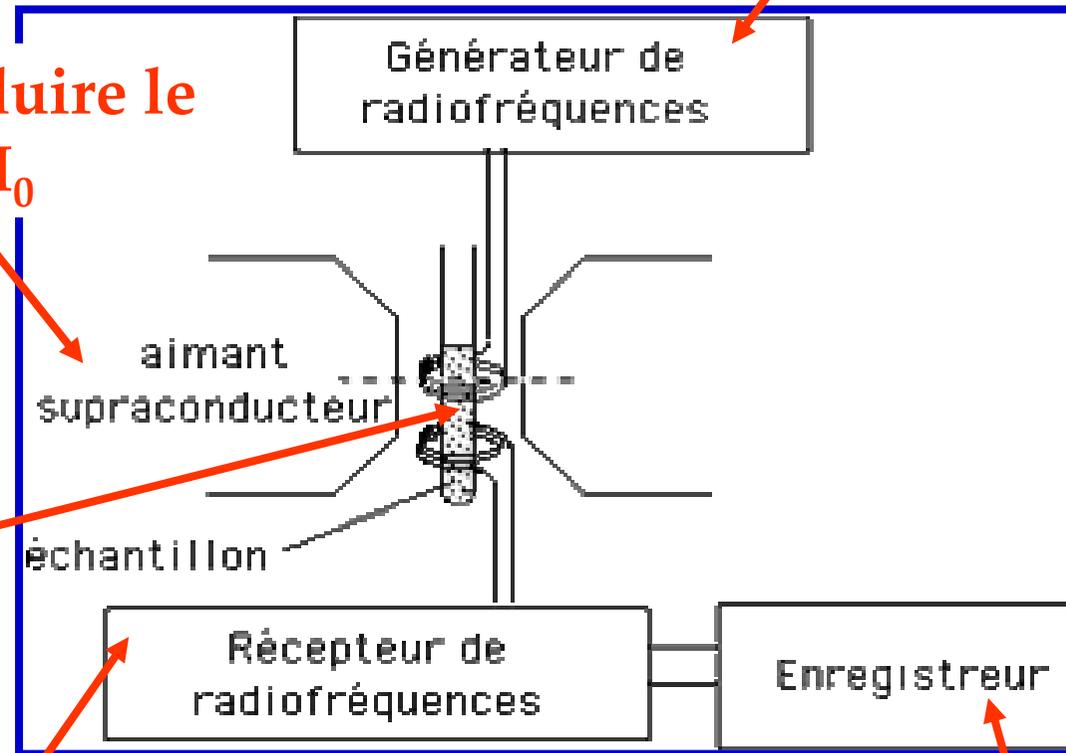
III.1 - Appareillage

- **2 types de spectromètres :**
 - à balayage ou à onde continue
 - à transformée de Fourier (FT-NMR)
-

source de radiations de fréquence appropriée (générateur) + unité de balayage de fréquence dans tout le domaine des absorptions

aimant pour produire le champ statique H_0

cellule contenant l'échantillon



détecteur (récepteur) mesure la quantité de radiation absorbée par la cellule

enregistreur qui trace l'énergie absorbée en fonction de la fréquence

Appareil RMN par transformée de Fourier

Utilisation d'une pulsation de radiations (radiofréquence). Noyaux atomiques stimulés simultanément

Un signal de RF émis lorsque les noyaux retournent à leur état d'origine. Signal détecté avec une bobine de récepteur radio

Signal numérisé et enregistré sur un ordinateur. Résultat ensuite converti en un signal de fréquence par une transformée de Fourier

Spectre résultant similaire au spectre produit par balayage



Photographie montrant l'aspect extérieur d'un aimant supraconducteur typique d'un appareil de RMN

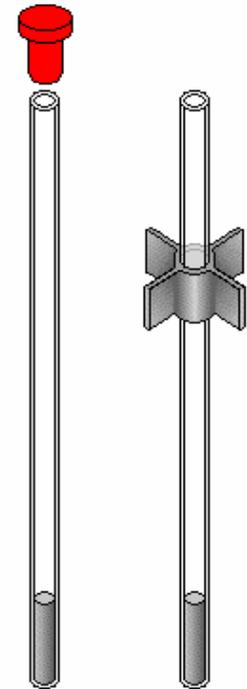
III.2 - Echantillonnage

**RMN en solution :
échantillon dissous
dans un solvant**

**Quantité de produit
nécessaire de 10 à 50 mg**

**Placé dans un tube en verre (probe) mis en rotation
au centre d'une bobine magnétique afin
d'homogénéiser le champ dans l'échantillon**

**longueur du tube : 18 cm
diamètre externe : 5 mm
diamètre interne : 4 mm**



-
- Solvant choisi **dépourvu d'hydrogènes** :
Protons du solvant **ne doivent pas masquer**
les protons de l'échantillon examiné

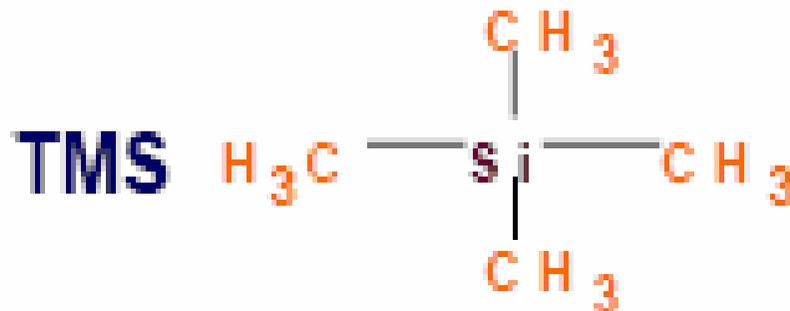
- Solvants employés :



IV - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU SIGNAL RMN

IV.1 - Le déplacement chimique

- Position des raies : par rapport à une référence
- Cas de H : **Tétraméthylsilane** $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (**TMS**)



-
- Par commodité, on utilise une échelle de notation : **Déplacement chimique δ_i** exprimé en **partie par million (ppm)**

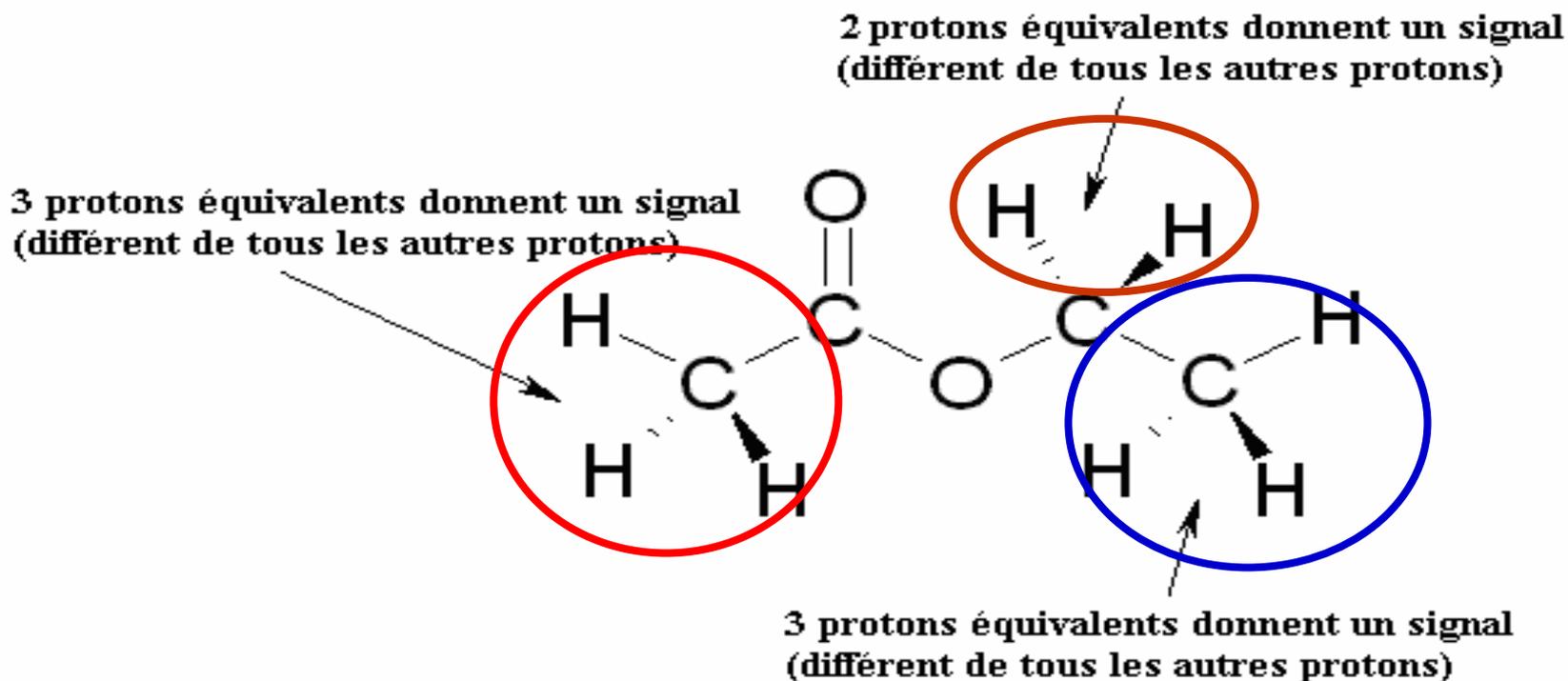
$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

ν_i : fréquence de résonance du noyau i

ν_{ref} : fréquence de résonance de la référence (TMS)

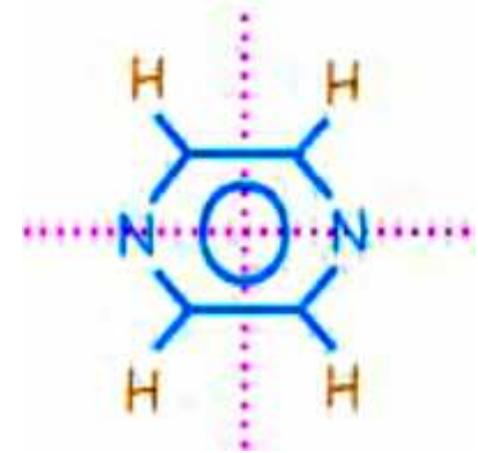
ν_0 : fréquence du champ statique H_0

- δ : caractéristique de l'environnement du proton
- Protons de même environnement :
magnétiquement équivalents ; même δ
- Protons avec différents environnements :
magnétiquement différents ; $\delta \neq$

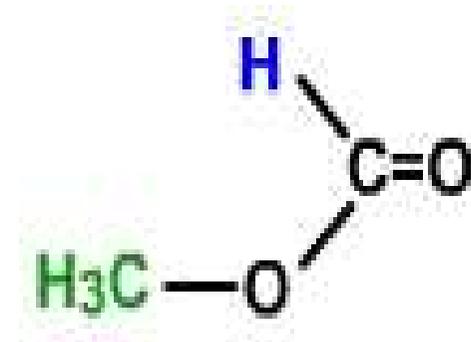


Exemples :

