

Chapitre IV

SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON (RMN¹H)

I - INTRODUCTION

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique qui repose sur le magnétisme du noyau. Elle est fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces aussi bien organiques qu'inorganiques.

II - THEORIE

II.1 - Propriétés nucléaires

Un noyau peut être considéré comme une particule sphérique chargée tournant autour d'un axe, de moment magnétique : $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$

γ : rapport gyromagnétique dépendant du noyau

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

$\vec{I}$: vecteur spin nucléaire

Le nombre quantique de spin nucléaire I peut avoir une valeur égale à 0, 1/2, 1, 3/2...

$$I=1/2 \quad {}^1\text{H}, {}^{19}\text{F}, {}^{13}\text{C}, {}^{31}\text{P}$$

$$I=3/2 \quad {}^{11}\text{B}, {}^{23}\text{Na}$$

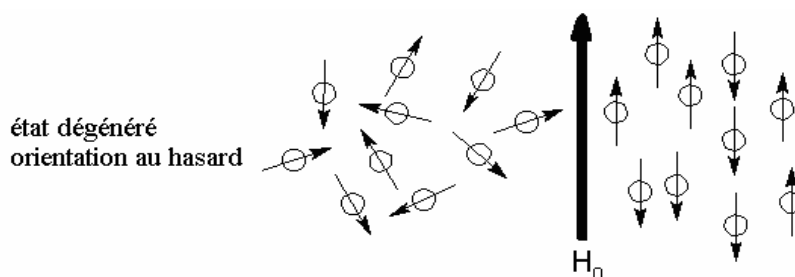
$$I=1 \quad {}^2\text{H}, {}^{14}\text{N}$$

$$I=0 \quad {}^{12}\text{C}, {}^{16}\text{O}$$

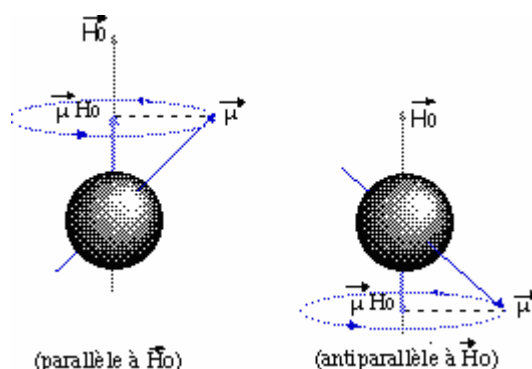
Un noyau peut être étudié par RMN si son spin I est non nul.

II.2 - Interaction spin nucléaire-champ magnétique

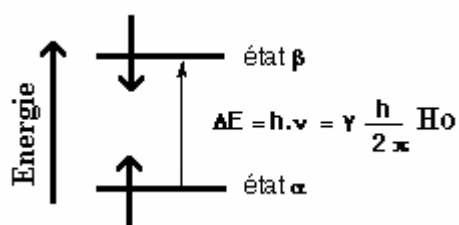
En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard. Par contre, sous l'action d'un champ magnétique statique H_0 , ces moments vont s'aligner selon la direction du champ imposé.



Selon les lois de la mécanique quantique, seules certaines orientations discrètes de ces vecteurs sont autorisées. Dans le cas du proton, deux orientations sont permises : parallèle et antiparallèle.



La différence d'énergie, ΔE , entre les deux états (α et β) dépendra directement de la force du champ magnétique H_0 selon :



II.3 - Condition de résonance

La fréquence du mouvement du proton en rotation est appelée fréquence de Larmor. Il sera possible d'effectuer une transition entre les deux niveaux d'énergie en fournissant au noyau l'énergie électromagnétique $h\nu_0 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot H_0$ correspondant à la fréquence de Larmor. Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a résonance du noyau.

Le principe de la RMN du proton (RMN¹H) consiste à :

- (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).

