

Résonnance Magnétique Nucléaire

I. Spectrométrie RMN du proton ^1H

1) Introduction

La résonnance magnétique nucléaire RMN est une technique qui permet d'identifier la structure de composé, elle précise la formule développée et la stéréochimie des molécules.

La RMN s'applique aux éléments possédant un nombre de spin nucléaire non nul.

Un nucléide quelconque ^A_ZX a un nombre de spin I non nul si les nombres Z (nombre de protons) et A (nombre de masse) ne sont pas tous les deux pairs.

Exemple :

^1_1H ($A = 1$, $Z = 1$) abondance isotopique 99,98%

$^{19}_9\text{F}$ ($A = 19$, $Z = 9$) abondance isotopique 100%

Ces deux noyaux (^1H et ^{19}F) ont un spin nucléaire, et vu leur abondance élevée, ils sont facilement détectable en RMN.

Par contre $^{13}_6\text{C}$ ($A = 13$, $Z = 6$) abondance isotopique 1,1% est moins sensible car il représente seulement 1,1% du carbone.

Le $^{12}_6\text{C}$ a un spin nucléaire $I=0$ ne donne aucun signal en RMN.

2) Principe

Les noyaux possédant un spin se comportent comme des aimants : lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique H_0 , ils peuvent s'orienter parallèlement // à H_0 ou anti // à H_0 .

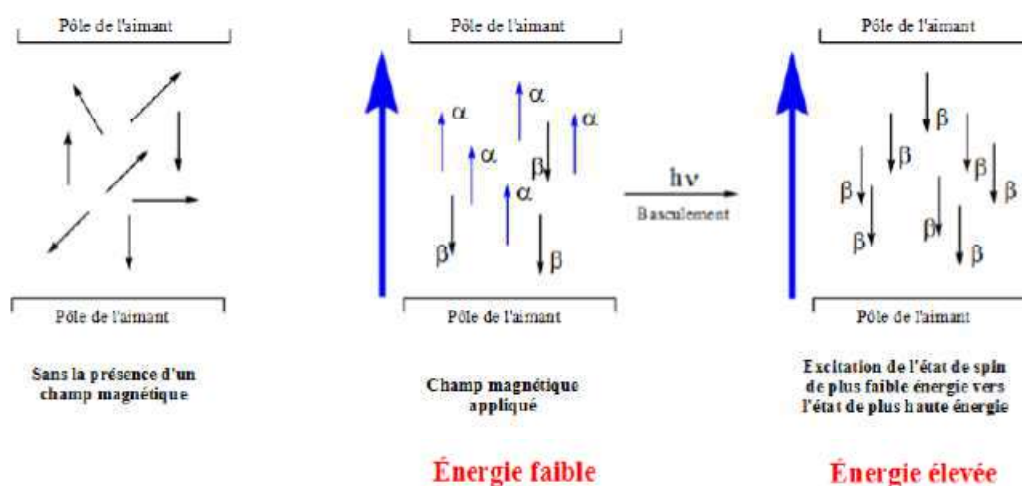


Figure III.1. Orientations des noyaux dans un champ magnétique appliqué et excitation des noyaux d'un état de spin d'énergie faible à celui d'une énergie élevée.

A ces différentes orientations correspondent deux niveaux d'énergie :

Le niveau α de plus basse énergie où le moment magnétique est parallèle au champ extérieur.

Le niveau β d'énergie plus élevée où le moment magnétique est anti parallèle au champ extérieur.

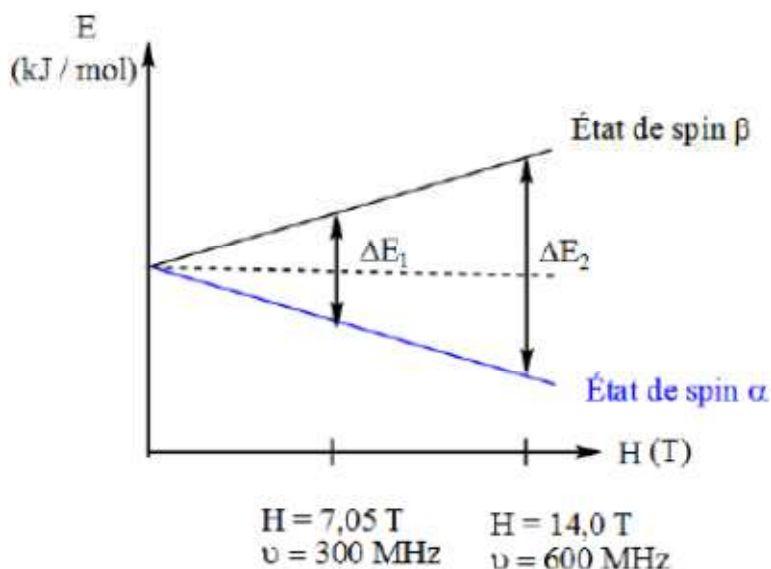


Figure III.2. Différence d'énergie entre les états de spin α et β du noyau d'hydrogène selon la puissance du champ magnétique externe.

Le niveau α est plus peuplé que le niveau β . Pour observer un signal, il faut peupler le niveau β . Pour cela, on soumet l'échantillon à un second champ magnétique dont la fréquence est dans le domaine des ondes radio (60-700 MHz). Le système est alors en résonance.

Tous les protons ne résonnent pas à la même fréquence, cela dépend de leur environnement électronique.

3) Déplacement chimique

Expérimentalement, au lieu de mesurer la fréquence de résonance des protons, on mesure le déplacement chimique.

Pour cela, on utilise une référence par rapport à laquelle les pics sont mesurés. La référence utilisée en RMN est le TMS : tétraméthyle silane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Le TMS a plusieurs avantages :

- Il possède 12 protons équivalents : il donne un seul signal.
- Le signal est intense (12H) : on utilise une petite quantité.
- Inerte et volatil.

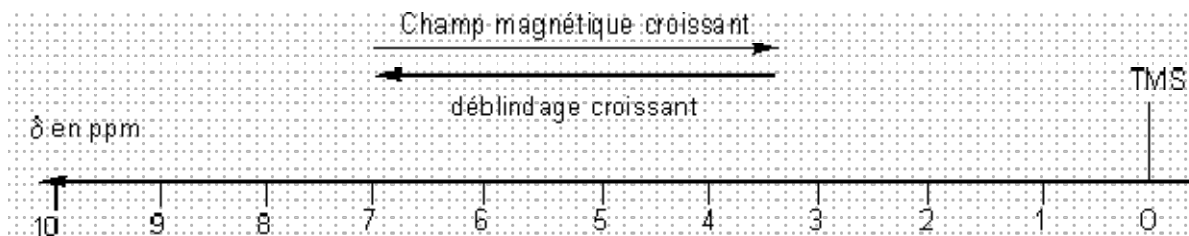
$$\text{Le déplacement chimique } \delta = \frac{(\nu - \nu_{TMS}) \text{ en Hz}}{\nu_{\text{appareil en MHz}}}$$

Son unité est le ppm (partie par million).

4) Blindage et déblindage

Lorsqu'un noyau est soumis à un champ magnétique externe, les électrons tournent autour du noyau en créant un champ magnétique local qui peut :

- S'opposer au champ extérieur : le noyau est blindé, le champ extérieur doit être plus fort pour que se produise la résonance, déplacement des pics vers la droite du spectre.
- S'ajouter au champ extérieur : le noyau est déblindé, il résonne vers les champs faibles (gauche du spectre).



5) Facteurs influençant δ

- Effets électroniques :

Un effet électronique attracteur déblindage les protons, le signal se déplace vers les grands δ .

