

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

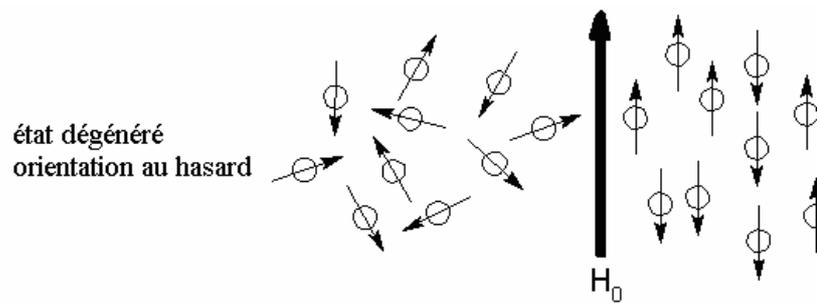
Le nombre quantique de spin nucléaire I peut avoir une valeur égale à 0, 1/2, 1, 3/2...

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

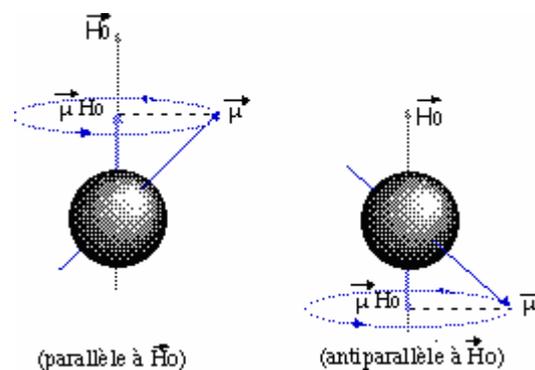
Un noyau peut être étudié par RMN si son spin I est non nul.

II. 2 - Interaction spin nucléaire-champ magnétique

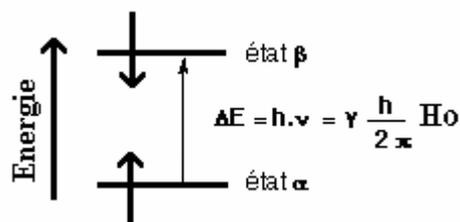
En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard. Par contre, sous l'action d'un champ magnétique statique H_0 , ces moments vont s'aligner selon la direction du champ imposé.



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).

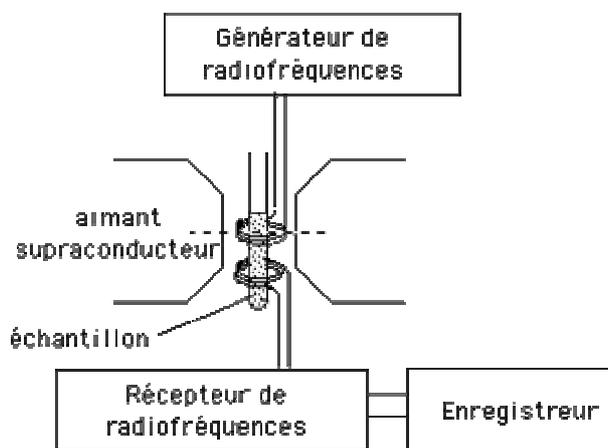
III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

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 ; C_5D_5N ; 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 $Si(CH_3)_4$ (noté

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

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

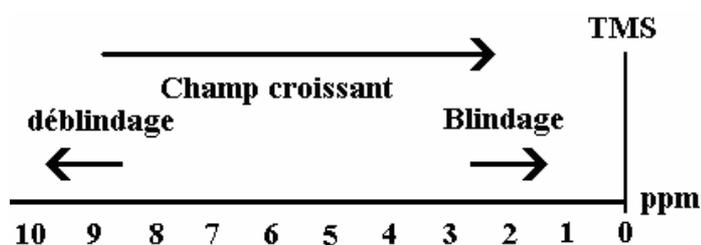
ν_i : fréquence de résonance du noyau i

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

ν_0 : fréquence du champ statique H_0

δ 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 :