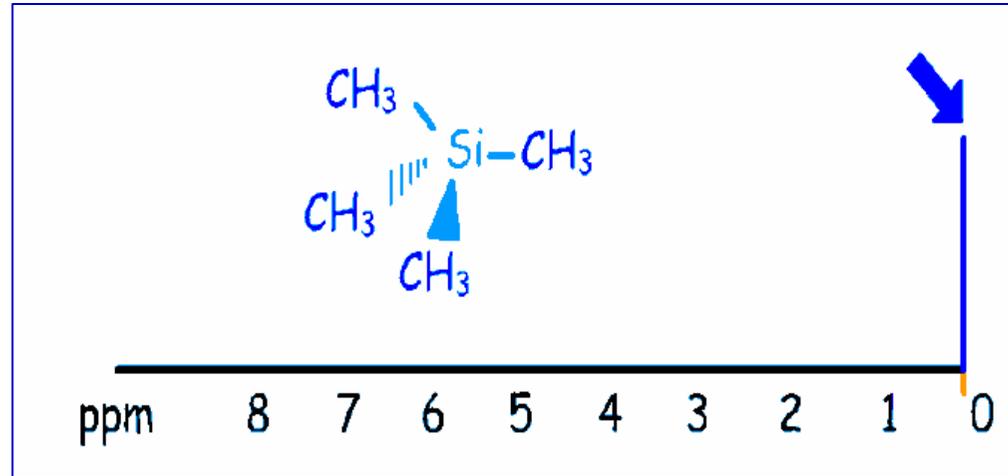
Protons isochrones ou
magnétiquement équivalents
1 signal RMN



Protons anisochrones ou
magnétiquement différents
2 signaux RMN



Par convention : **signal TMS à droite** du spectre avec δ croissant de droite vers la gauche

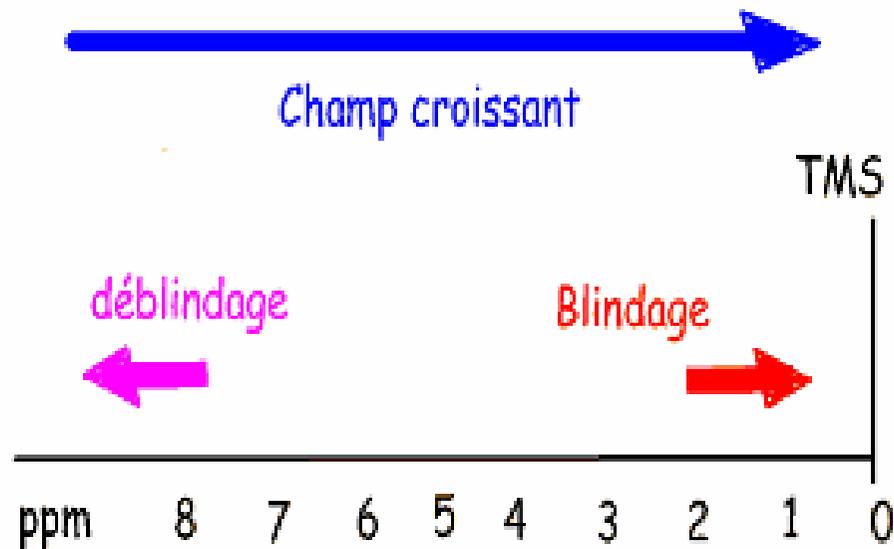


Echelle pour H : 0 à 15 ppm

Rq : En RMN¹H, une autre grandeur mesurant le déplacement chimique : τ

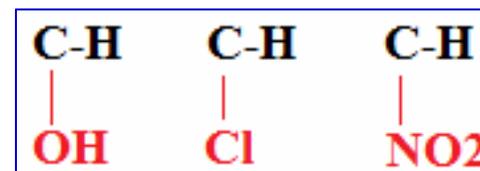
$$\delta = 10 - \tau$$

- Signal avec δ voisin de TMS :
sort à champ fort ; blindé
- Signal avec δ élevé :
sort à champ faible ; déblindé



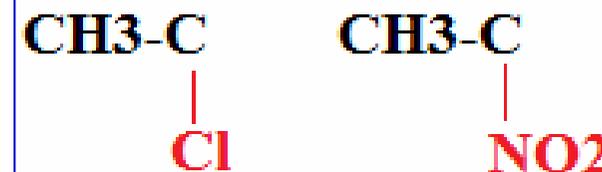
δ dépend de :

- Nature de l'atome qui porte H : C-H N-H O-H
- Substituants portés par cet atome



Composé CH ₃ X	CH ₃ H	CH ₃ I	CH ₃ Br	CH ₃ Cl	CH ₃ F
Electronégativité de X	2,1	2,5	2,8	3,1	4,0
Déplacement chimique	0,23	2,16	2,68	3,05	4,26

- Nature des atomes adjacents et des substituants



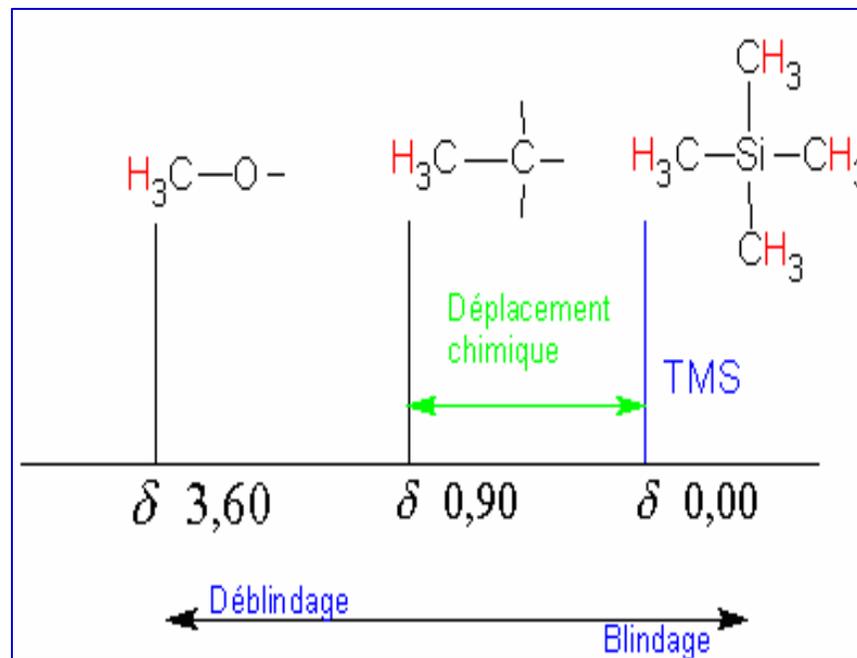
Origine des variations des déplacements

■ Effets électroniques (inductif, mésomère)

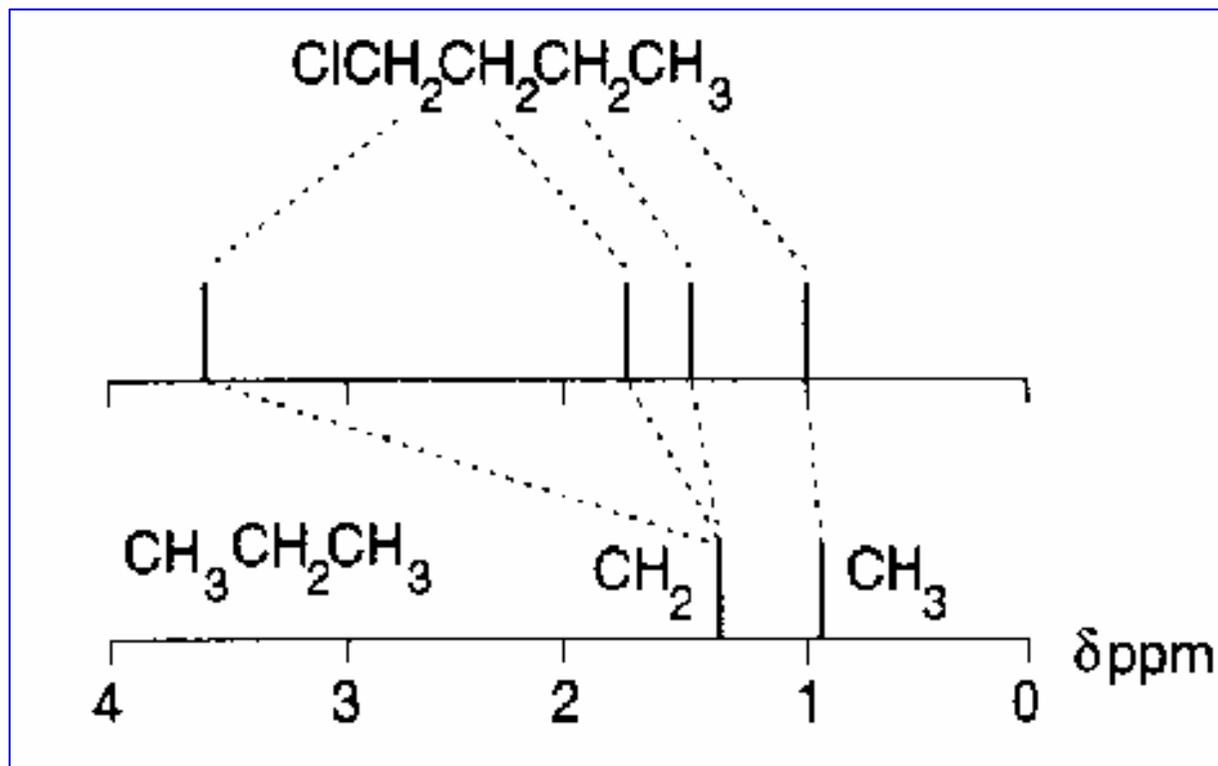
attracteurs : déblindage

donneurs : blindage

Inductif



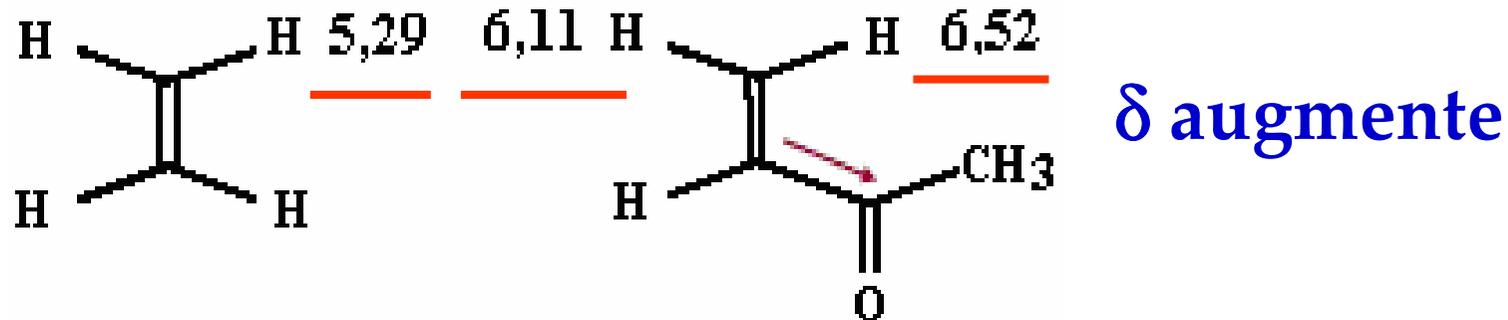
Effet inductif propagé par les liaisons



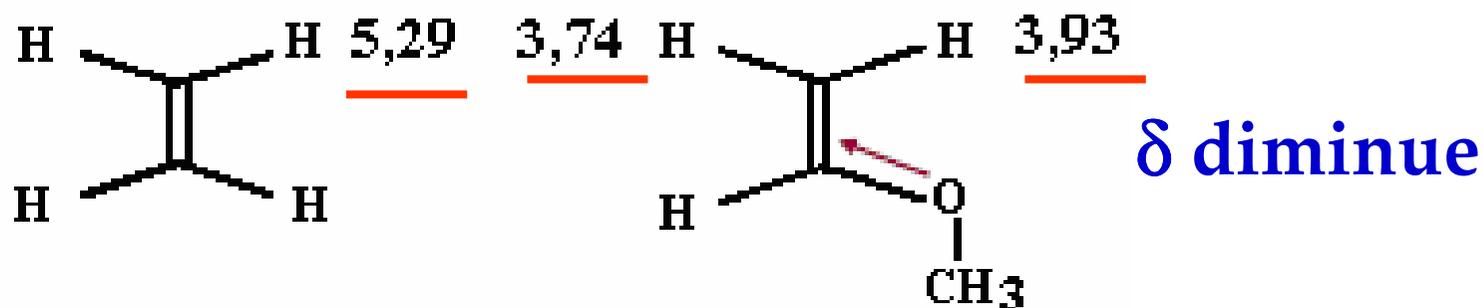
Effet inductif est + faible avec l'augmentation du nombre de liaisons