Un effet électronique donneur blinde les protons, le signal se déplace vers les faibles δ .

Exemple :

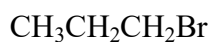
$R-\text{CH}_2-R$	δ (1,2 - 1,4 ppm)	R : groupement alkyl donneur.
$R-\text{CH}_2-X$	δ (3,1 - 3,7 ppm)	X : halogène attracteur.

- Liaison hydrogène

Les hydrogènes engagés dans des liaisons H, résonnent sur un large domaine de δ (OH entre 0,5 et 7,7 ppm).

Exercice d'application :

- 1) On considère la molécule ci-dessous, attribuer à chaque groupement H, le déplacement chimique correspondant : 1,81, 1,6, 3,47 ppm.



- 2) Comparer et expliquer :

	CH ₄	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I
δ (ppm)	0,23	3,05	2,68	2,16

6) Hydrogènes équivalents

Les protons chimiquement équivalents présentent le même signal au même déplacement chimique.

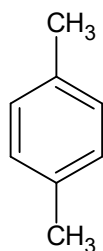
CH₃-CH₃ 1 seul signal

CH₃-O-CH₂-CH₂-O-CH₃ 2 signaux



1 seul signal

CH₃-CH₂-CH₂-Cl 3 signaux



2 signaux

Exemple :

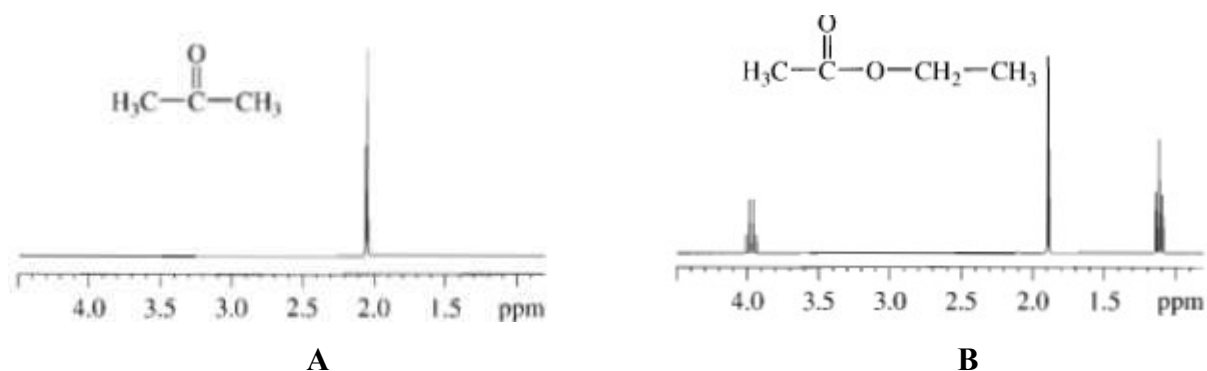


Figure III.3 spectre RMN ¹H: (a) acetone, (b) acetate d'éthyle.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

7) Integration

L'intensité relative d'un signal correspond à l'abondance relative du noyau qui en est la cause. En mesurant la surface sous un pic et en la comparant aux autres pics, il est possible d'estimer le nombre de protons correspondant à chaque pic.

Les spectromètres RMN sont équipés d'un intégrateur électronique qui trace une courbe d'intégration au dessus de chaque pic. Les hauteurs de ces courbes d'intégration sont proportionnelles aux surfaces sous les pics.

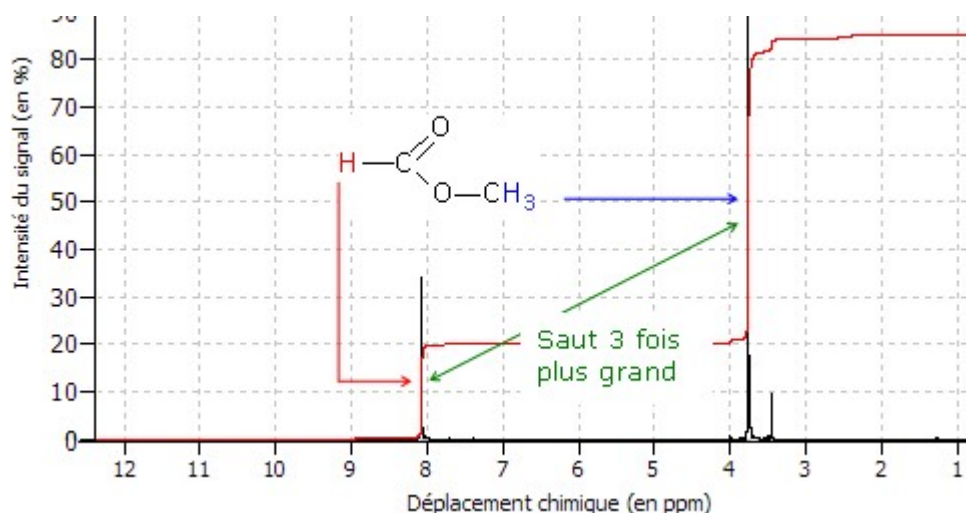


Figure III.4 Spectre RMN du formiate de méthyle.

Pour calculer le nombre d'hydrogène correspondants à chaque pic, on peut utiliser la formule suivante :

$$\text{Nombre d'hydrogènes associés à un pic} = \frac{(\text{Valeur de l'intégration du pic}) \times (\Sigma \text{ des hydrogènes})}{\Sigma \text{ des intégrations}}$$

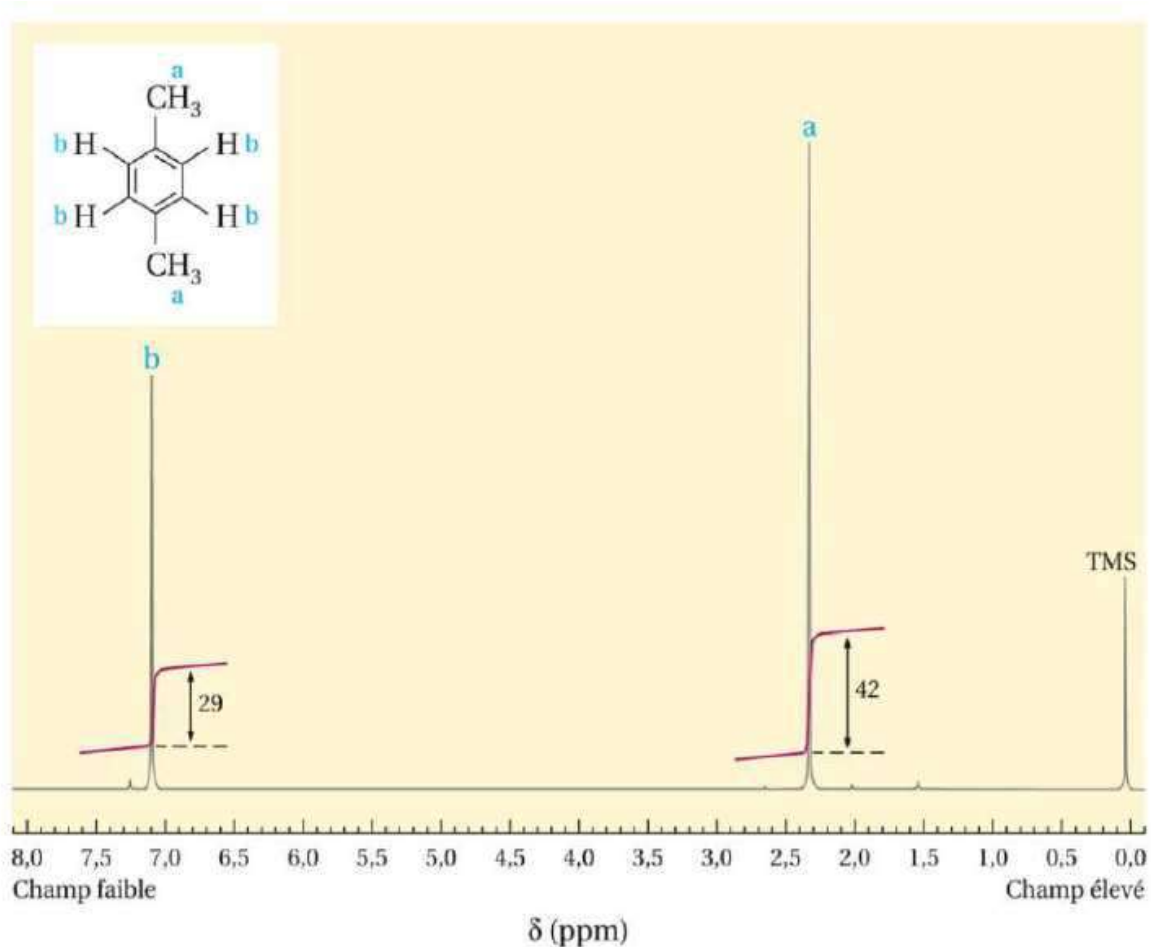
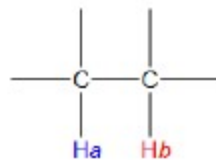