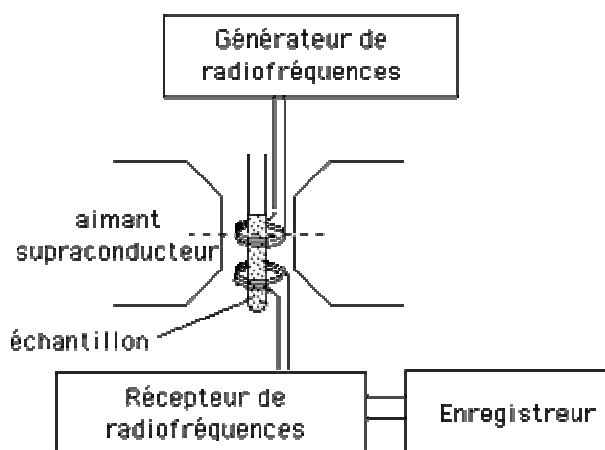
III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 - Appareillage

Il existe 2 types de spectromètres, le spectromètre à balayage ou à onde continue (continuous-wave, cw), et le spectromètre par transformée de Fourier (FT-NMR).

Les éléments suivants sont indispensables pour constituer un spectromètre :

- **Un aimant** pour produire le champ statique H_0 .
- **Une source** de radiations électromagnétiques de fréquence appropriée (générateur).
- **Une unité de balayage de fréquence** dans tout le domaine des absorptions.
- **Une cellule** contenant l'échantillon.
- **Un détecteur** (récepteur de radiofréquence) qui mesure la quantité de radiation absorbée par la cellule.
- **Un enregistreur** qui trace l'énergie absorbée en fonction de la fréquence.



III.2 - Echantillonnage

Pour l'étude en solution, l'échantillon est dissous dans un solvant. La quantité de produit nécessaire pour la RMN du proton est de 10 à 50 mg. L'échantillon est placé dans un tube en verre mis en rotation au centre d'une bobine magnétique.

Le solvant choisi doit être dépourvu d'hydrogènes. En effet, les protons du solvant ne doivent pas masquer les protons de l'échantillon examiné.

Solvants employés : CCl_4 , CDCl_3 ; CD_3COCD_3 ; CD_3OD_3 ; $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$; D_2O ; DMSO-d_6 ...

IV - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU SIGNAL RMN

IV.1 - Le déplacement chimique

La position des différentes raies du spectre RMN est déterminée par rapport à une référence. Dans le cas du proton, on utilise le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ (noté TMS).

Par commodité, on utilise une échelle de notation : le déplacement chimique noté δ , exprimé en partie par million (**ppm**).

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

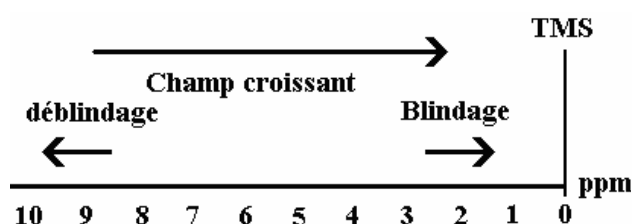
ν_i : fréquence de résonance du noyau i

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

ν_0 : fréquence du champ statique H_0

δ est caractéristique de l'environnement du proton. Les protons de même environnement sont dits magnétiquement équivalents et ont le même δ . Les noyaux ayant des environnements différents sont dits magnétiquement différents.

Si un signal sort à un champ voisin de celui de la référence (TMS), on dit qu'il sort à champ fort : il est blindé. Inversement, si un signal sort à un déplacement chimique élevé, on dit qu'il sort à champ faible : le signal est déblindé.



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...)

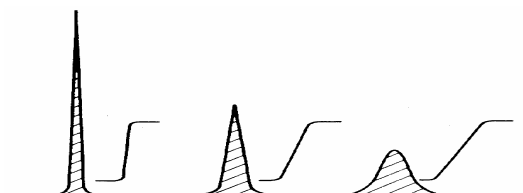
Les effets **attracteurs** (inductif ou mésomère) s'exerçant sur un carbone portant H induisent un **déblindage**. Un effet **donneur** induira au contraire un **blindage**.

Un deuxième effet important est la présence d'électrons π au voisinage du proton étudié (cycle aromatique ou liaison multiple).

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 . Des tables donnent les plages de ces déplacements en fonction de divers environnements (cf TD).

