

Spectroscopie RMN ^1H

La **résonance magnétique nucléaire** (RMN) est aujourd'hui une méthode spectroscopique irremplaçable dans de nombreux secteurs de la chimie. Elle permet l'étude des composés en solution ou à l'état solide. Elle est surtout utilisée pour l'analyse structurale (élucidation de la structure de molécules). Elle permet de préciser la formule développée, la stéréochimie et dans certains cas la conformation du composé étudié.

1. Principe de la RMN

1.1. Le spin du noyau

La RMN tire des informations de l'interaction qui peut apparaître entre les **noyaux** des atomes présents dans l'échantillon quand on le soumet à un champ magnétique intense et constant, produit par un aimant.



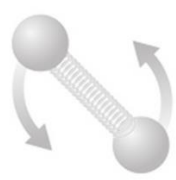
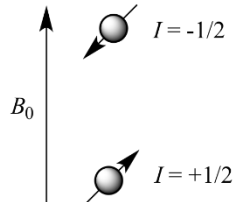
RAPPEL

Nous avons vu dans le cours précédent que :

- Les radiations UV-visible provoquent des transitions électroniques
- Les radiations IR provoquent des transitions vibrationnelles.
- Les radiations micro-ondes provoquent des transitions rotationnelles

... mais qu'en est-il des radiofréquences ?

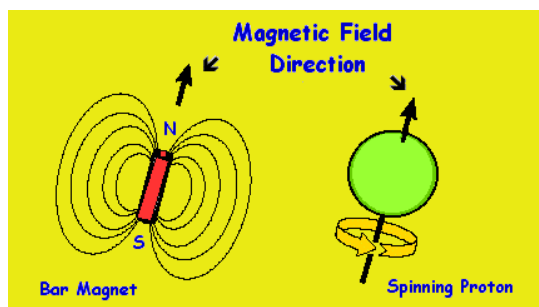
Les radiofréquences sont justement celles qui sont mises à profit en spectroscopie RMN, dans laquelle on provoque des transitions **au niveau du noyau des atomes**. Ces transitions sont appelées transitions de spin nucléaire.

UV-Visible	IR	Micro-ondes	Radiofréquences
			
Transition électronique	Transition vibrationnelle	Transition rotationnelle	Transition de spin nucléaire

Attention :

Pour ce type de transition on n'utilise pas un rayonnement électromagnétique mais un champ magnétique variable

Qu'est-ce que le spin du noyau ?

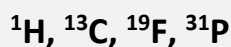


Pour faire simple, le spin d'un noyau peut être assimilé à sa rotation sur lui-même. Comme il est chargé, cette rotation induit un champ magnétique si bien que le noyau peut alors être assimilé à un petit aimant.

Le noyau est donc caractérisé par un nombre quantique noté I , dont la valeur dépend du noyau considéré. Pour que le champ magnétique soit non-nul, il est nécessaire que I soit non nul.

IMPORTANT

Tous les noyaux ne sont pas actifs en RMN ! Il faut pour cela que leur nombre de spin I soit non nul. On peut montrer que cette condition est remplie si les nombres Z de protons et A de nucléons ne sont pas tous les deux pairs. Voici les principaux noyaux actifs en RMN :

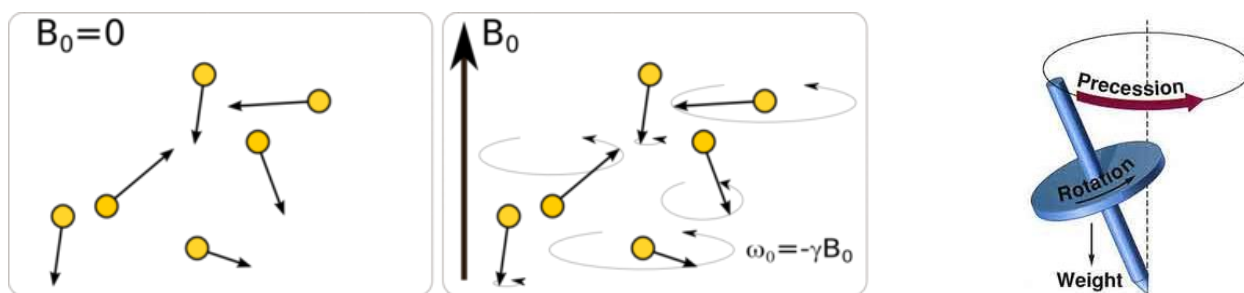


Nous ne nous intéressons dans ce cours qu'à la RMN du proton.