Mésomère

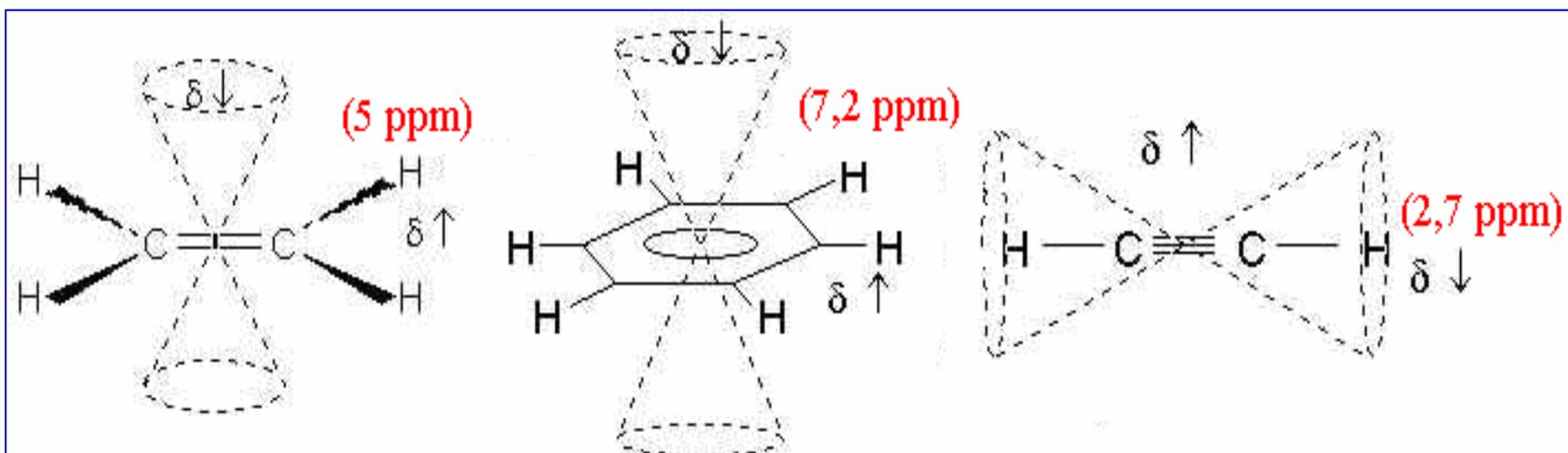
Accepteur \Rightarrow réduire densité électronique de H



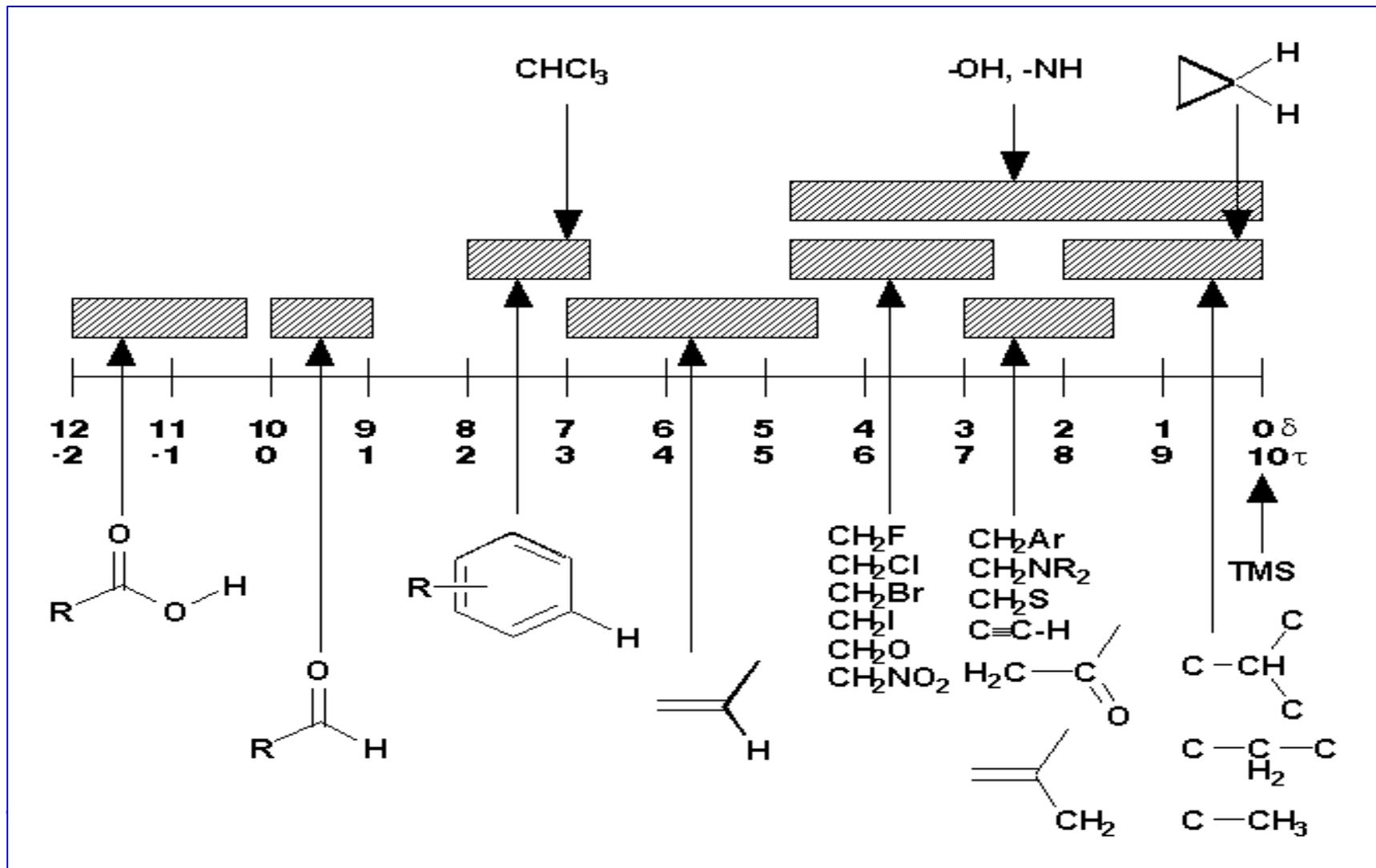
Donneur \Rightarrow C'est l'inverse



- **Présence d'électrons π**
au voisinage du proton étudié
(cycle aromatique ou liaison multiple)

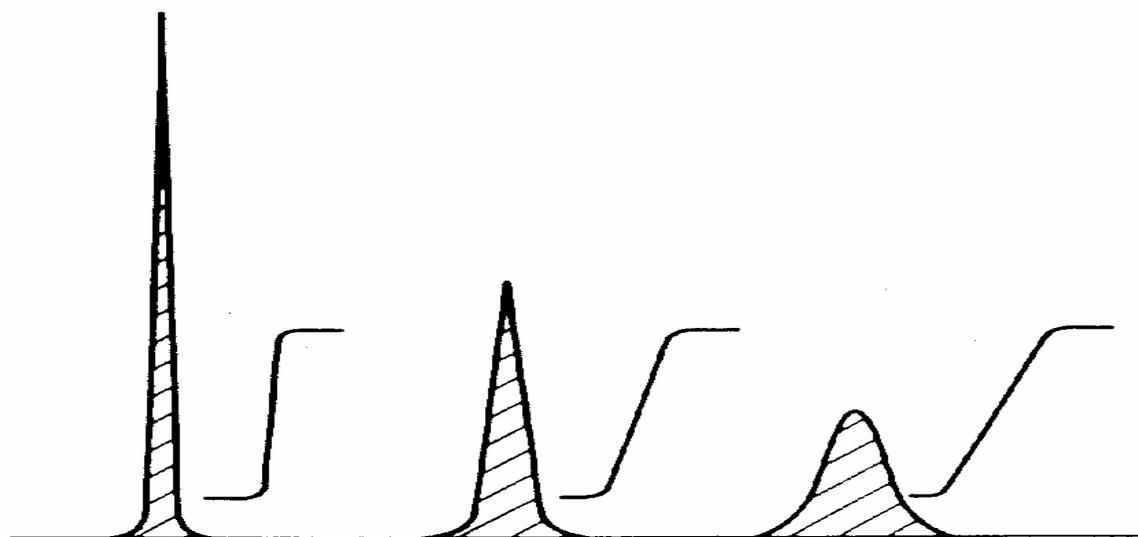


- δ \rightarrow **Indications sur l'environnement chimique**
- On pourra identifier des groupes à partir de δ .