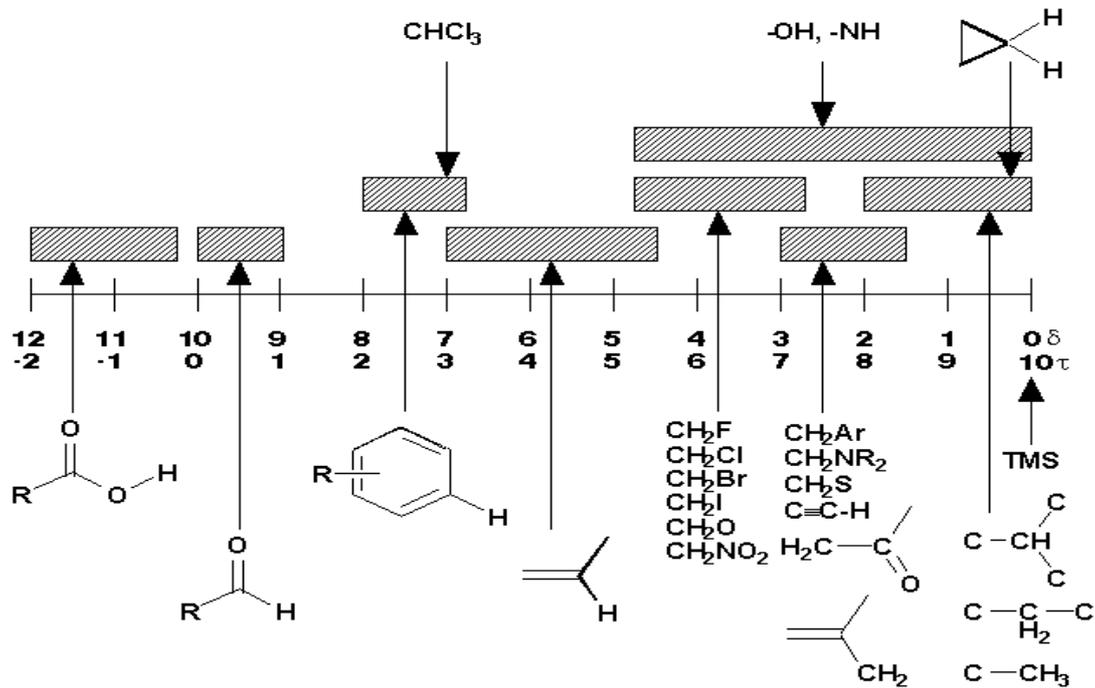
- essentiellement de la nature de l'atome qui le porte (carbone, azote ou oxygène le plus souvent)
- des substituants portés par cet atome
- de la nature des atomes adjacents et des substituants portés par ces derniers (OH, Cl, NO₂...)

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).

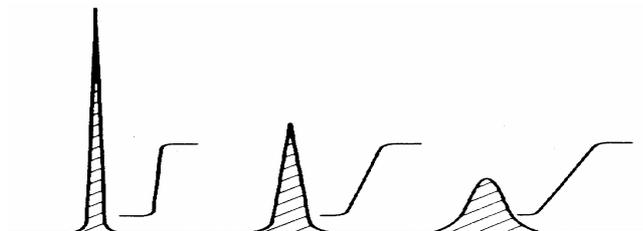
Les déplacements chimiques nous donnent donc des indications sur l'environnement chimique du groupe auquel appartient le proton considéré. On pourra ainsi identifier des groupes de protons à partir de la valeur de δ . Des tables donnent les plages de ces déplacements en fonction de divers environnements.

Table simplifiée d'attribution en RMN¹H



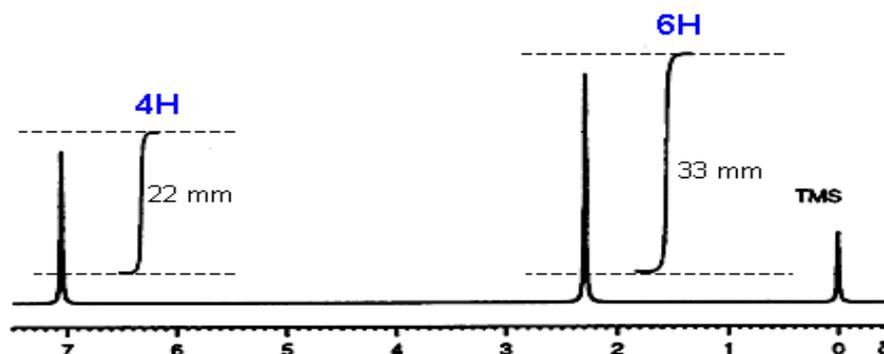
VI.2 - Courbe d'intégration

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.