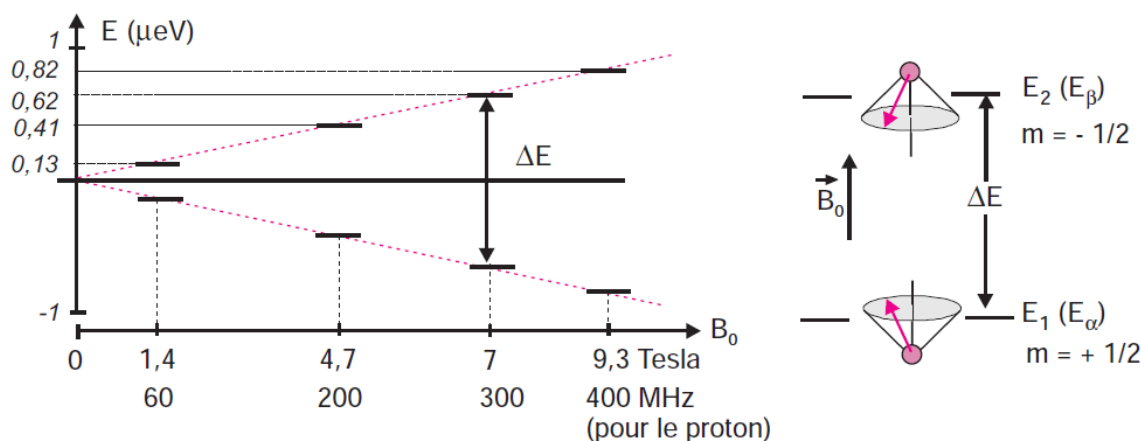
1.2. Rôle du champ magnétique

Le spin des noyaux n'est « révélé » qu'en présence d'un champ magnétique intense \vec{B}_0 (intensité de l'ordre de quelques teslas). En effet, en l'absence de champ magnétique, les « petits aimants » que constituent les noyaux sont orientés aléatoirement et également animés de mouvements aléatoires. Le champ résultant est donc nul.

En présence du champ magnétique \vec{B}_0 , les spins des noyaux décrivent un mouvement de précession, le même que celui d'une toupie qui tourne autour de son axe. Ce mouvement provoque l'apparition d'un champ magnétique induit par les noyaux.



En réalité, il apparaît plusieurs groupes de noyaux qui s'orientent de manière différentes : plus précisément on observe $2I + 1$ groupes, et donc $2I + 1$ niveaux d'énergie. Pour le proton, $I=1/2$ donc on observe deux niveaux d'énergie, dont la valeur dépend de B_0 :



La différence d'énergie entre les deux niveaux est donc la suivante :

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

Où γ est une grandeur caractéristique du noyau étudié, appelée rapport gyromagnétique.