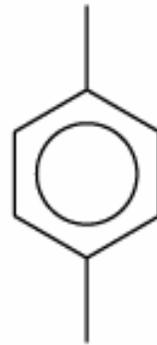
VI.2 - Courbe d'intégration

- Intensité d'un signal : mesurée par sa surface
- Intégration des surfaces : série de paliers

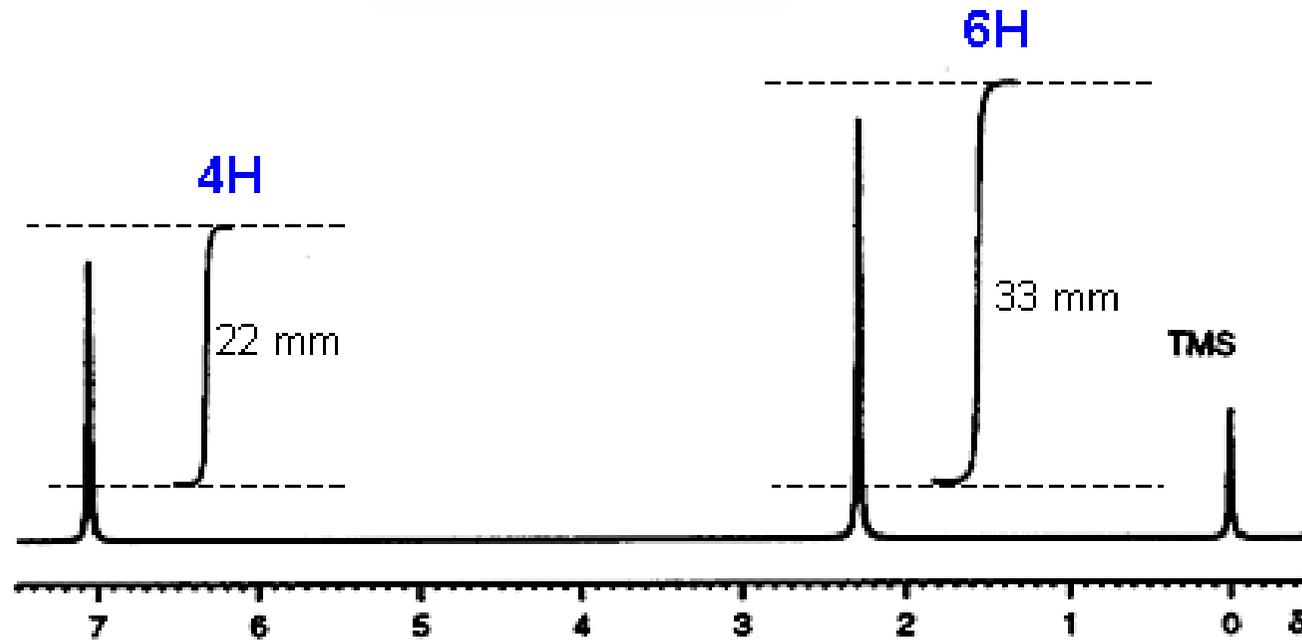


**Hauteur de chaque palier proportionnelle
au nombre de H correspondants**

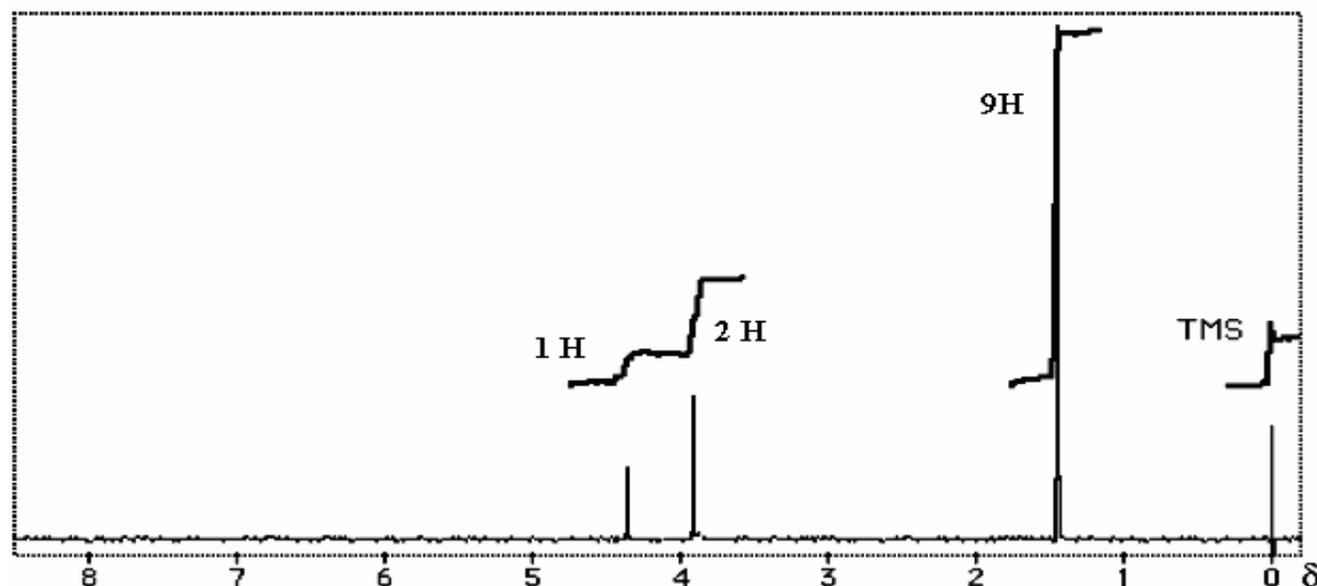
Exemple : Spectre RMN¹H du p-xylène



1,4-dimethylbenzene
(*para*-xylene)



Exemple : Spectre RMN¹H du composé $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$



3 signaux de surface relatives intégrant 9, 2, 1 H

- $\delta = 1,4$ ppm ; 9 H ; groupe tertiobutyle
- $\delta = 3,9$ ppm ; deux protons du groupe CH_2
- $\delta = 4,3$ ppm ; proton du groupement O-H

V - STRUCTURE FINE - COUPLAGE SPIN-SPIN

V.1 - Principe

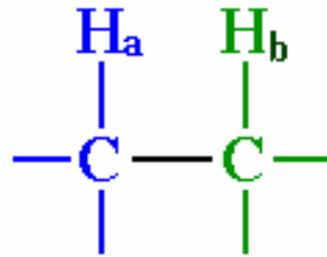
Champ local auquel est soumis le proton :

■ Dépend de son environnement électronique

■ Est influencé par :

- la présence

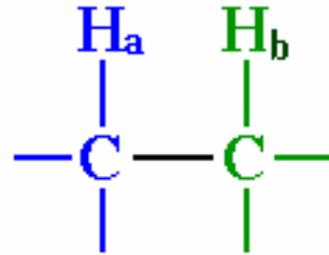
- l'orientation



des spins d'autres noyaux si ces spins \neq zéro

- H_a proton résonant

- H_b proton qui perturbe le champ magnétique de H_a



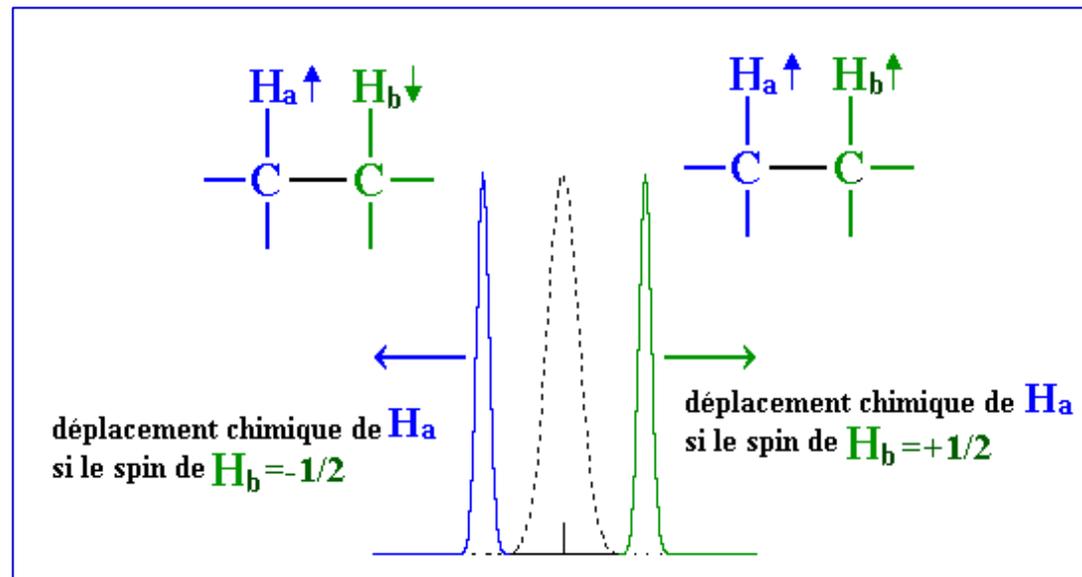
- H_a va subir l'effet de 2 champs magnétiques :

2 orientations possibles du spin de H_b

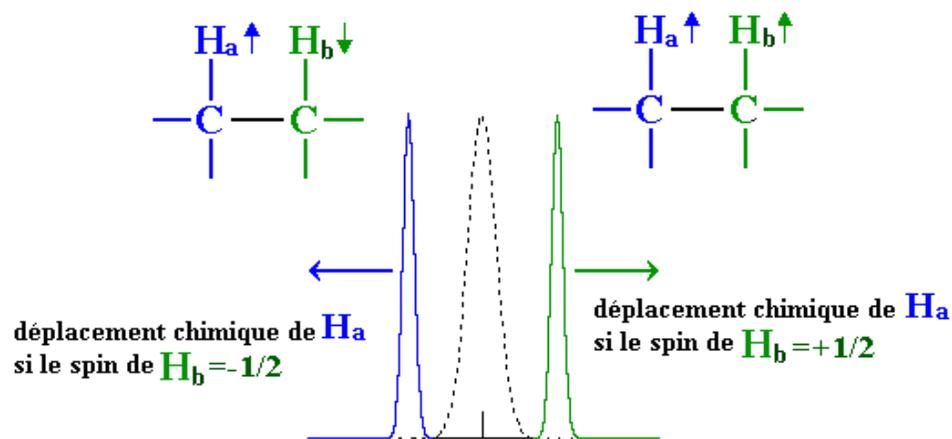
■ Signal RMN

Doublet avec des pics de même intensité :

Probabilité pour le proton H_b d'avoir un spin $+1/2$ ou $-1/2$ est à peu près la même.



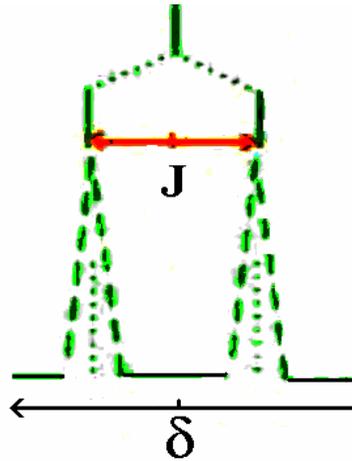
Couplage



- En pointillé : H_a en l'absence de H_b
- Interaction entre noyaux : **couplage spin-spin**
- Couplage se transmet par les e- de liaison

Les couplages ne peuvent apparaître qu'entre protons non équivalents.

-
- Séparation entre les pics du signal :
Constante de couplage notée J

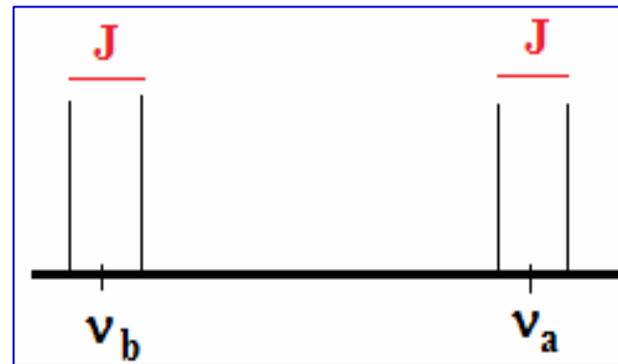


- Exprimée en hertz
 - Indépendante du champ magnétique externe
 - Renseigne sur le voisinage des noyaux
-

V.2 - Types de spectres

Allure du spectre des protons H_a et H_b couplés entre eux **varie** selon :

- le déplacement chimique relatif $\Delta\nu$ ($\nu_a - \nu_b$) de ces protons
- la valeur de J



Deux cas sont à considérer.