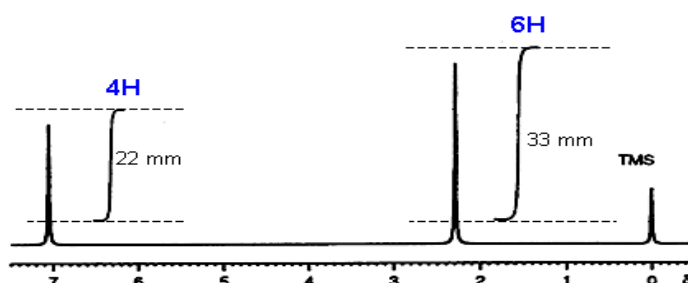
VI.2 - Courbe d'intégration

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 : Spectre RMN¹H du p-xylène



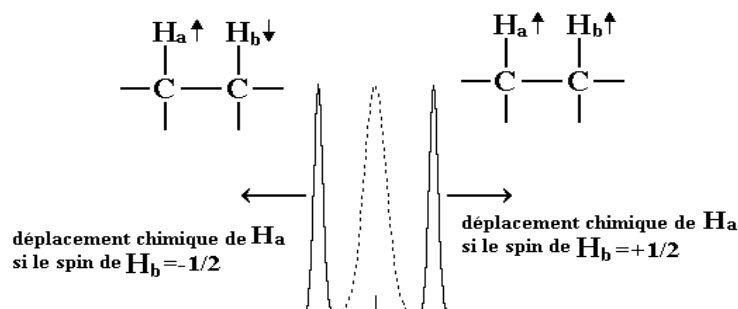
V - STRUCTURE FINE - COUPLAGE SPIN-SPIN

V.1 - Principe

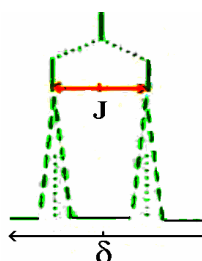
Le champ local auquel est soumis le proton dépend de son environnement électronique. Ce champ local est aussi influencé par la présence et l'orientation des spins d'autres noyaux de la molécule lorsque ce spin est différent de zéro.

Soit H_a le proton résonant et soit H_b un proton qui vient perturber le champ magnétique nécessaire à l'obtention de la résonance de H_a . Le champ local au voisinage de H_a sera influencé par les deux orientations possibles du spin de H_b . H_a va donc subir l'effet de deux champs magnétiques.

Son signal RMN sera sous la forme d'un doublet dont les pics sont d'égale intensité, car la probabilité pour le proton H_b d'avoir un spin $+1/2$ ou $-1/2$ est à peu près la même.



Le pic du centre en pointillé correspond au déplacement chimique de H_a en l'absence de H_b . Cette interaction entre noyaux est appelée **couplage spin-spin** et se transmet par les électrons de liaison. *Les couplages ne peuvent apparaître qu'entre protons non équivalents*. La séparation entre les pics du signal RMN précédent est appelée constante de couplage J et est exprimée en hertz.



J est indépendante du champ magnétique externe et nous renseigne sur le voisinage des noyaux.

V.2 - Types de spectres

L'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 et selon la valeur de J .

Deux cas sont à considérer :

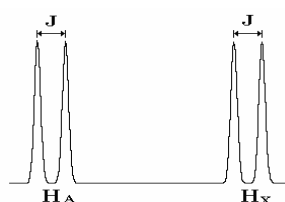
- Noyaux faiblement couplés : l'écart entre leurs fréquences de résonance est beaucoup plus grand que la constante de couplage J : $\Delta\nu \gg J$ (en général, $\Delta\nu > 10$). On les désigne par des lettres prises assez loin dans l'alphabet comme A,..., M et X. On parle d'un **système du premier ordre**.

- Noyaux fortement couplés si $\Delta\nu < 10$. On utilise alors les lettres A, B, C... Le système est dit **du second ordre**.

Spectres analysables au premier ordre

Soient deux protons voisins notés H_A et H_X ayant des déplacements chimiques suffisamment différents pour que $\Delta\nu > 10$. Ces protons s'influencent mutuellement : le signal de chaque proton apparaît sous la forme de 2 raies (doublet) d'égales intensités, symétriques par rapport aux déplacements δ_A et δ_X .