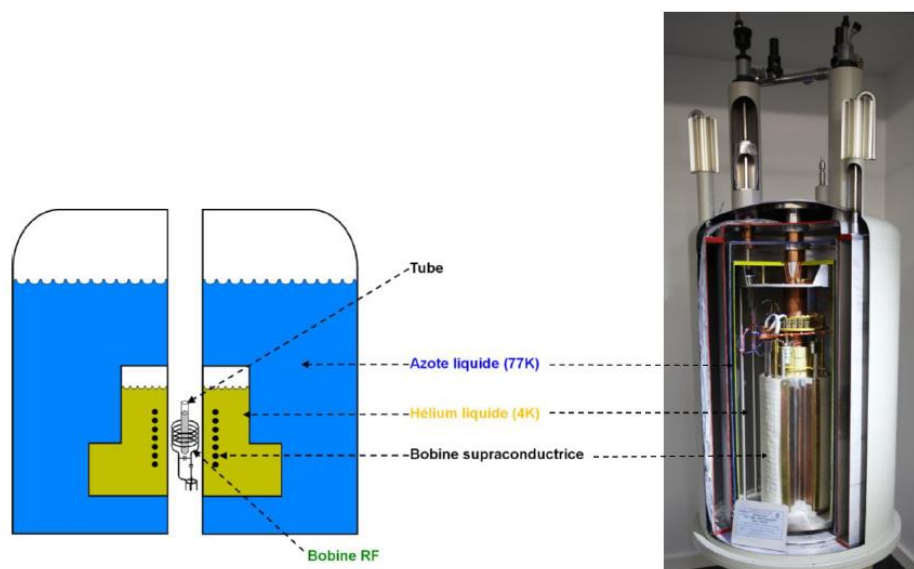
Pour le proton : $\gamma = 2,68 \cdot 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$, par conséquent pour un champ magnétique de 1 Tesla la fréquence correspondant à la transition de spin nucléaire vaut 42,58 MHz. On se situe bien dans le domaine des radiofréquences.

1.3. Obtention du spectre de RMN

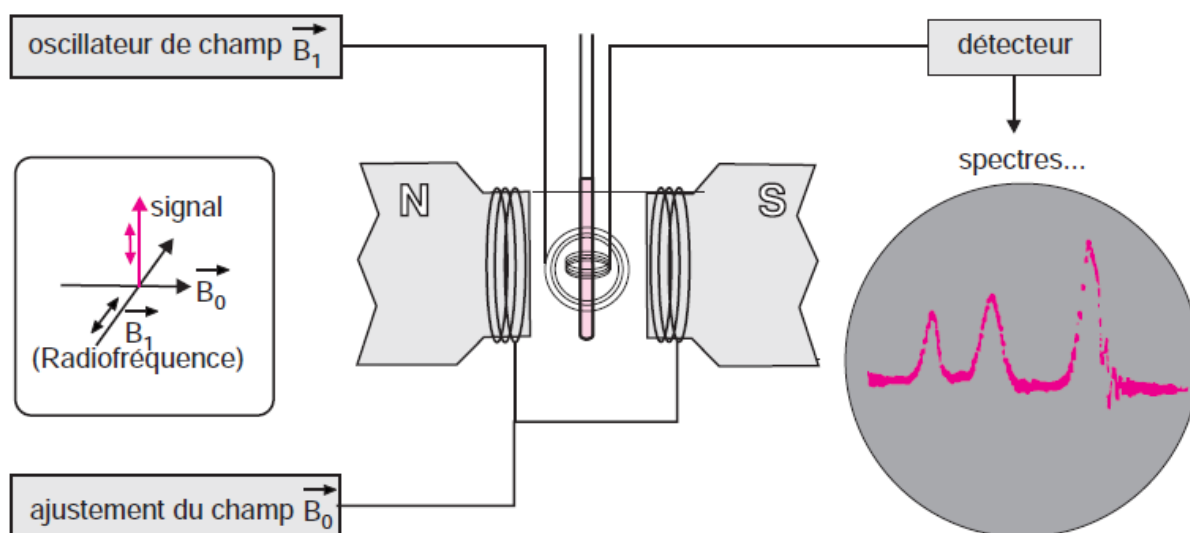
L'appareillage en RMN est complexe, nous n'entrerons pas dans le détail. Pour faire simple, les appareils sont souvent volumineux car ils nécessitent de gros aimants capables de produire des champs magnétiques intenses.

Il faut distinguer deux champs :

- Le champ constant \vec{B}_0 : c'est lui qui « sépare » les populations de noyaux et crée les deux niveaux d'énergie. La valeur du champ doit être de plusieurs Tesla. Pour une fréquence de résonance proton à 500 MHz, B_0 doit avoir une valeur de 11,75 Tesla. Pour produire un champ magnétique intense on utilise une bobine dont le fil est constitué d'un alliage supraconducteur gainé de cuivre.