Noyaux faiblement couplés

- Ecart entre fréquences de résonance $\nu_p +$ grand que J : $\Delta\nu \gg J$ (*en général, $\Delta\nu > 10$*)
- **Systeme du premier ordre**
- H désignés par des lettres prises assez loin dans l'alphabet : **A, ..., M, X**

Noyaux fortement couplés

- si $\Delta\nu < 10$
- **Systeme du second ordre**
- Lettres **A, B, C...**

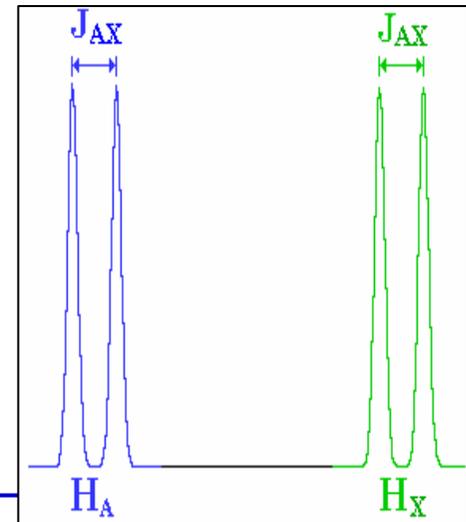
Spectres analysables au premier ordre

Systeme AX

- 2 protons voisins H_A et H_X
- Ces protons s'influencent mutuellement
- Signal de chaque proton :

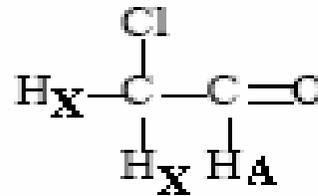
2 raies (doublet) d'égales intensités
symétriques par rapport à δ_A et δ_X

- Même constante de couplage



Systeme AX₂

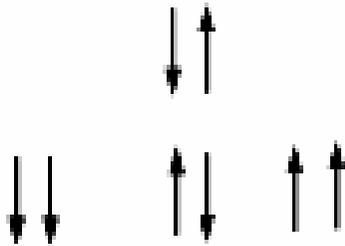
Exemple :



H_A couplé avec **2 protons H_X**

3 arrangements :

Etats de spin de X



⇒ Signal de A : triplet avec un rapport d'intensité 1/2/1

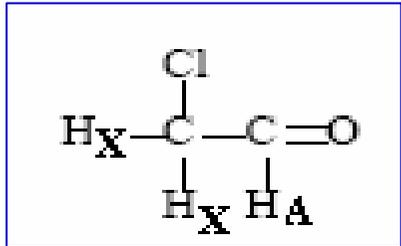
H_X couplés avec **1 proton H_A**

2 arrangements :

Etats de spin de A

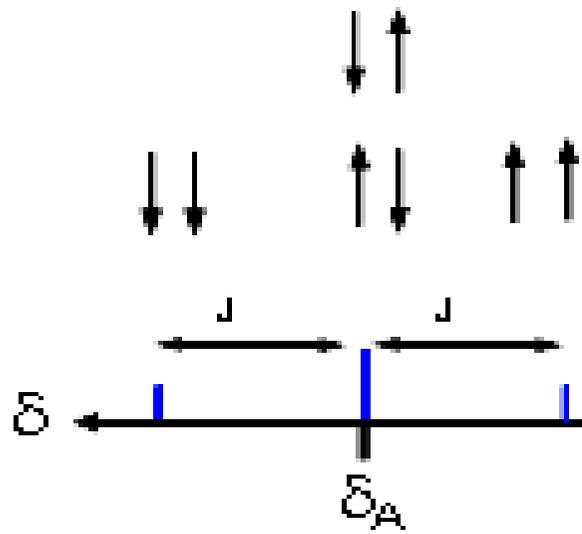


⇒ Signal de X : doublet avec un rapport d'intensité 1/1

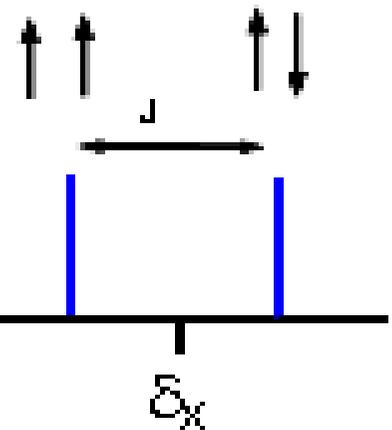


Systeme AX₂

Etats de spin de X



Etats de spin de A

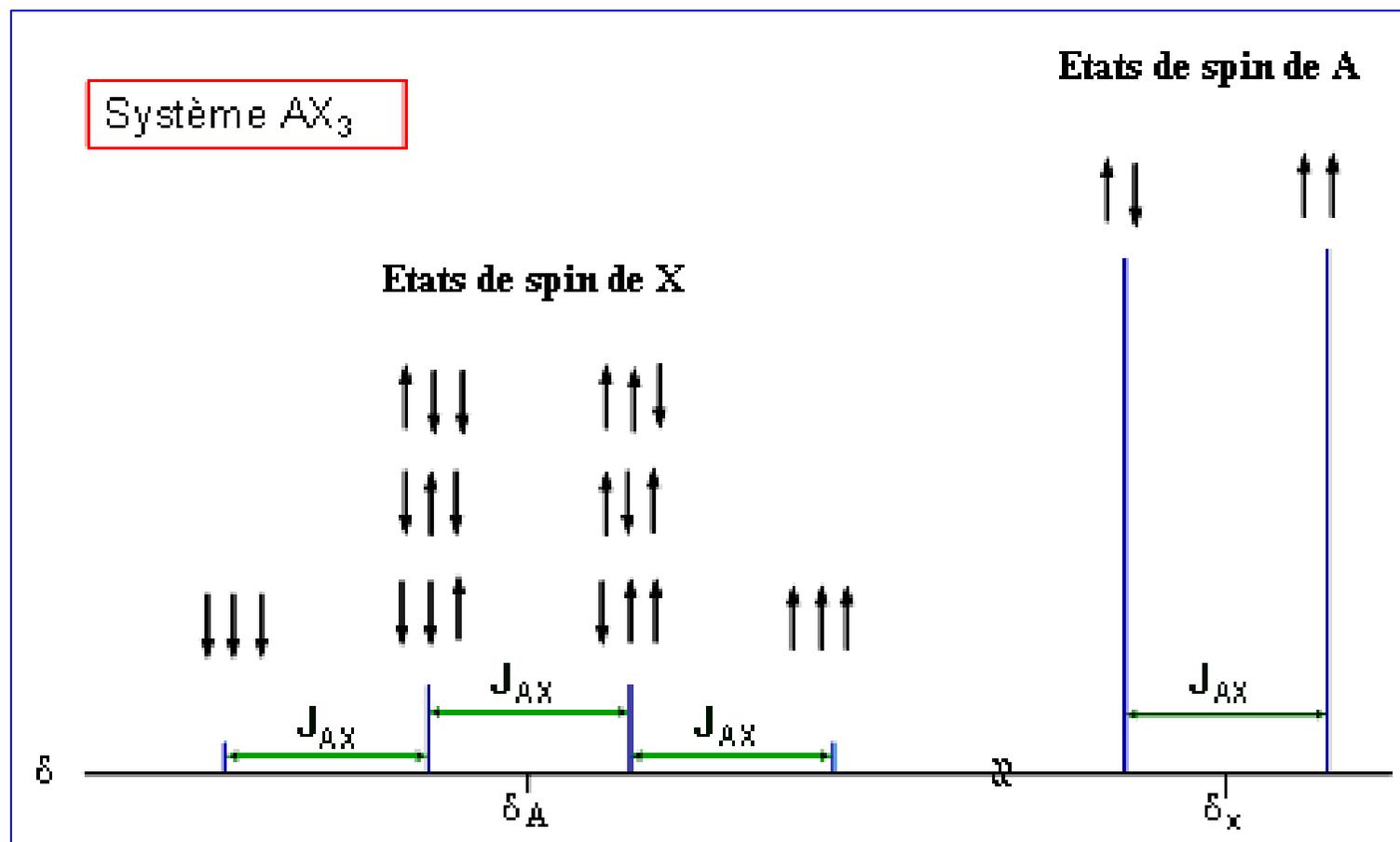
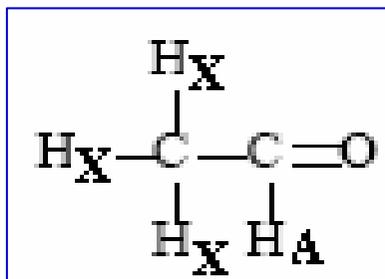


A : triplet 1/2/1

X : doublet 1/1

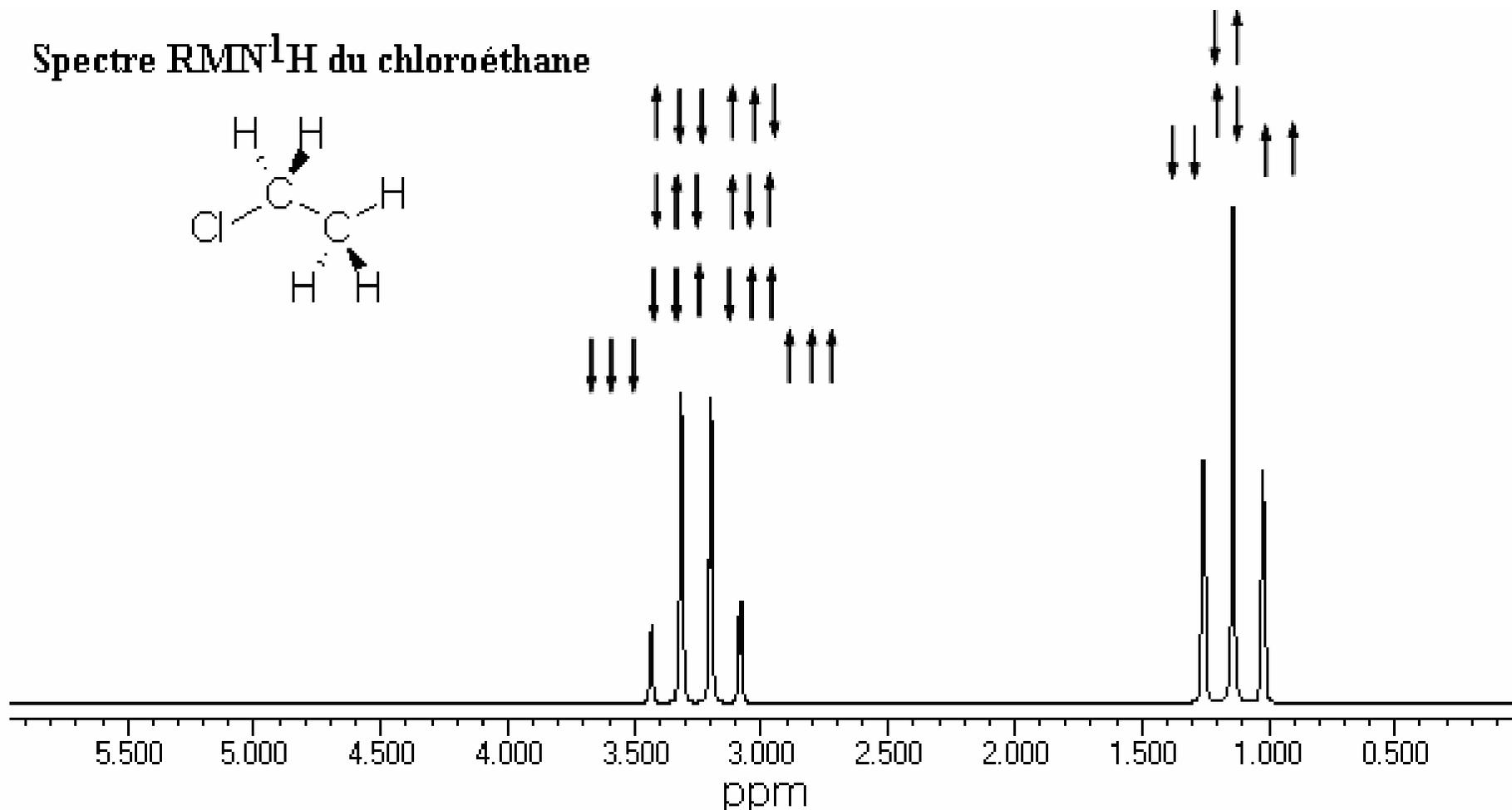
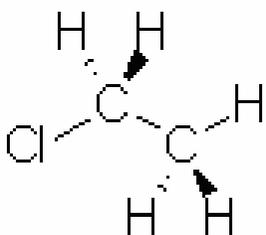
Système AX₃