Figure III.5 Spectre RMN du p-xylène.

8) Couplage spin-spin

Lorsqu'un noyau de ^1H possède des noyaux ^1H dans son voisinage, il subit non seulement le champ magnétique de l'appareil, mais également ceux de petits champs induits par les ^1H voisins.

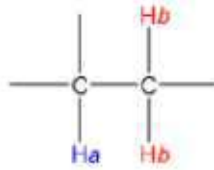
- Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a un voisin non équivalent $^1\text{H}_b$:



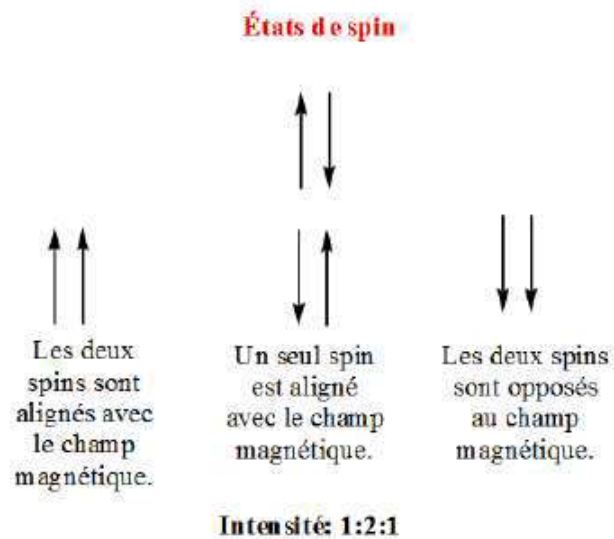
Le proton $^1\text{H}_a$ est affecté par le champ magnétique local induit par $^1\text{H}_b$ du à ses deux orientations.

Le proton $^1\text{H}_a$ subit le champ magnétique $H_0 \pm h_{\text{local}}$: son signal sera scindé en deux pics égaux, appelé doublet.

- Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a deux voisins équivalents $^1\text{H}_b$:



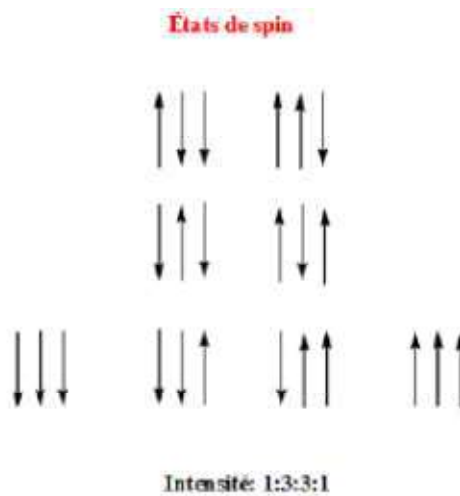
Les deux noyaux H_b peuvent présenter les trois orientations suivantes :



Dans ce cas, le signal de $^1\text{H}_a$ sera scindé en trois pics d'intensité 1/2/1 : c'est un triplet.

- Considérons le cas où $^1\text{H}_a$ a trois voisins équivalents $^1\text{H}_b$:

Dans ce cas les deux noyaux H_b peuvent avoir les orientations suivantes :



Le signal de H_a sera scindé en quatre pics d'intensité 1/3/3/1 : c'est un quadruplet.

Règle n+1 : lorsqu'un noyau ^1H possède n ^1H voisins, son signal sera scindé en n+1 pics.

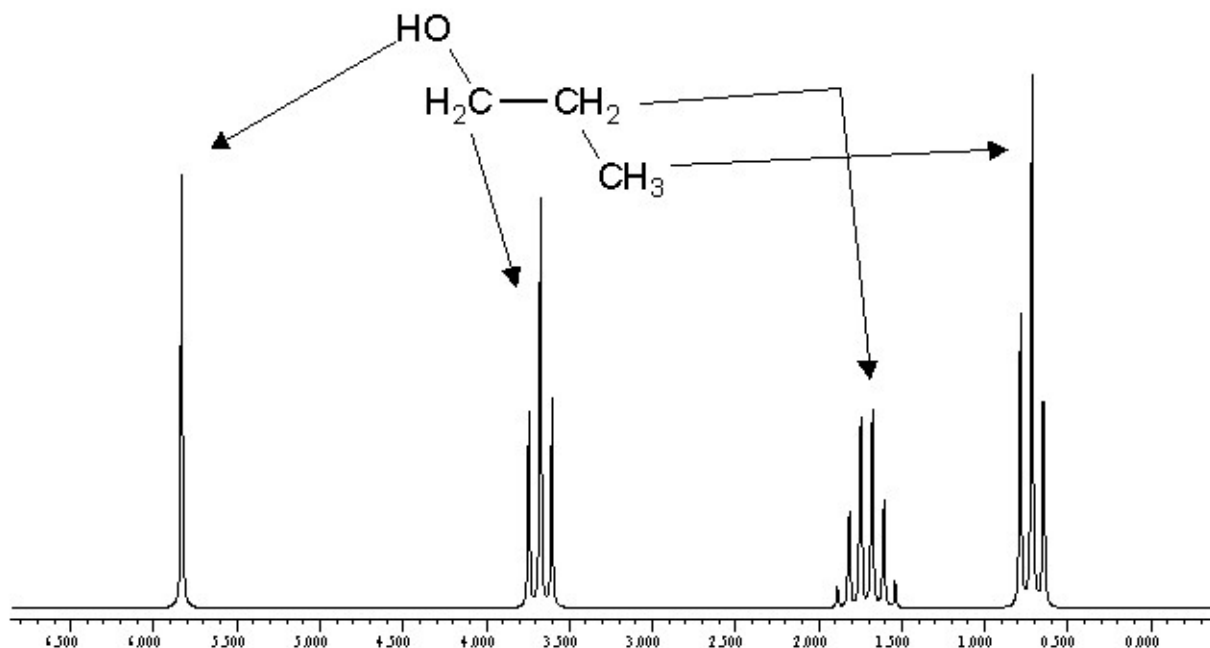


Figure III.6 : Spectre RMN ^1H du propanol.

L'amplitude du couplage, ou le nombre de hertz par lequel le signal est scindé est appelé constante de couplage, symbolisée J. Cette constante est affectée par la disposition des atomes dans l'espace. Ainsi le couplage de deux hydrogènes en *cis* sera différent de celui de deux hydrogènes en *trans* par exemple.