- Le champ variable \vec{B}_1 : il permet de réaliser un balayage à différentes fréquences pour exciter les noyaux du niveau fondamental au niveau excité.



IMPORTANT

Afin de pouvoir être analysés en RMN ^1H , les échantillons doivent être solubilisés dans un solvant ne contenant pas d'atomes d'hydrogène. On utilise généralement du chloroforme deutéré CDCl_3 .

2. Analyse d'un spectre RMN ^1H

3 informations importantes permettent d'interpréter un spectre RMN ^1H :

- Les déplacements chimiques correspondant à chaque groupe de pics (on parle de massif de pics)
- Le signal d'intégration : indique l'aire sous chaque pic
- Les couplages, en particulier le couplage spin-spin

2.1. Déplacement chimique

Si tous les noyaux étaient équivalents, on observerait un pic unique à la fréquence propre de l'appareil (par exemple 500 MHz pour un champ de 11,75 Tesla). Cependant, chaque noyau au sein d'une molécule se trouve dans un environnement qui lui est propre car les électrons des liaisons créent par leur circulation un très faible champ induit qui s'oppose au champ extérieur. Cet effet d'écran magnétique, appelé **blindage**, crée un rempart plus ou moins efficace qui protège le noyau du champ extérieur B_0 . Le champ magnétique effectif s'appliquant aux noyaux se trouve donc diminué par le blindage :

$$B_{eff} = B_0 \cdot (1 - \sigma)$$

σ est appelé **constante d'écran** et caractérise l'effet d'écran dû à l'environnement extérieur.

Plus cet effet d'écran est marqué, plus les noyaux sont dits **blindés**. Si on utilise un appareil fonctionnant à fréquence fixe, il faut augmenter la valeur du champ B_0 pour faire apparaître la résonance. Inversement, si le champ B_0 est constant, la variation locale du champ magnétique se répercute sur la fréquence de résonance. On appelle ce phénomène **déplacement chimique** :

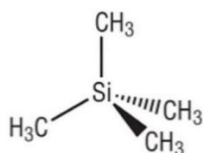
$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 \cdot (1 - \sigma_i)$$

On observe autant de déplacements chimiques différents que la molécule comporte de valeurs d'écran σ différentes. En conséquence, les grosses molécules conduisent à des spectres complexes par suite de très nombreux effets d'écran.

En réalité on n'utilise pas les valeurs de ν_i pour réaliser un spectre RMN car les plus faibles variations du champ magnétique se répercutent sur leur valeur qui peut donc beaucoup fluctuer d'un moment à l'autre ou d'un appareil à l'autre. Pour cette raison on préfère utiliser une grandeur indépendante de l'appareil. On quantifie donc le déplacement chimique comme un rapport, exprimé en ppm :

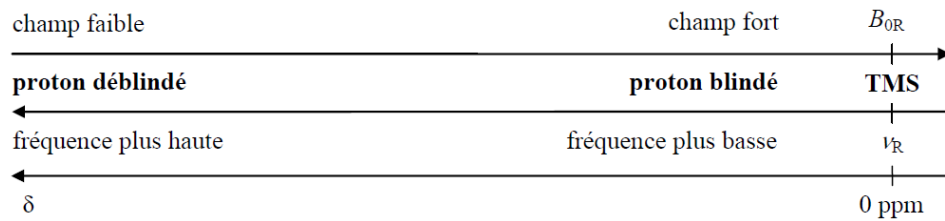
$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_{appareil}} \cdot 10^6$$

$\nu_{appareil}$ est la fréquence propre de l'appareil pour le noyau considéré, et ν_{ref} correspond à la fréquence de résonance d'un composé de référence dont on sait qu'il ne donne qu'un signal. En RMN du proton et du carbone 13, on utilise la même référence : le **tétraméthylsilane (TMS)**.