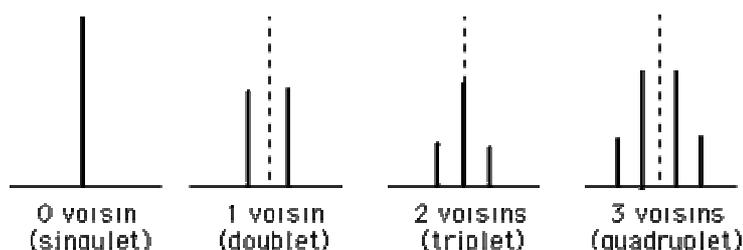
Exemple : Spectre RMN¹H du p-xylène



VI.3 - Couplage spin-spin

Les protons portés par un même carbone ou des atomes adjacents vont présenter des couplages spin-spin. Le couplage ne peut avoir lieu qu'entre protons magnétiquement différents.

Le couplage avec un autre proton se traduit par la formation d'un doublet, avec 2 protons par un triplet etc.... Lorsqu'un hydrogène possède n hydrogènes voisins équivalents entre eux, son signal apparaît sous la forme d'un multiplet à $(n+1)$ pics :



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

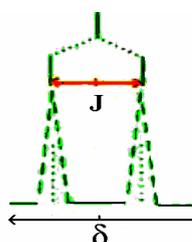
Exemple : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHCl}_2$

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

Les rapports d'intensité des composantes suivent la règle du **triangle de Pascal**.

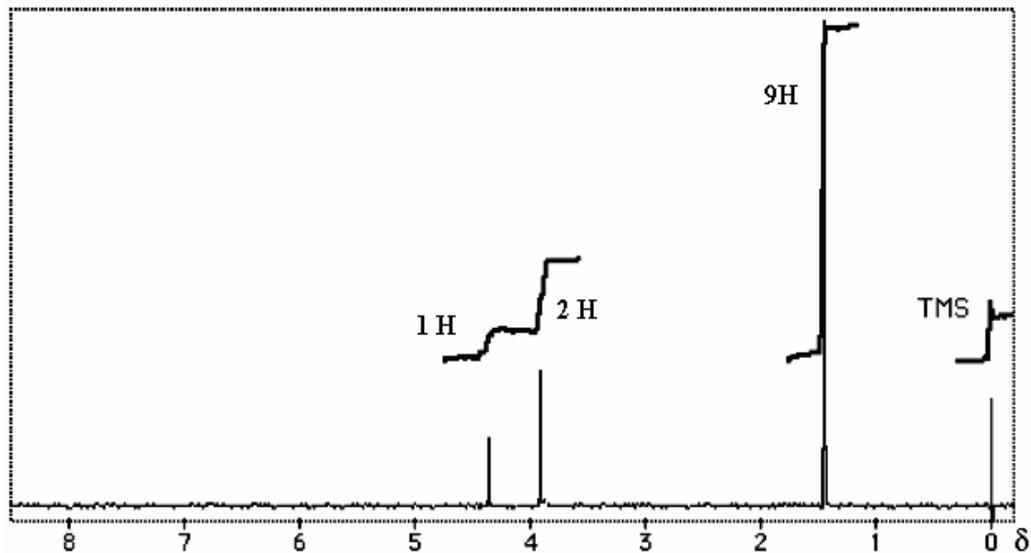
nombre de voisins	nombre de pics et intensité relative	Nom du signal
0	1	singulet
1	1 - 1	doublet
2	1 - 2 - 1	triplet
3	1 - 3 - 3 - 1	quadruplet
4	1 - 4 - 6 - 4 - 1	quintuplet
5	1 - 5 - 10 - 10 - 5 - 1	sextuplet
6	1 - 6 - 15 - 20 - 15 - 6 - 1	septuplet

Les pics d'un multiplet sont espacés d'une quantité notée J appelée **constante de couplage** et exprimée en **hertz**. La valeur de la constante de couplage dépend de plusieurs facteurs tels que les distances et les angles (Cf tables de RMN^1H).