Exemple :



Systeme A_2X_3 Exemple : CH_3-CH_2-Cl

Spectre RMN¹H du chloroéthane

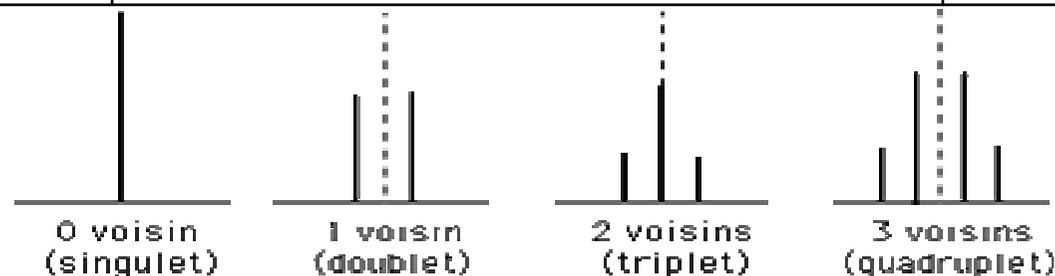


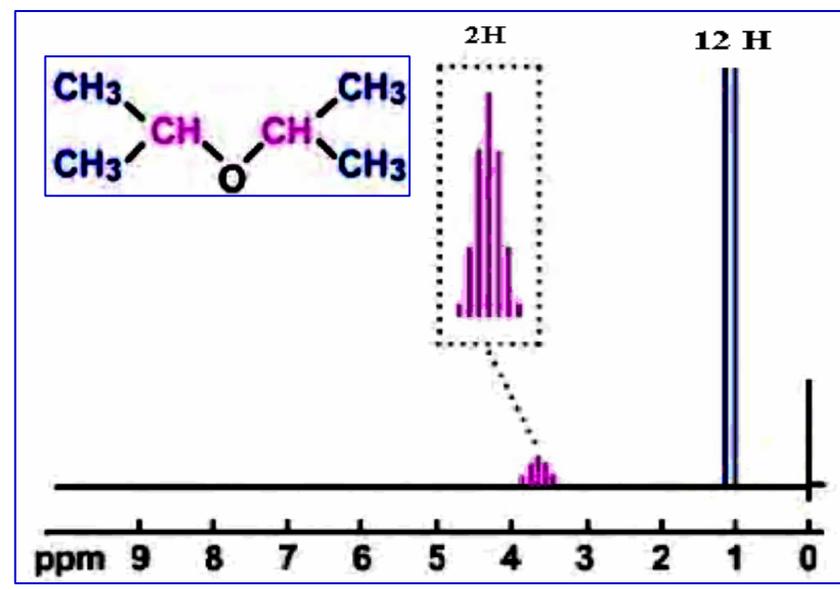
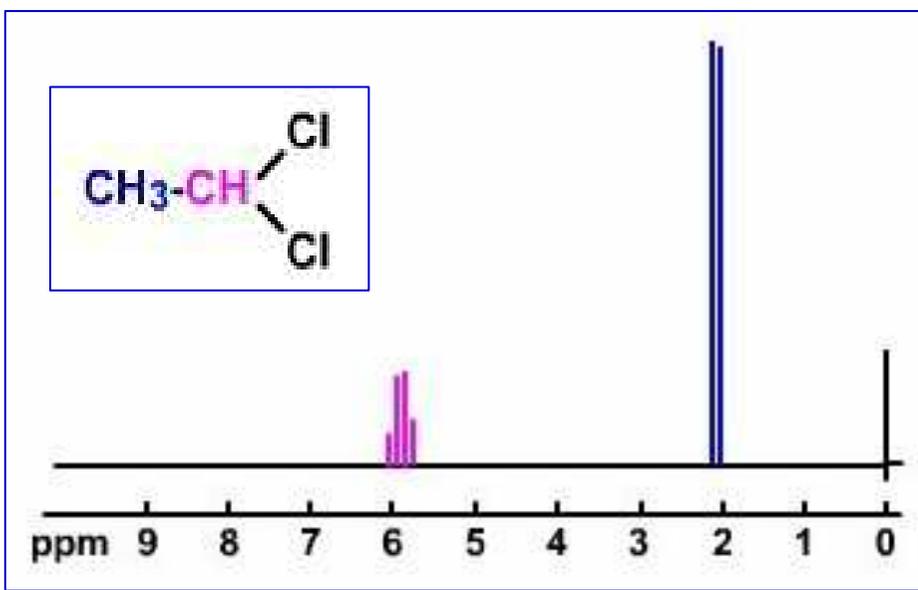
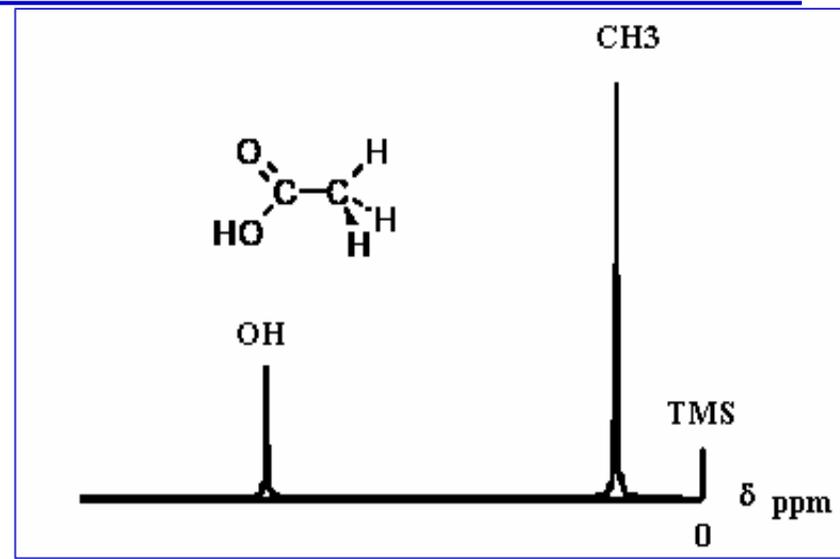
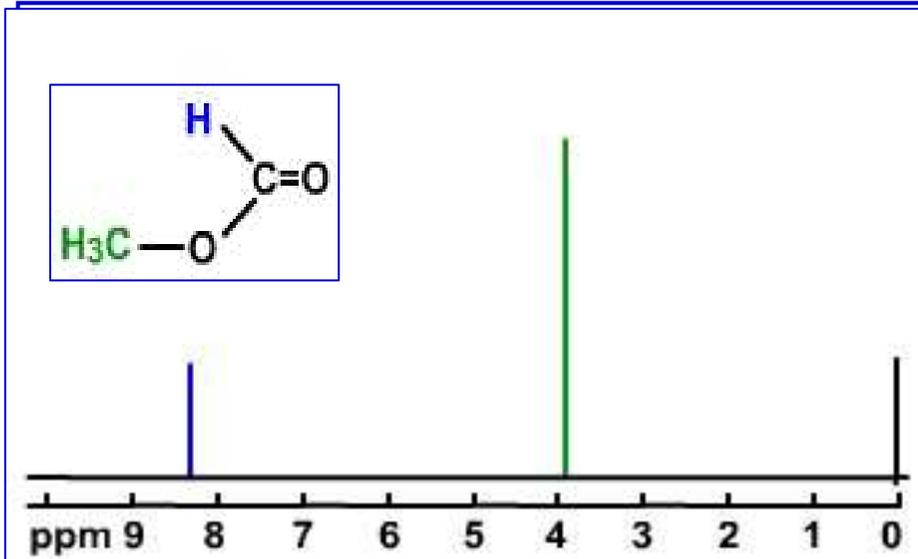
Généralisation pour un système de premier ordre

H_A couplé avec n protons équivalents voisins :

Multiplet de $(n + 1)$ raies ; Intensités : **triangle de Pascal**

Nb. de voisins	Nb. de pics, 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





Couplage avec 2 groupes voisins de n_1 et n_2 protons

Multiplicité : $(n_1+1) (n_2+1)$

Exemple : Multiplicité du signal du CH_2
dans $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2$

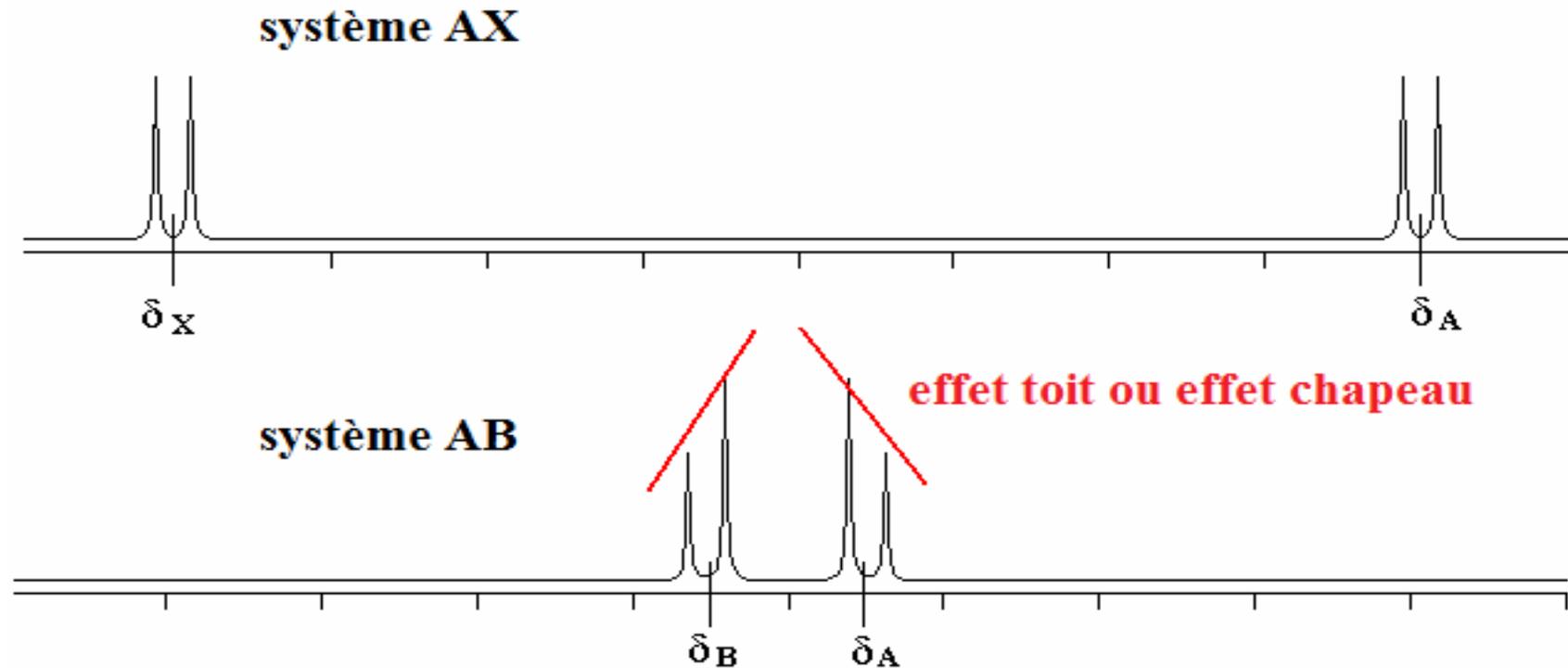
Théoriquement : $(n_1+1) (n_2+1) = (3+1) (1+1) = 8$