II. Spectrométrie RMN du carbone ^{13}C

1) Théorie

Le noyau ^{12}C est magnétiquement inactif ($I = 0$), mais le noyau ^{13}C avec $I=1/2$ est actif. Toutefois, comme l'abondance naturelle de ^{13}C n'est que de 1,1% sa sensibilité en RMN est très faible. L'enregistrement des spectres nécessite des quantités de matière importantes et des temps d'acquisition assez longs.

L'avantage de la faible abondance de ^{13}C est l'absence de couplage C-C. En effet, la probabilité pour que deux isotopes ^{13}C se situent l'un près de l'autre est très faible.

Par contre, l'abondance de ^1H (99,98%) fait qu'il y a couplage des ^1H avec les ^{13}C , les spectres ^{13}C présentent ainsi des multiplets qui se chevauchent très difficile à interpréter (voir

exemple du cholestérol). Pour contourner ce problème, des techniques de découplage sont mises au point.

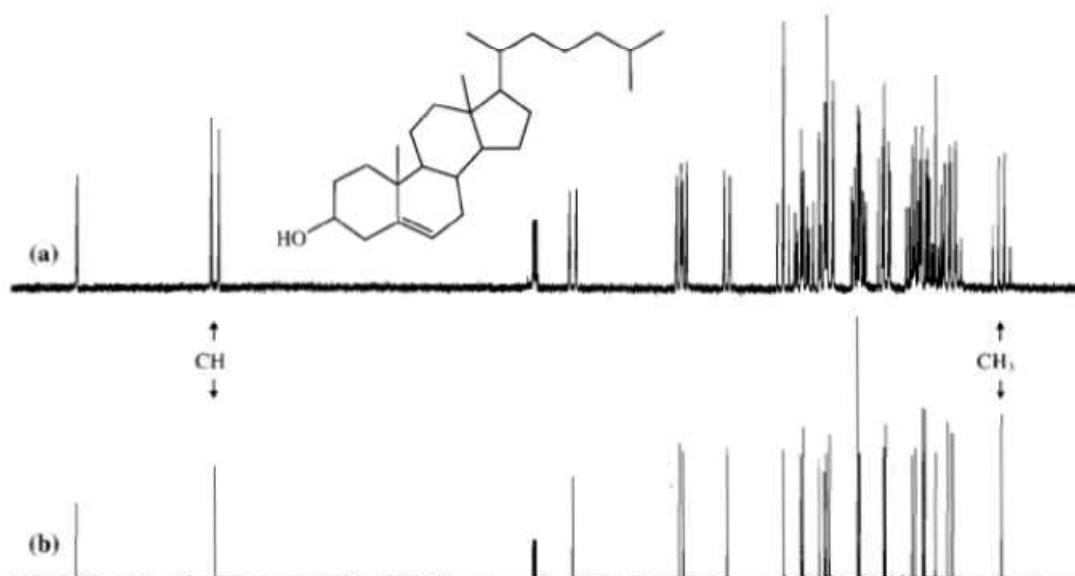


Figure III.7 : (a) Spectre ^{13}C couplé proton du cholestérol, (b) Spectre ^{13}C découplé proton du cholestérol dans CDCl_3 à 150,9 MHz.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

L'irradiation des protons sur une large gamme de fréquence élimine ces couplages, ce qui permet d'obtenir un spectre ^{13}C composé uniquement de singulets (voir spectre du cholestérol découplé).

L'échelle des déplacements chimique est bien plus importante que celle du proton ^1H , elle s'étend sur environ 200 ppm.

Les intensités des pics sur un spectre ^{13}C ne sont pas corrélés au nombre d'atomes de carbone.

2) Interprétation d'un spectre ^{13}C simple :

On considère le spectre du diéthylphthalate $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (figure III.8).

La molécule est symétrique, le spectre ^{13}C découplé consiste en 6 pics. En se basant sur les tables des déplacements chimiques, on peut facilement attribuer les pics comme indiqué sur le spectre.

Le spectre (b) couplé confirme cette attribution, il indique les couplages en ^1J .

Le pic du CH_3 est quadruplet ($n+1 = 4$, $n = 3\text{H}$)

Le pic du CH_2 est triplet ($n+1 = 3$, $n = 2\text{H}$)

Le C=O est singulet (pas de H)

Les C² et C³ sont doublets (1H).

Examinons les agrandissements :

Figure C : chaque pic du quadruplet est triplet, ceci provient du couplage en ²J du ¹³C avec les H du CH₂ voisin.

Figure d : chaque pic du triplet est quadruplet, couplage en ²J du ¹³C avec les H du CH₃ voisin.

Figure e : chaque pic du doublet est divisé par les couplages en ²J et ³J des protons voisins.

Figure f : l'agrandissement du doublet du carbone 3 montre que chaque pic du doublet est doublet par les couplages en ²J et ³J. L'agrandissement du singulet du carbone 1 montre que le singulet n'est pas divisé par un couplage important puisqu'il ne porte pas de H.