V - EXEMPLES DE SPECTRES RMN¹H

Exemple 1 : (CH₃)₃-CH₂-OH



Ce spectre présente 3 signaux de surfaces relatives intégrant 9, 2 et 1 H.

- Le premier signal ($\delta = 1,4$ ppm ; 9H) est dû au groupe tertio-butyle. Les 9 protons équivalents donnent un même signal en RMN.
- Le signal suivant est celui des deux protons du groupe CH₂. La valeur plus élevée de δ (3,9 ppm) s'interprète par l'effet attracteur de l'oxygène.
- Le dernier signal est celui du proton du groupement O-H.

Exemple 2 : acétate de benzyle

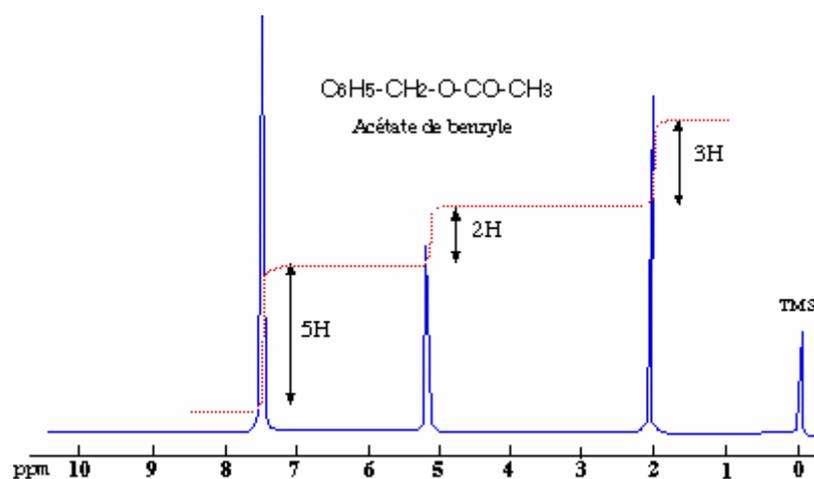
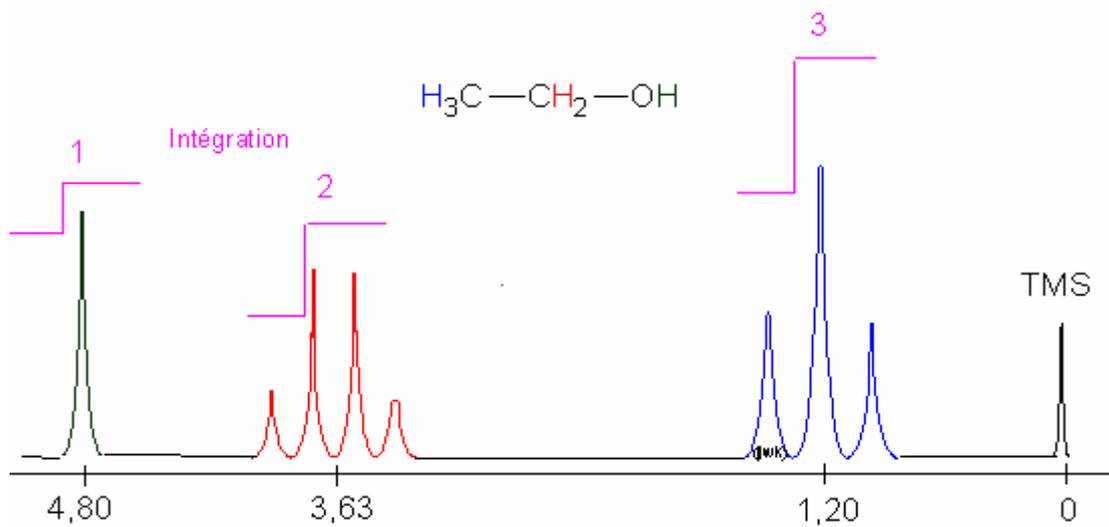