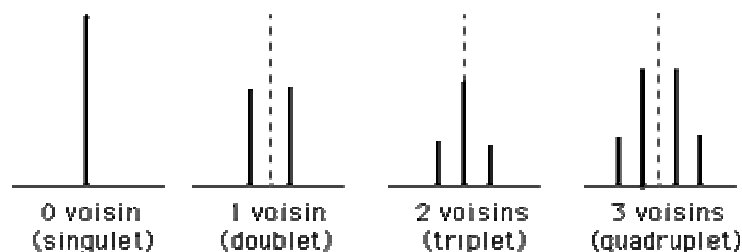
On a le même écart entre les 2 pics de A et de X (même constante de couplage).



Généralisation pour un système de premier ordre

Le spectre d'un proton H_A couplé avec n protons équivalents X est un multiplet composé de $(n + 1)$ raies 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



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

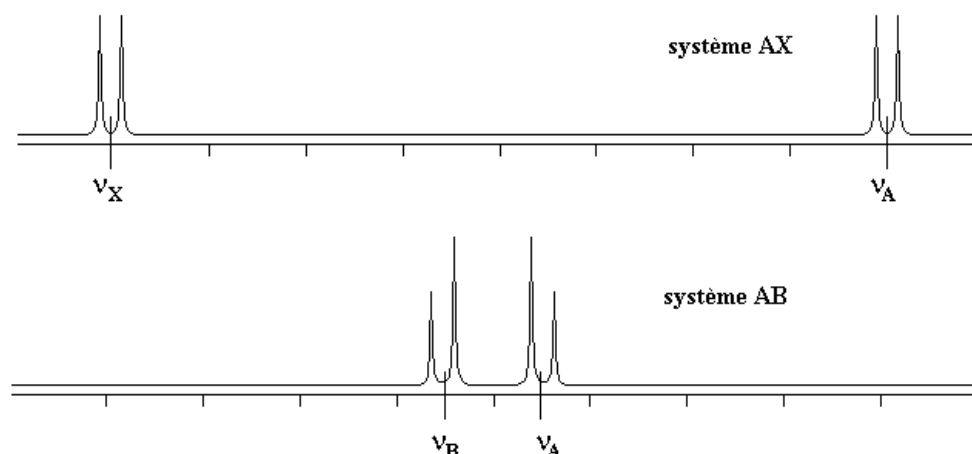
Exemple : $CH_3-CH_2-CHCl_2$

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

Spectres analysables au second ordre - Cas du Couplage AB

Dans le cas d'un système de second ordre, les figures de couplage ne sont pas aussi simples que pour un système de 1^{er} ordre.

Pour un système AB, le signal de chaque proton apparaît sous forme d'un doublet. Cependant l'allure des deux doublets observés pour le proton A et le proton B ne suit pas la règle de Pascal. On note une diminution des intensités des branches extérieures au profit de celles des branches intérieures donnant ce qu'on appelle un **effet toit** ou **effet chapeau**. C'est le cas des noyaux aromatiques p-disubstitués.



VI - GRANDEUR DES COUPLAGES

La valeur de la constante de couplage dépend de plusieurs facteurs tels les distances et les angles. Comme le couplage se transmet à travers les électrons de liaison, les constantes de couplage sont désignées par le symbole nJ , n étant le nombre de liaisons séparant les noyaux couplés.

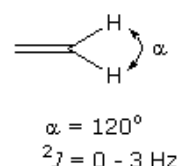
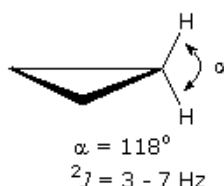
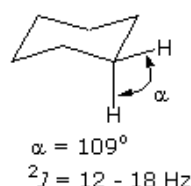
- Si $n = 2$; les couplages se font entre protons dits "gémérés".
- Si $n = 3$; les couplages se font entre protons dits "vicinaux".
- Si $n > 3$; on parle de couplages à longues distances.

2J	3J	$^4J - ^nJ$

VI.1 - Couplage 2J (couplage géméral)

L'angle entre les liaisons de deux noyaux interagissant a un effet direct sur la valeur de 2J . Généralement, plus l'angle est petit, plus le couplage est fort.