Tétraméthylsilane (TMS)

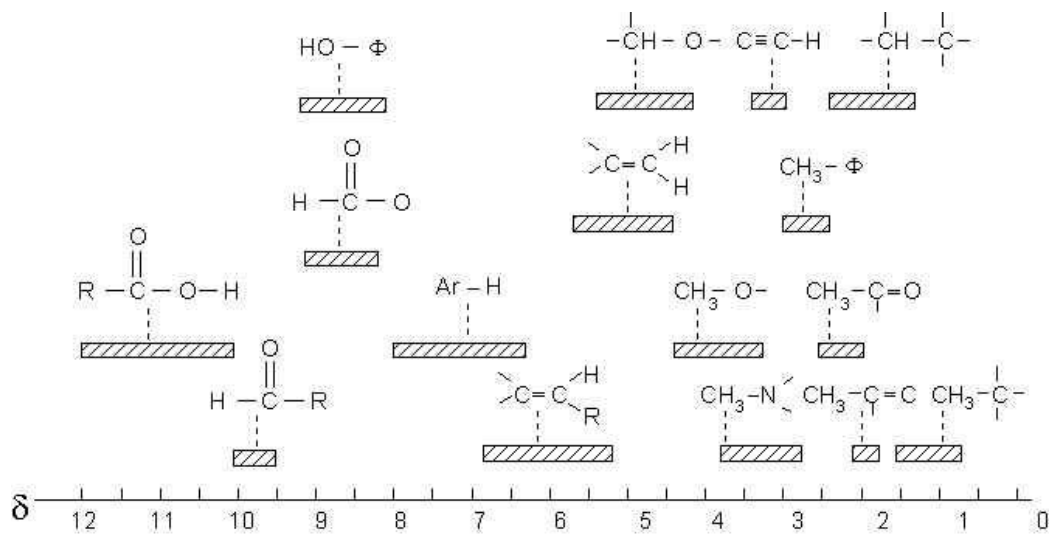
Le signal du TMS est positionné à droite du spectre et le déplacement chimique (et donc la fréquence de résonance) augmente quand on se déplace vers la gauche du spectre. L'intérêt du TMS est qu'on obtient un pic intense même à faible dose (12 protons ayant le même environnement chimique). Les protons du TMS sont fortement blindés donc la plupart des protons des molécules organiques possèdent une fréquence de résonance supérieure à celle du TMS, le pic est donc bien séparé des autres, à droite du spectre. Le TMS est une substance volatile, donc facile à éliminer de l'échantillon.



Si l'on regarde un spectre, on dira que les signaux situés à droite résonnent à champ fort, et, en corollaire, que les signaux à gauche correspondent à des noyaux déblindés et qu'ils résonnent à champ faible.

A RETENIR

La présence de groupes électroattracteurs au voisinage d'un noyau appauvrit son environnement en électrons et diminue donc son blindage. La présence d'éléments électronégatifs, de doubles liaisons, etc. provoque donc un déblindage du proton correspondant, caractéristique du groupement en question.

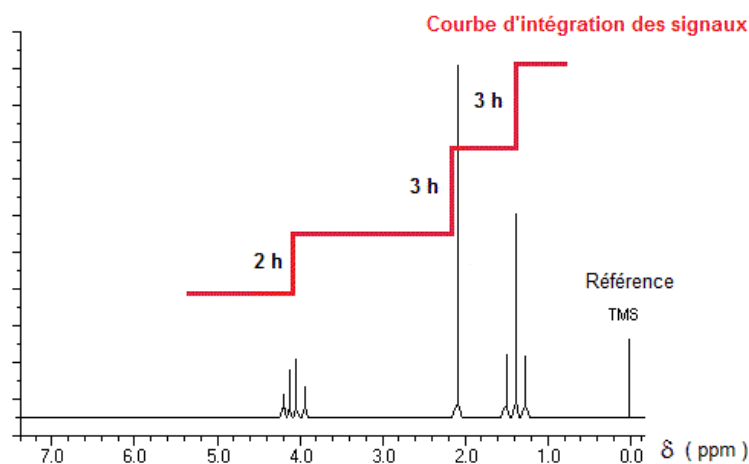


2.2. Intégration

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

L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre relatif de noyaux équivalents responsables de ce signal : les appareils enregistrent automatiquement ces aires, c'est l'intégration.