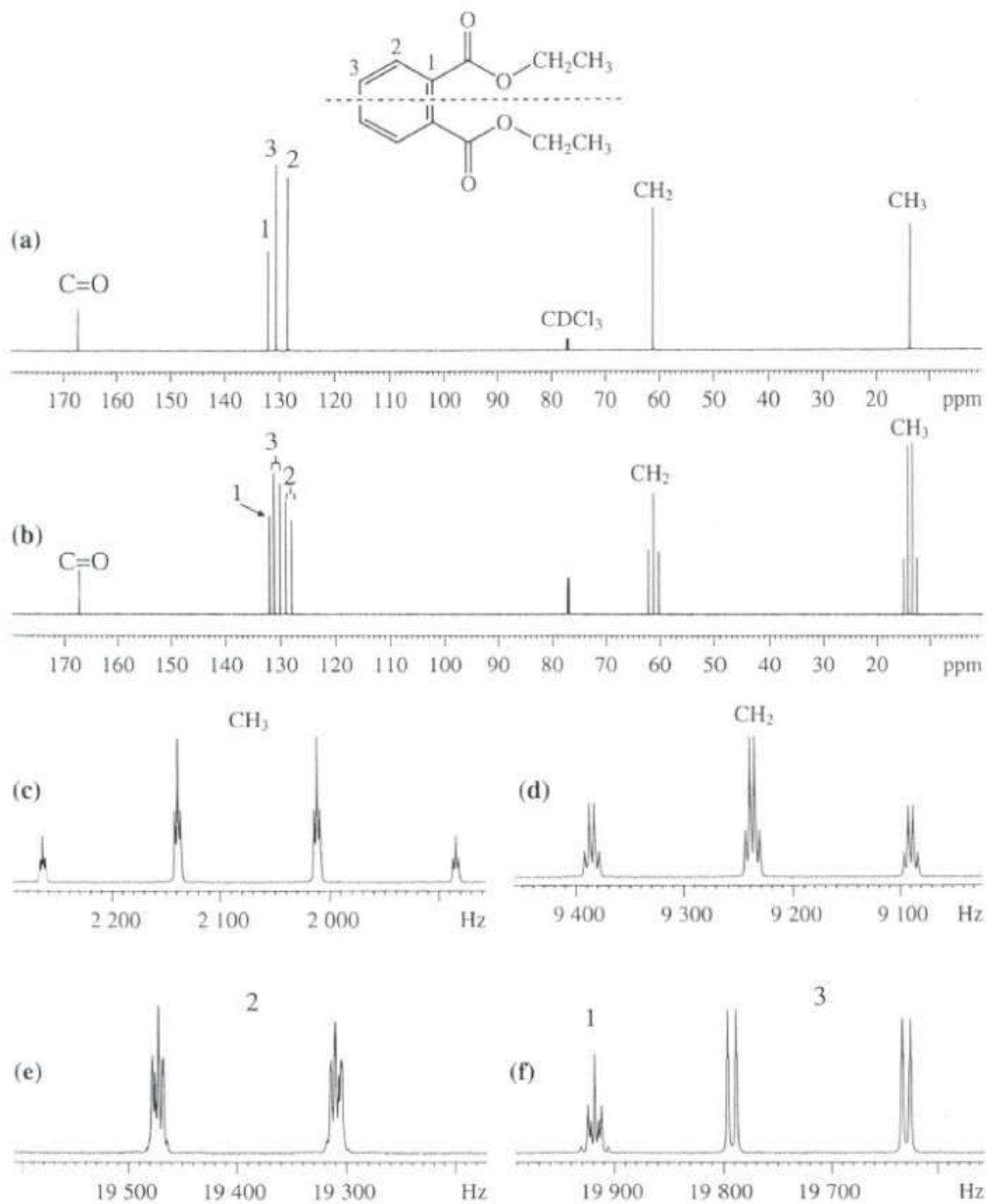


Figure III.8 : (a) Diéthylphthalate, spectre ^{13}C découplé à 150,9 MHz dans CDCl_3 , (b) spectre ^{13}C couplé, (c-f) agrandissements du spectre ^{13}C couplé.

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

3) Expérience DEPT : « Distorsion Enhancement by Polarization Transfert »

Le découplage des spectres RMN ^{13}C facilite la lecture du spectre en faisant apparaître uniquement des singulets. Cependant, le couplage ^1H - ^{13}C apporte souvent des informations précieuses à la détermination de la structure.

Plusieurs expériences qui permettent de faciliter l'interprétation des spectres ^{13}C se sont développées, la plus utilisée actuellement est la DEPT :

Elle permet de déterminer le nombre de H lié à un carbone. Elle s'effectue avec un angle d'impulsion θ variable :

$\theta = 135^\circ$ les CH_3 et CH pointent vers le haut et les CH_2 pointent vers le bas.

$\theta = 90^\circ$ seuls les CH sont détectés.

Les ^{13}C quaternaires ne sont pas détectés dans le sous spectre DEPT.

La comparaison du spectre RMN ^{13}C découplé principal avec les sous spectres DEPT (90 et 135°) permet d'indexer facilement tous les pics.

Exemple : Spectre de l'ipsénol.

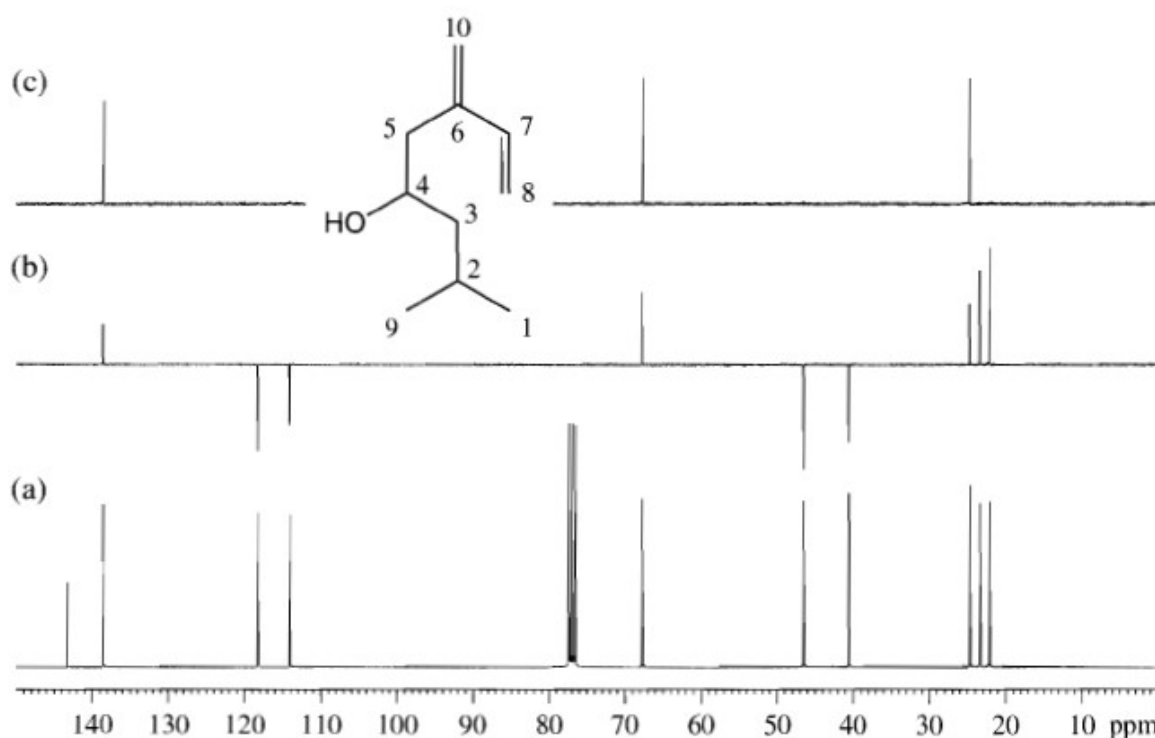


Figure III.9 : (a) Spectre ^{13}C découplé de l'ipsénol dans CDCl_3 à 75,5 MHz, (b) sous spectre DEPT 135° , (c) sous spectre DEPT 90° .

(source : spectrometric identification of organic compounds, Ed De Boeck, R.M. Silverstein)

4) Choix du solvant

En RMN ^1H , on utilise les solvants deutérés et les appareils sont réglés de sorte à bloquer le signal du deutérium.

Un pic relatif au solvant est quand même observé, il est dû à l'impureté de ^1H présente dans le solvant deutéré. Par exemple dans le cas de CDCl_3 , un pic est observé à 7,26 ppm, il est dû à l'impureté CHCl_3 présente dans CDCl_3 .

En RMN ^{13}C , on utilise en général CDCl_3 qui donne un triplet à 77 ppm. Ce triplet est dû au couplage de ^{13}C avec ^2D :

Pour ^2D : $I = 1$ donc $2nI + 1 = 2 \times 1 \times 1 + 1 = 3$ triplet.

La présence d'impureté de ^1H dans le solvant est sans importance dans ce cas vu que le spectre ^{13}C est découplé.

Dans le cas du diméthylsulfoxyde deutéré $\text{O}=\text{S}(\text{CD}_3)_2$:

En RMN ^{13}C : $2nI + 1 = 2 \times 3 \times 1 + 1 = 7$ septuplet qui apparaît à 39,7 ppm.

En RMN ^1H : l'impureté ^1H présente est couplée avec les 2 noyaux de ^2D :

$2nI + 1 = 2 \times 2 \times 1 + 1 = 5$ quintuplet qui apparaît à 2,49 ppm.

III. Appareillage :

Un spectromètre de R.M.N. est constitué d'un électro-aimant à l'origine de B_0 . L'élévation de température nécessite la mise en place d'un circuit de refroidissement de l'aimant. Pour des champs importants (2 tesla et plus), on a recours à des cryoaimants utilisant des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide.

Les appareils de routine actuels utilisent des électro-aimants dont les champs magnétiques valent 1,409 ; 2,115 ; 5,872 et 11,743 correspondant respectivement à 60, 90, 250 et 500 MHz, pour la résonance du proton. On utilise d'ailleurs très souvent cette grandeur, la fréquence, pour caractériser l'appareil. Dans ces appareils à onde continue, la fréquence est fixée par l'émetteur et on fait un balayage en faisant varier très légèrement le champ B_0 à l'aide d'un variateur de champ pour obtenir la résonance.