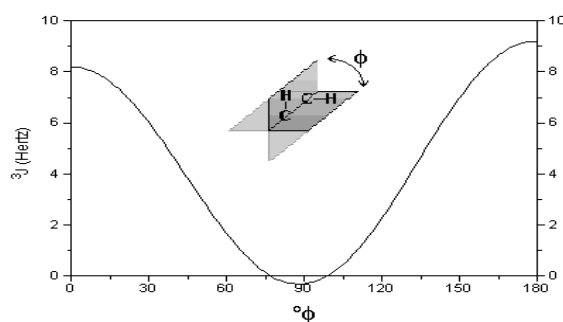
Exemples :



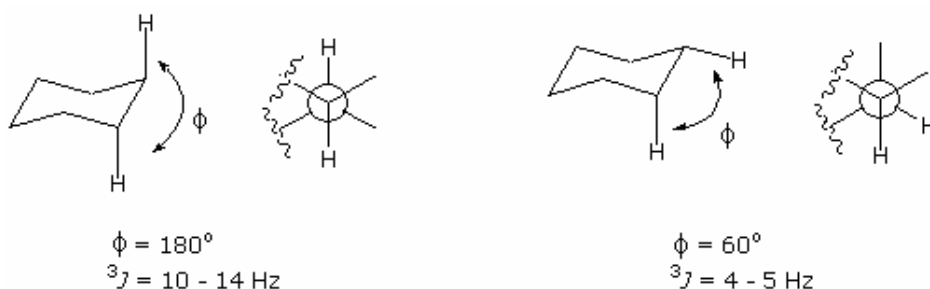
VI.2 - Couplage 3J (couplage vicinal)

VI.2.1 - Cas des systèmes saturés

Dans ce cas, les couplages 3J sont fonction de l'angle dièdre Φ défini par les deux plans contenant H-C-C-H :

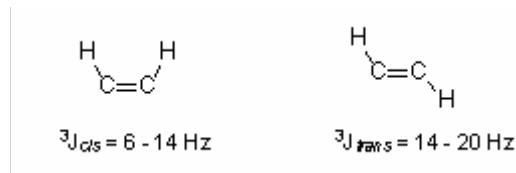


Exemple : cyclohexane



VI.2.2 - Cas des alcènes

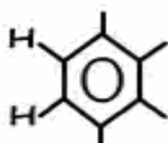
Dans les alcènes, le couplage trans est plus grand que le couplage cis : $^3J_{\text{trans}} > ^3J_{\text{cis}}$.



IV.2.3 - Cas des aromatiques

Les protons aromatiques sont soumis à 3 types de couplages (ortho, méta et para).

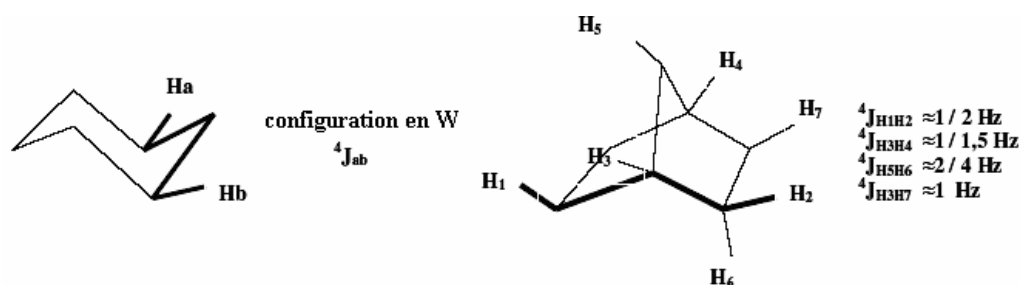
Le couplage le plus fort est le couplage 3J entre 2 protons situés en position ortho.



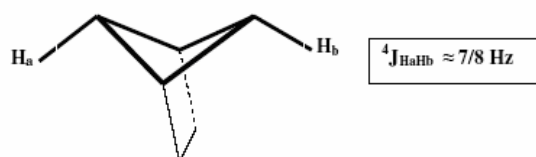
Ce "couplage ortho" est voisin du couplage $^3J_{\text{cis}}$ et a une valeur de 8 à 10 hertz.