Souvent, on trouve :

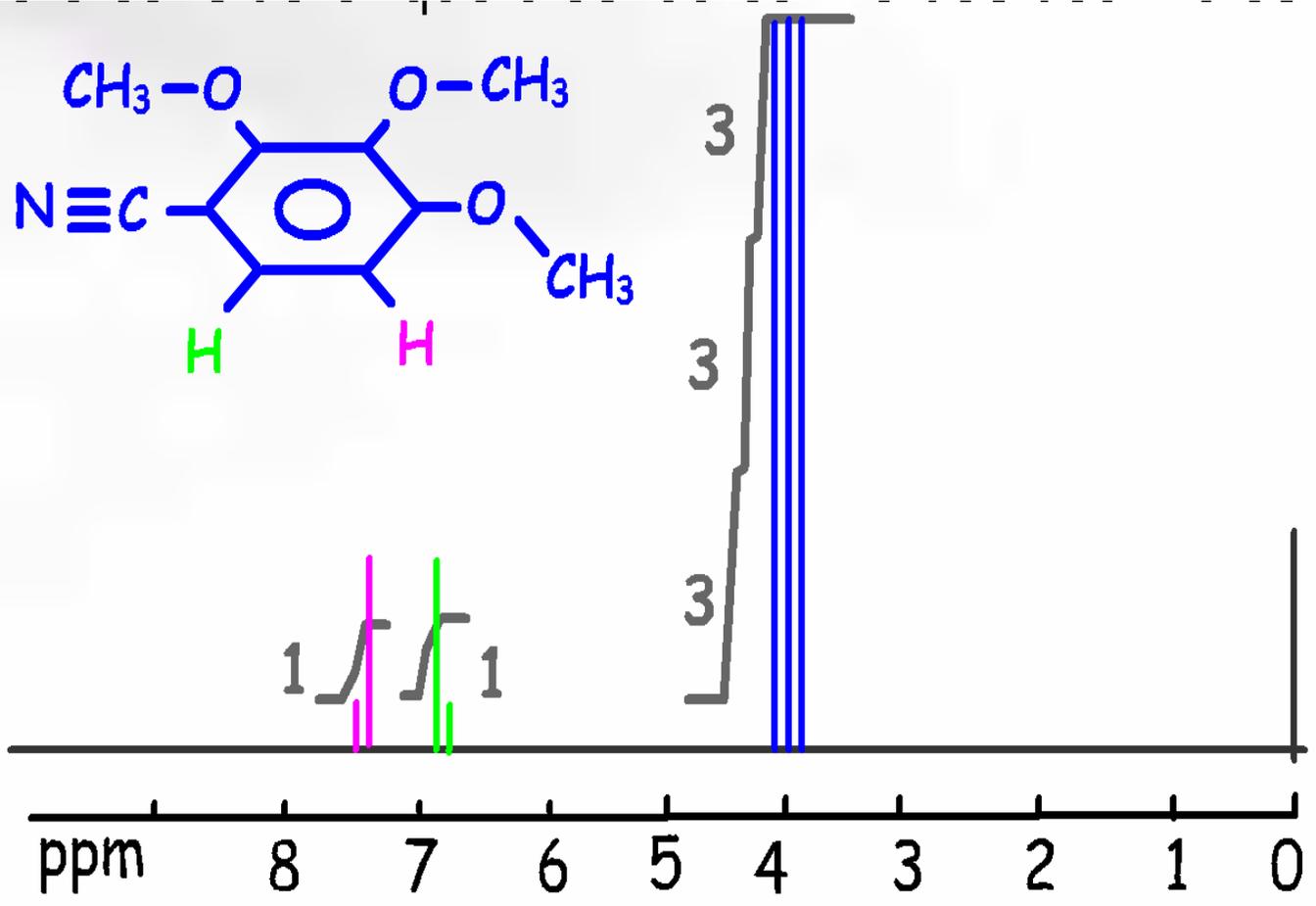
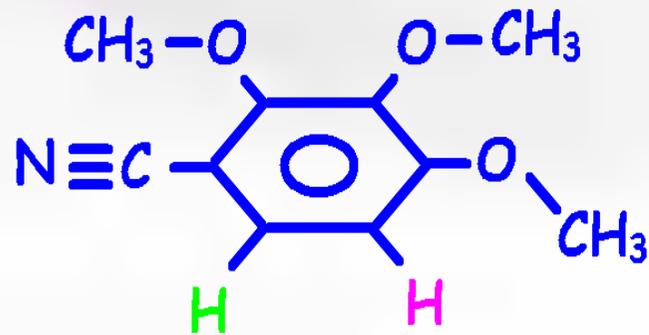
$(n_1 + n_2 + 1) = (3 + 1 + 1) = 5$ au lieu de 8

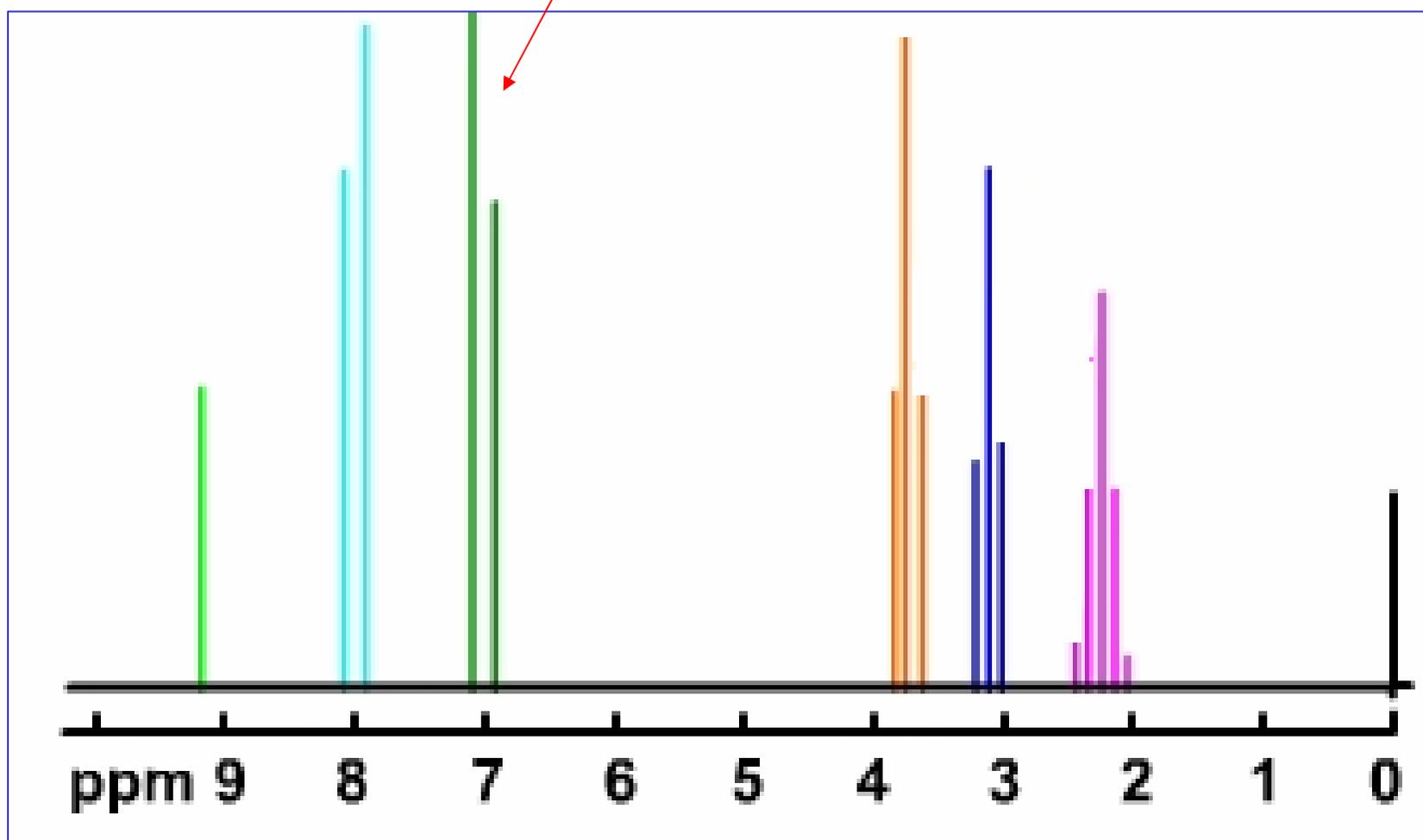
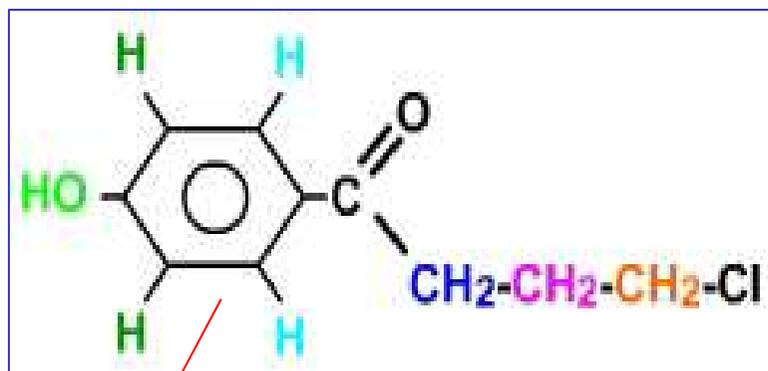
Spectres analysables au second ordre - Cas du Couplage AB

- 2 protons \Rightarrow 2 doublets
- Allure ne suit pas la règle de Pascal : diminution des intensités des branches extérieures