Mais un besoin de sensibilité et de résolution plus élevées ont conduit à la production d'appareils de fréquence allant de 200 à 500 et même 600 MHz. Pour tous les appareils de fréquence supérieure à 100 MHz, on utilise des cryoaimants.

♦ Le spectromètre est aussi équipé d'un émetteur-récepteur de radiofréquence : il s'agit d'une bobine alimentée par un courant alternatif. Le tube contenant l'échantillon est placé

dans une sonde, qui contient les bobines d'émission et de réception, et sur un support spécial « spinner » qui permet de faire tourner l'échantillon autour de son axe vertical dans le but d'améliorer l'homogénéité du champ.

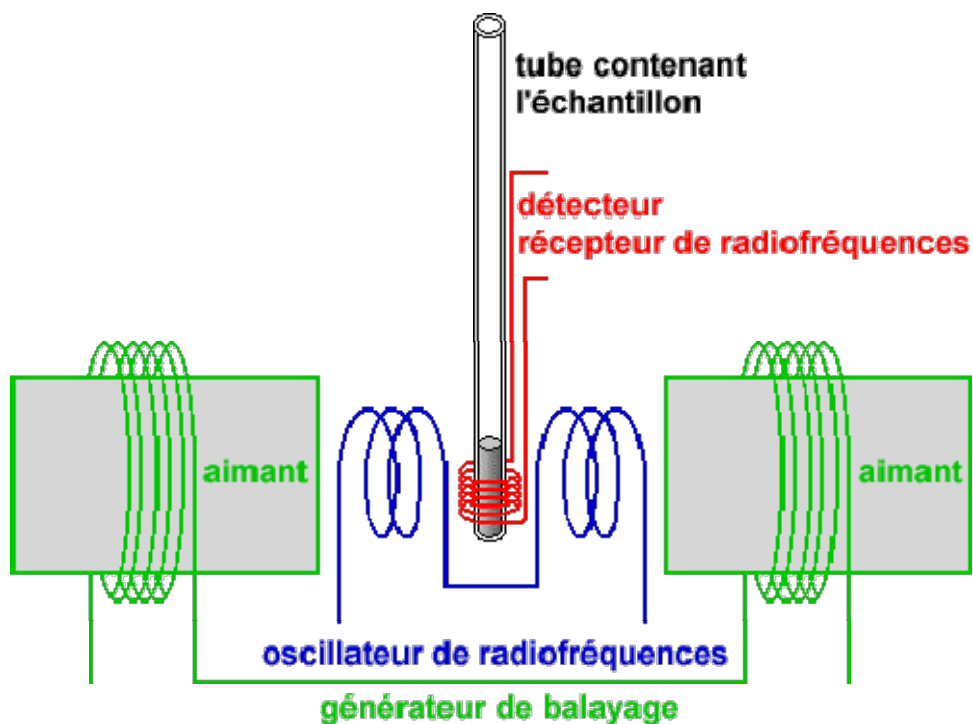


Figure III.10 : Schéma d'un spectromètre RMN.

Série d'exercice N°03**Exercice 01**

A quelles valeurs de $\Delta\nu$ correspondent les déplacements chimiques suivants (TMS = 0) :

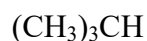
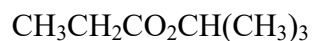
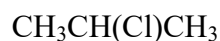
$$\delta = 3,34 \text{ ppm}$$

$$\delta = 2,06 \text{ ppm}$$

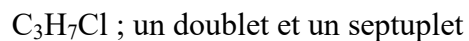
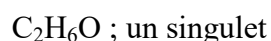
Selon que l'appareil fonctionne à 60 MHz ou 100 MHz.

Exercice 02

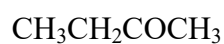
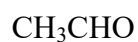
Prévoir la multiplicité (singulet, doublet, triplet...) de chaque type d'hydrogènes, en indiquant les hydrogènes équivalents dans les molécules suivantes :

**Exercice 03**

- 1) Proposez la structure des composés donnant les spectres RMN ^1H suivants :



- 2) Représenter les spectres RMN des molécules suivantes :

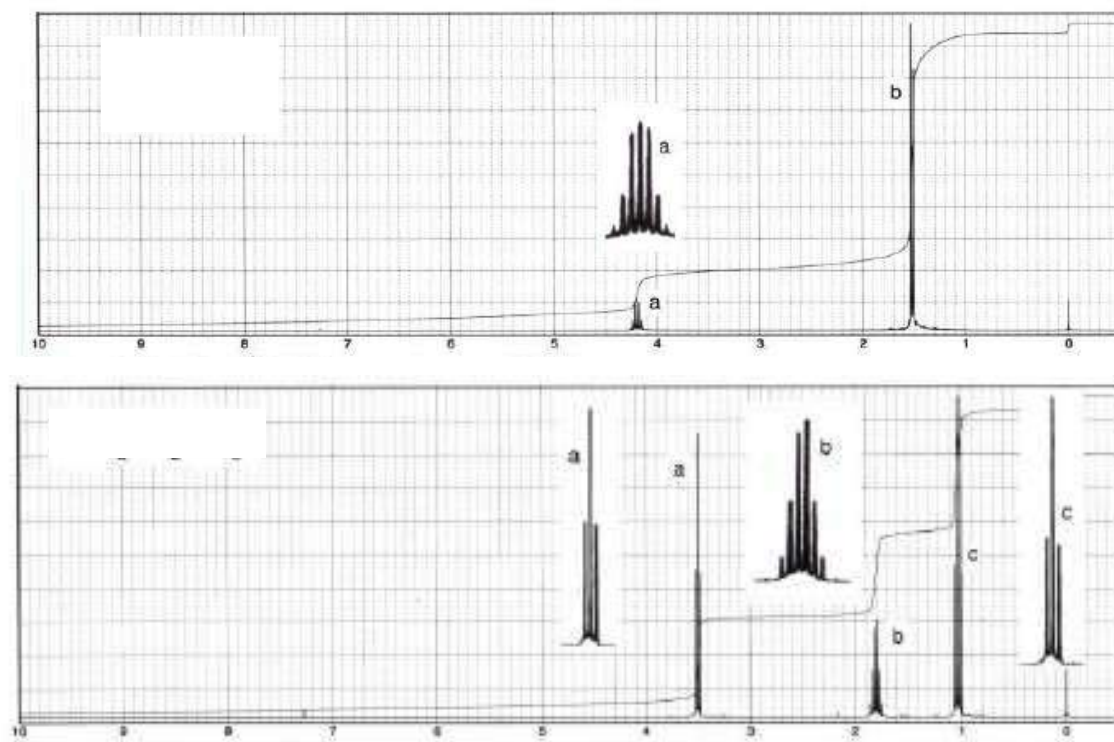


Exercice 04 :

Un dérivé halogéné a pour formule : C_3H_7Cl .