IV.3 - Couplage à longue distance

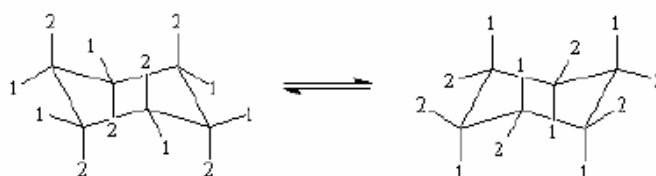
Un couplage à longue distance (4J et 5J) est faible mais sa transmission est favorisée par un parcours en zig zag.

Exemple : Alcanes présentant une configuration en W

Le couplage en **W** peut être très fort quand il emprunte plusieurs trajets :

**VII - INFLUENCE DES PROCESSUS D'ÉCHANGE SUR LE SPECTRE RMN****VII.1 - Changement de conformation****Exemple** : Cyclohexane

Le passage d'une conformation chaise à une autre, inverse les positions axiales et équatoriales. A 300 K, ce passage s'effectue environ 100000 fois par seconde.



L'existence de deux catégories d'atomes d'hydrogène peut être mise en évidence par spectroscopie RMN si la température est suffisamment basse.

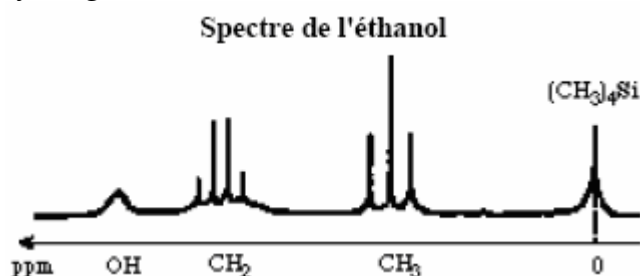
A la température ordinaire, le spectre de RMN du cyclohexane donne un signal unique à $\delta = 1,36 \text{ ppm}$ pour les 12 atomes d'hydrogène car les interconversions entre les positions axiales et équatoriales sont plus rapides que l'échelle de temps de la RMN (environ 10^{-2} à 10^{-3} s est nécessaire pour qu'une transition RMN ait lieu et soit détectée), le spectromètre n'enregistre qu'un signal moyen.

Lorsque la température diminue, le signal s'élargit et commence à se dédoubler à partir de la *température de coalescence* $T_c = -67^\circ \text{C}$, à cette température le basculement conformationnel est suffisamment ralenti pour que le spectromètre distingue les deux catégories d'atomes d'hydrogène.

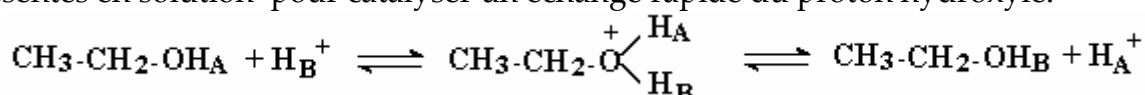
A - 90 °C, le basculement conformationnel est bloqué et l'on observe alors deux pics nettement séparés. L'un relatif aux atomes d'hydrogène axiaux à $\delta = 1,12$ ppm et l'autre, relatif aux atomes d'hydrogène équatoriaux à $\delta = 1,60$ ppm.

VII.2 - Protons liés à des hétéroatomes

Dans le cas de l'éthanol par exemple, il n'existe aucun couplage entre l'hydrogène de l'hydroxyle et les hydrogènes du CH_2 .



L'échangeabilité explique pourquoi le pic hydroxyle apparaît en général comme un singulet. En effet, dans des conditions normales, il y a assez d'impuretés acides présentes en solution pour catalyser un échange rapide du proton hydroxyle.



Le proton ne reste pas assez longtemps sur l'atome d'oxygène pour être influencé par les états des protons méthyléniques (10^5 échanges par seconde), et il n'y a donc pas de couplage. La vitesse d'échange peut être diminuée en enlevant toute trace d'eau et en desséchant le solvant juste avant d'obtenir le spectre.

On peut également ralentir la cinétique d'échange en refroidissant l'échantillon. A une certaine température, les pics subissent une coalescence, comme il est montré sur la figure suivante pour le méthanol :