Cas des noyaux aromatiques p-disubstitués

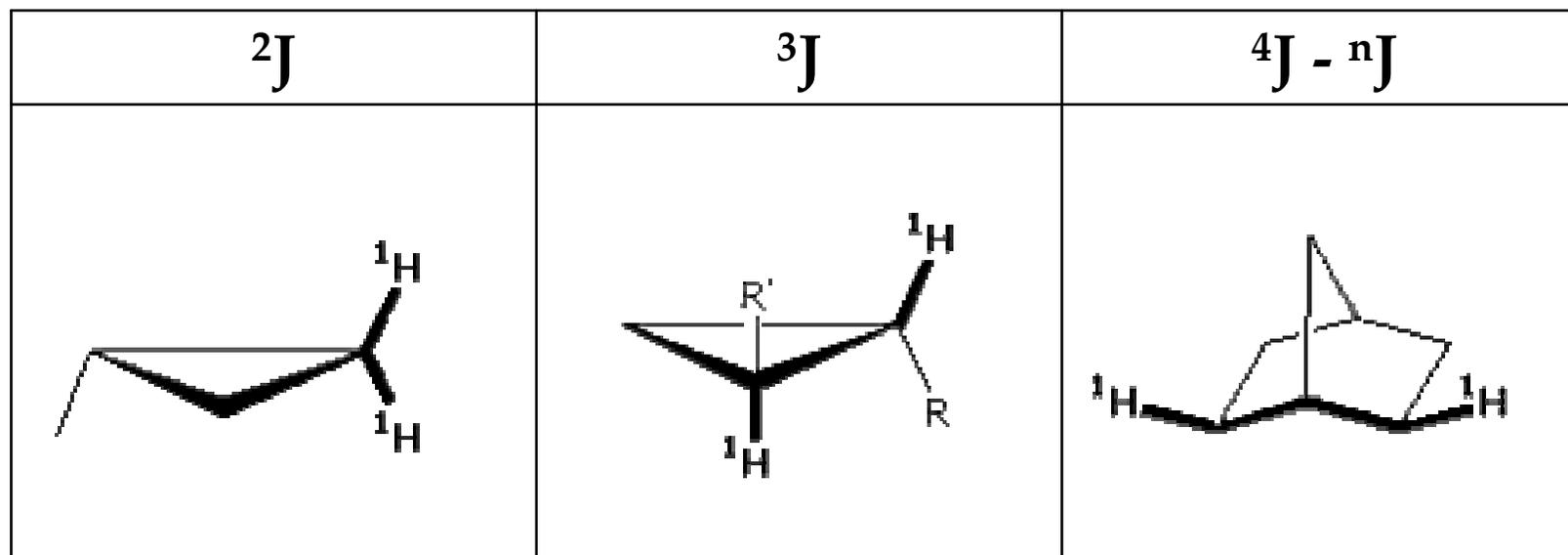




VI - GRANDEUR DES COUPLAGES

- Valeur de J dépend de plusieurs facteurs :
distances, angles
 - Le couplage se transmet à travers les électrons de liaison : **symbole nJ**
n : nombre de liaisons entre noyaux couplés
 - Si $n = 2$; couplages entre protons "gémisés"
 - Si $n = 3$; couplages entre protons "vicinaux"
 - Si $n > 3$; couplages à longues distances
-

- Si $n = 2$; couplages entre protons "gémisés"
- Si $n = 3$; couplages entre protons "vicinaux"
- Si $n > 3$; couplages à **longues distances**

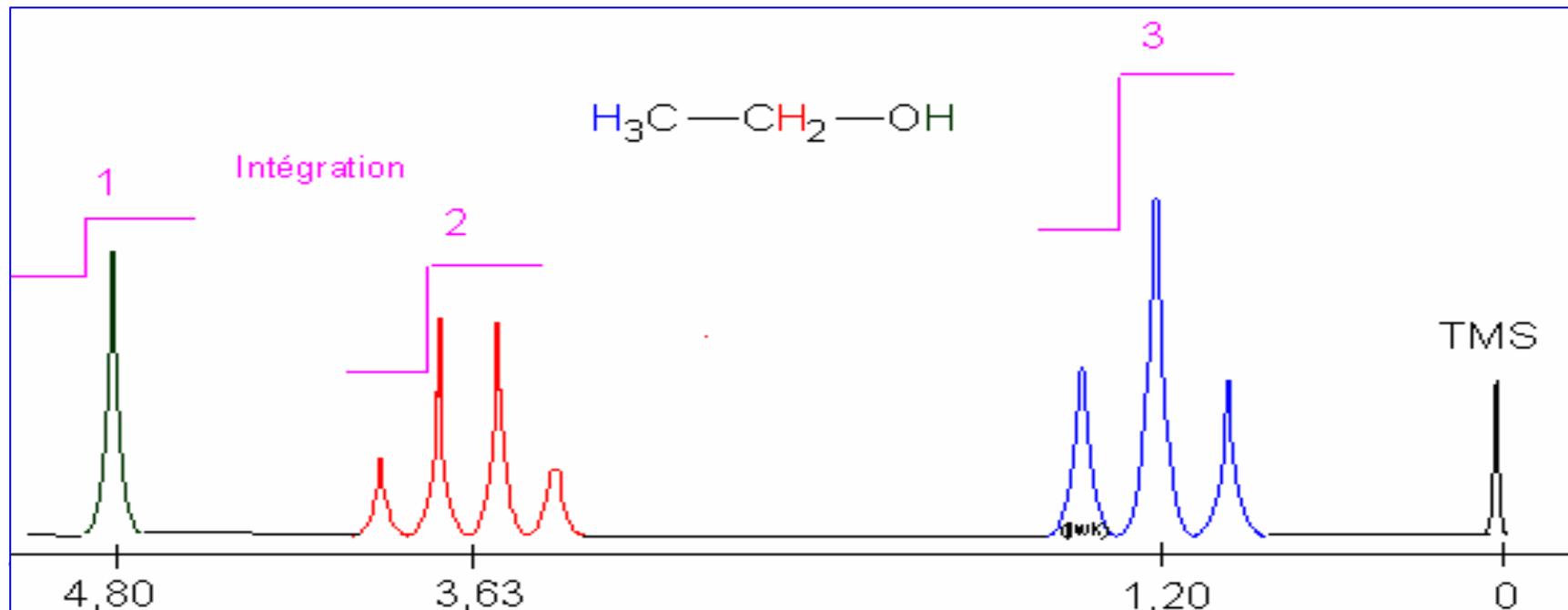


VII - INFLUENCE DES PROCESSUS D'ÉCHANGE SUR LE SPECTRE RMN

Cas des protons liés à des hétéroatomes

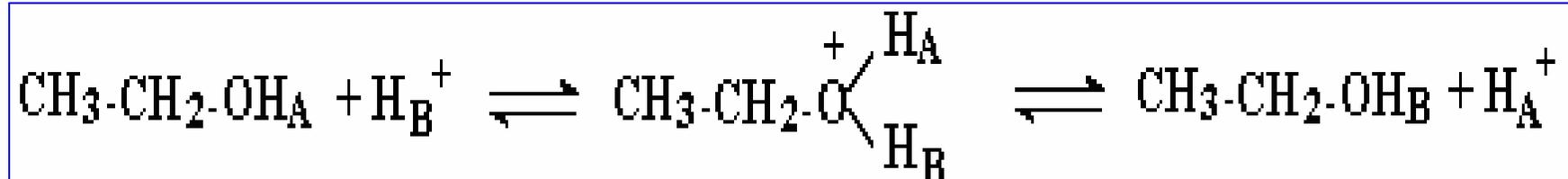
Exemple : Ethanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

Pas de couplage entre H de OH et H du CH_2



Echangeabilité

Conditions normales : **impuretés acides** catalysent un **échange rapide** du proton hydroxyle



H ne reste pas assez longtemps sur l'atome d'oxygène

→ Non influencé par les états des protons méthyléniques (**10^5 échanges par seconde**)

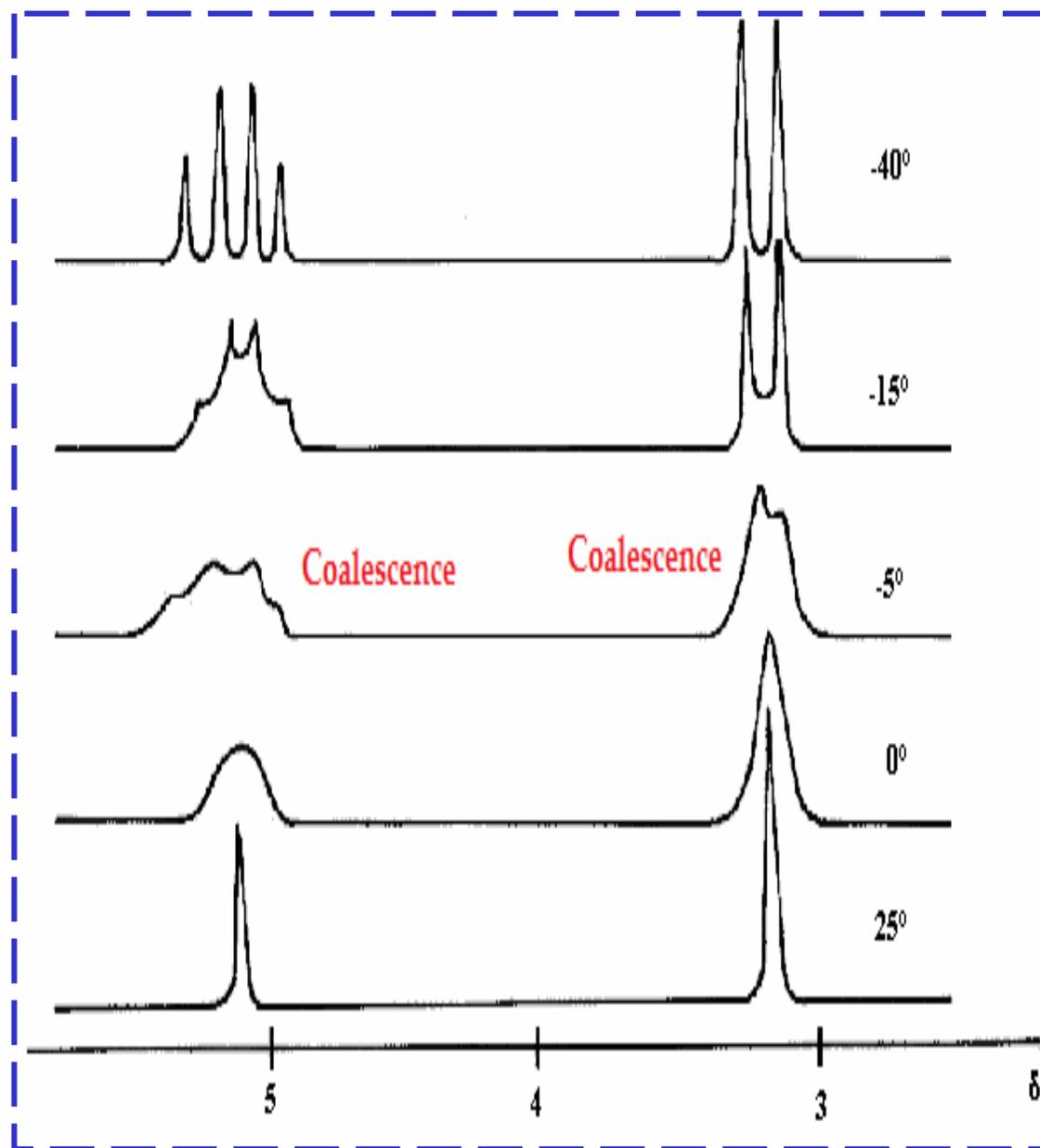
→ **Pas de couplage**

Vitesse d'échange ralentie :

- En enlevant toute trace d'eau et **en desséchant** le solvant juste avant d'obtenir le spectre
 - **En refroidissant l'échantillon**
 - **A une certaine température, les pics subissent une coalescence.**
-

Méthanol : CH₃-OH

Coalescence →



FIN DU CHAPITRE