Spectre de RMN de l'éthanoate d'éthyle



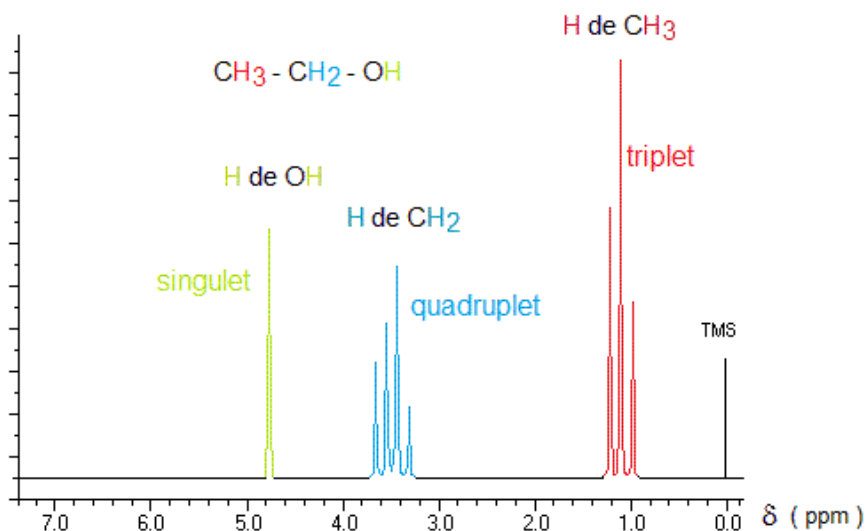
2.3. Couplage spin-spin

Dans une molécule, les protons portés par un atome de carbone C interagissent avec les protons portés par les atomes de carbone voisins. C'est le couplage entre protons ou couplage spin-spin. Cela a pour conséquence de transformer un pic en massif de pics.

REGLE DES (N+1)-UPLETS

Un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins eux-mêmes équivalents et portés par des atomes de carbone voisins, donne par couplage avec ceux-ci un signal possédant (n + 1) pics. Ce signal est un multiplet (doublet, triplet, quadruplet, quintuplet, etc.).

Prenons l'exemple de l'éthanol :