Fig 3

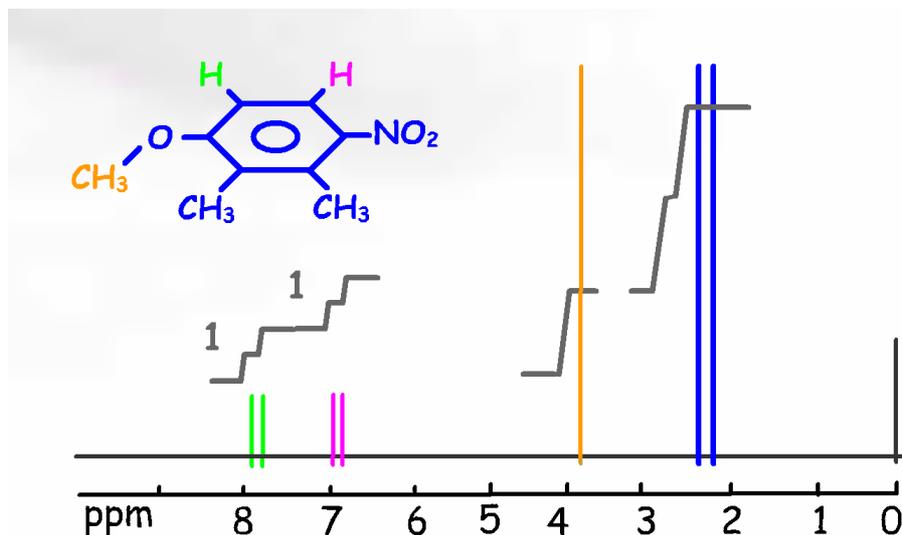
Trois pics attribuables respectivement aux protons du méthyle, du méthylène et du cycle aromatique.

Exemple 3 : Ethanol



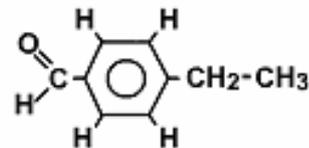
- Triplet à $\delta = 1,20$ ppm; intégration : 3 H \Rightarrow $-\text{CH}_3$
- Quadruplet à $\delta = 3,63$ ppm; intégration : 2 H \Rightarrow $-\text{CH}_2$ déblindé par la proximité de O.
- Singulet à $\delta = 4,80$ ppm; intégration : 1 H \Rightarrow $-\text{OH}$

Exemple 4 :



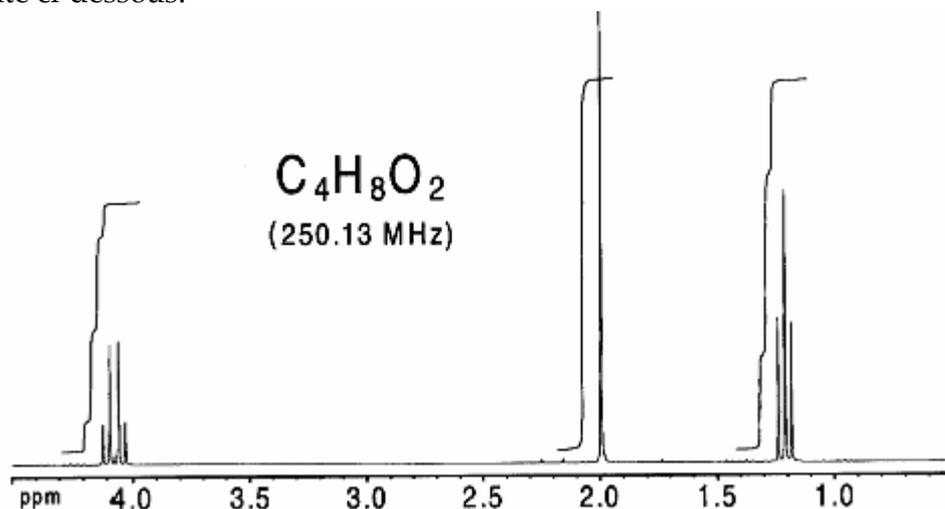
VI - EXERCICES

1 - Combien de types de protons magnétiquement équivalents y-a-t-il dans chacun des composés suivants ?



- 1) $(\text{CH}_3)_2\text{CH-OH}$ 2) $(\text{CH}_3)_3\text{C-CHCl=CH}_2$ 3)

2 - Déterminer la structure du produit de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, dont le spectre RMN¹H est présenté ci-dessous.



3 - Analyser le spectre RMN du composé de formule brute $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ et proposer une structure.