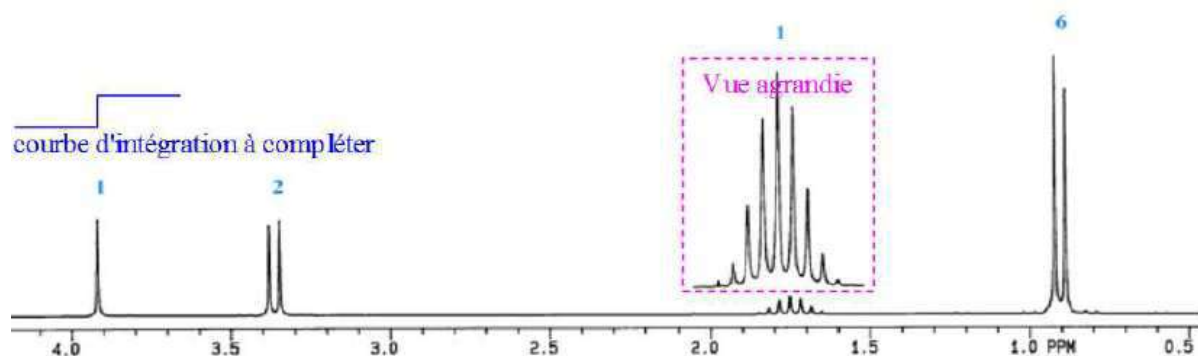
Ecrire les deux isomères possibles pour cette formule brute.

Attribuer à chacun de ces isomères son spectre RMN (voir ci-après).

**Exercice 05**

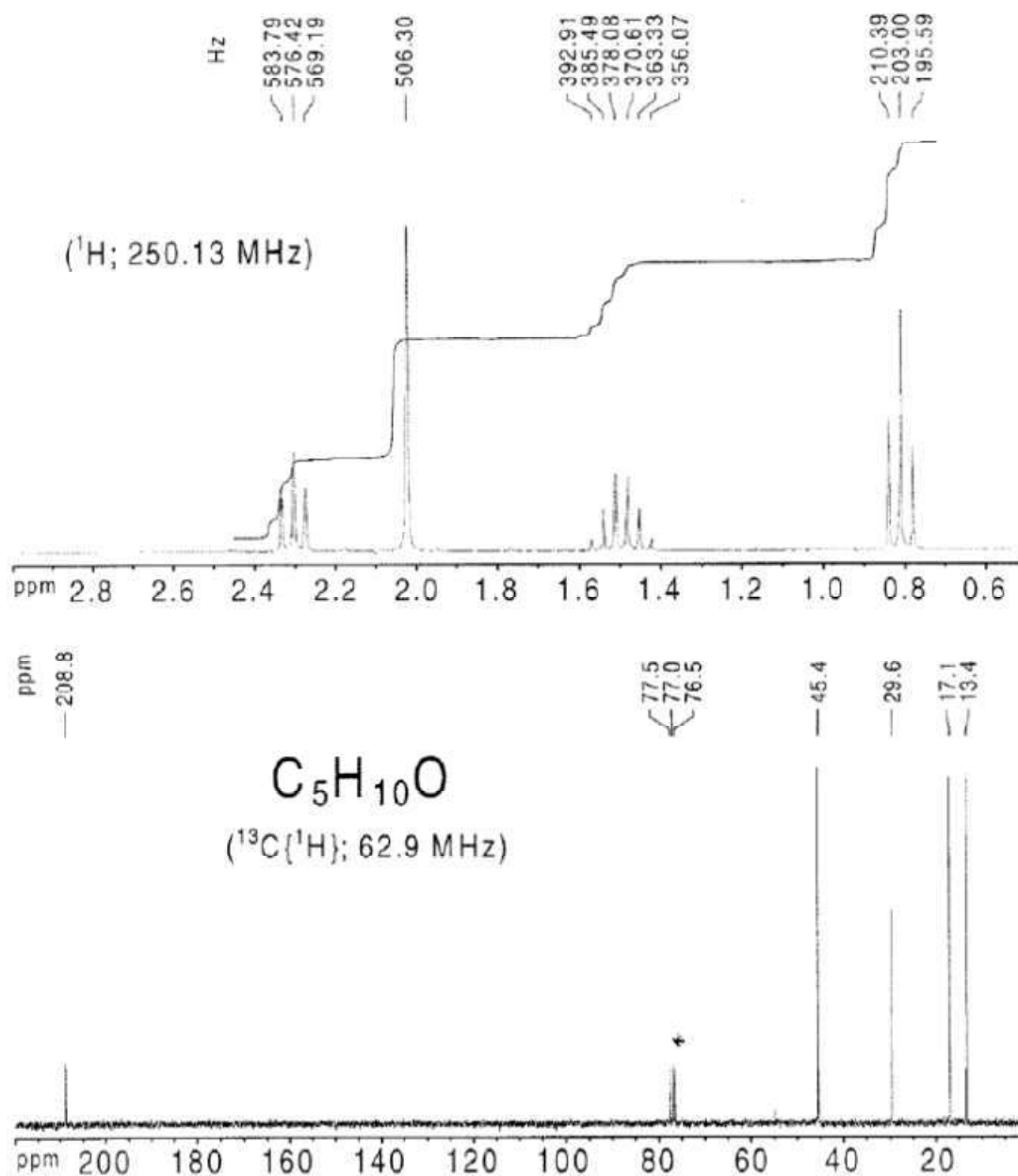
Soit un composé organique A de formule brute $C_4H_{10}O$ dont le spectre RMN est représenté ci-dessous.

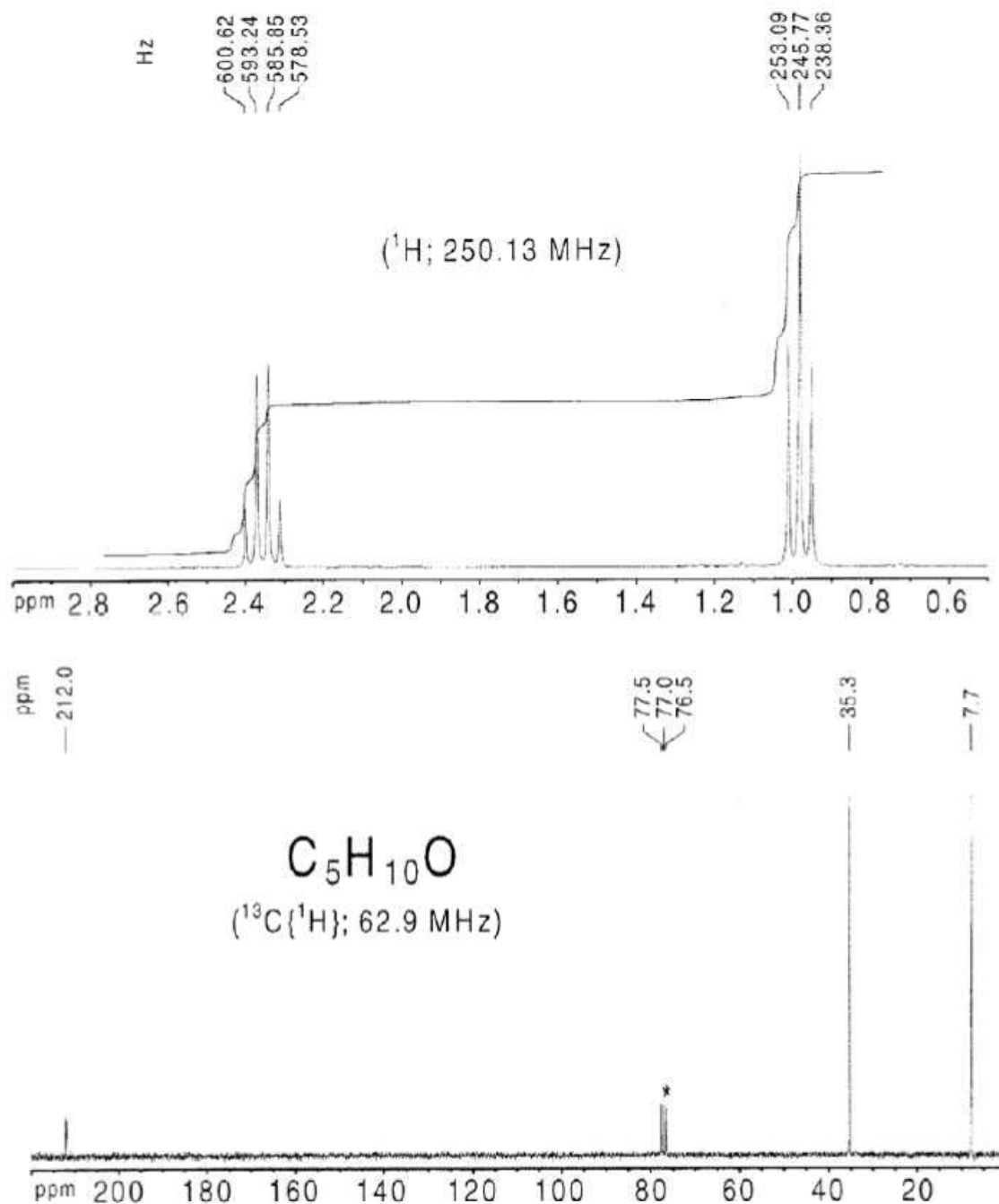
Interpréter le spectre RMN de ce composé et déterminer sa formule développée.