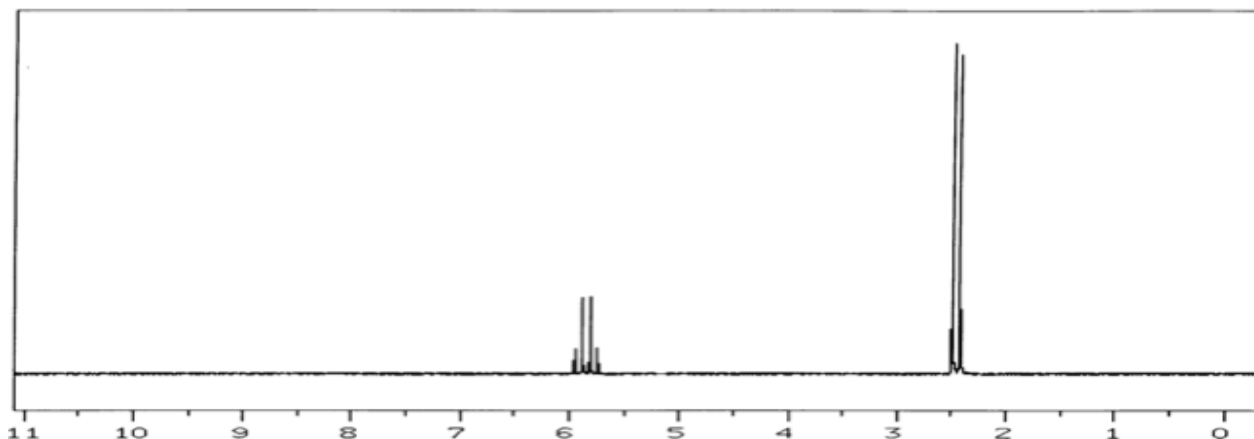
Spectre de RMN de l'éthanol

- Les protons du groupe méthyle CH₃ ont pour voisins les 2 protons du groupe CH₂. On obtient alors un massif de (2 + 1) pics, soit 3 pics : un **triplet**.
- Les protons du groupe CH₂ ont pour voisins les 3 protons du groupe CH₃ et le proton du groupe OH. Le seul couplage possible est avec les protons portés par le carbone : on obtient (3 + 1) pics, soit 4 pics (un quadruplet).
- Quand le proton est lié à un atome autre que C (ici le proton lié à O) il ne donne pas lieu au couplage avec d'autres protons de la molécule. On a un pic singulet.

2.4. Quelques exemples

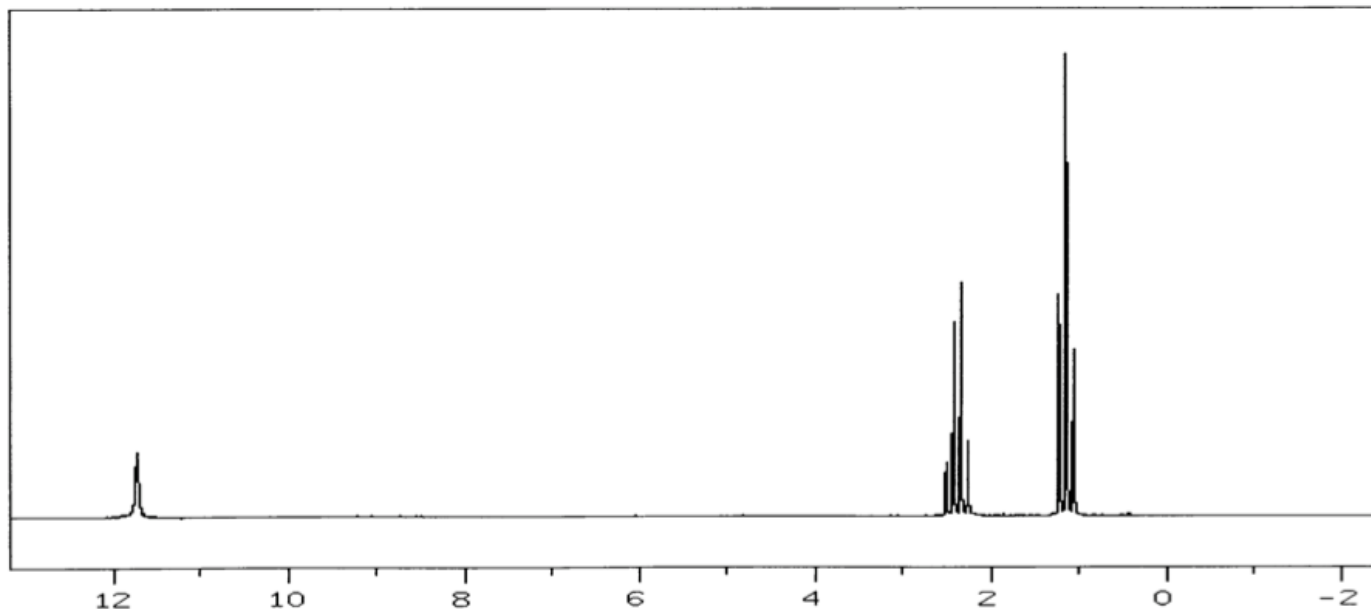
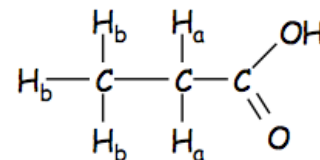
Spectre RMN-¹H du 1,1-dibromoéthane

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 RMN-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 du groupe hydroxyle OH non couplé donne un singulet.



2.5. Méthode générale d'étude d'un spectre RMN ¹H

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),
- l'étude des valeurs des déplacements chimiques (données dans les tables),
- l'analyse de la multiplicité du signal observé.