Exercice 06

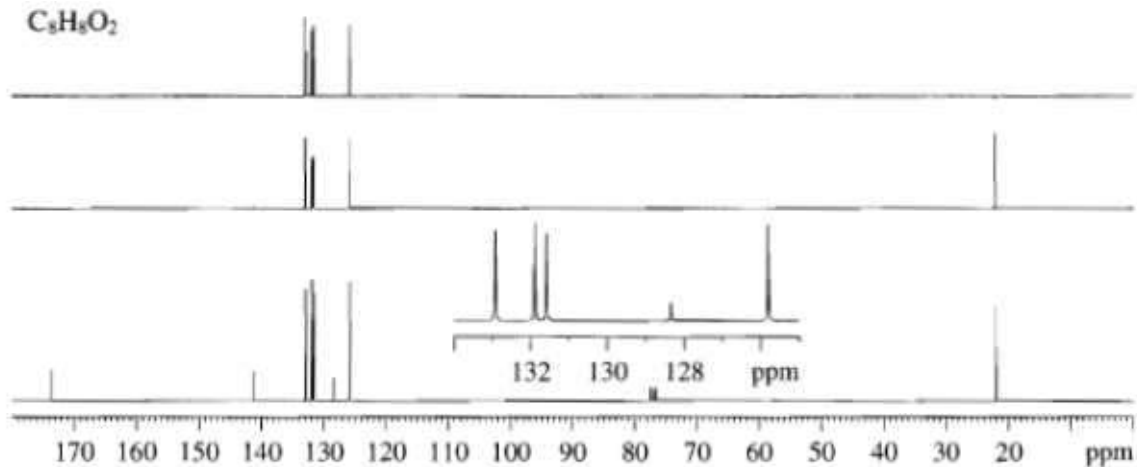
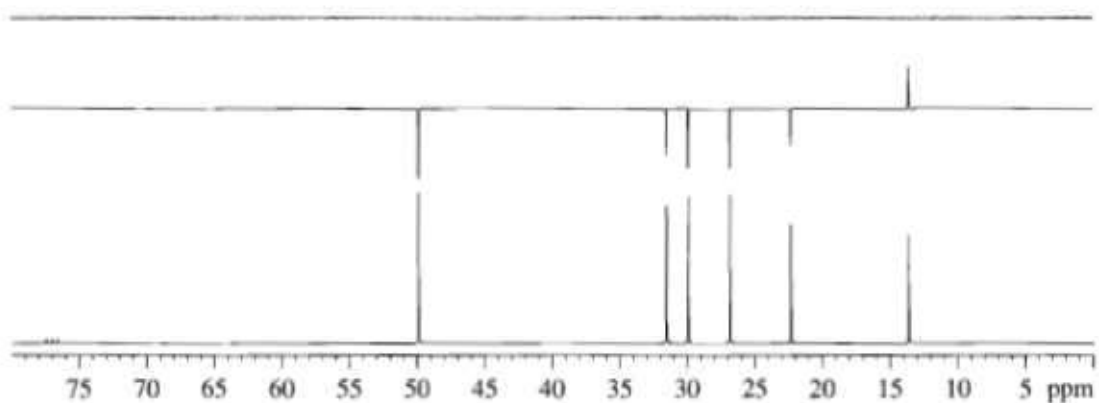
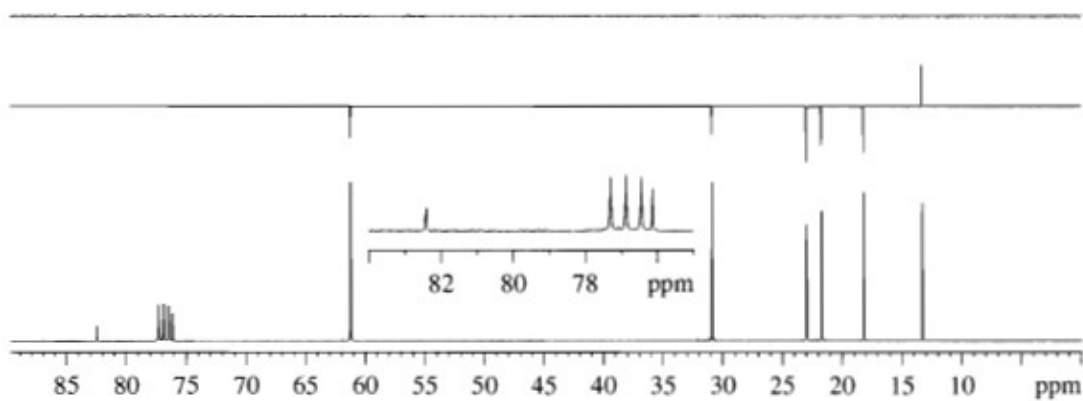
Déterminer les formules développées des deux isomères du $C_5H_{10}O$ dont les spectres RMN 1H et ^{13}C sont représentés ci-dessous :

Isomère 1

Isomère 2

Exercice 7 :

Interpréter les spectres $^{13}\text{C}/\text{DEPT}$ suivants en identifiant les composés organiques et en attribuant toutes les résonances ^{13}C .



Corrigé des exercices**Exercice 1 :**1) $\nu = 60 \text{ MHz}$ $\delta \text{ (ppm)}$ 3,34 2,06 $\Delta\nu \text{ (Hz)}$ 200,4 123,62) $\nu = 100 \text{ MHz}$ $\delta \text{ (ppm)}$ 3,34 2,06 $\Delta\nu \text{ (Hz)}$ 334 206**Exercice 2 :**

Ecrire les formules développées de chaque composé, ensuite il faut déterminer les hydrogènes équivalents, la multiplicité et l'intégration, en se basant sur les définitions vues en cours.

Exercice 3 :

1) Les formules :

 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: correspond à l'éther méthylique. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$: correspond à l'acétate de méthyle. $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$: correspond au 2-chloropropane.

2) Les spectres :

 CH_3CHO : un doublet correspondant au CH_3 et un quadruplet correspondant au CH. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$: un triplet du au CH_3 , un singulet du au CH_3 voisin de CO et un quadruplet du au CH_2 .**Exercice 4 :**

Les deux isomères sont : 1-chloropropane et 2-chloropropane.

Spectre 1 : 2-chloropropane

Spectre 2 : 1-chloropropane.

Exercice 5 :

Le composé est 2-méthylpropan-1-ol.

Exercice 6 :

L'isomère 1 : pentan-2-one

L'isomère 2 : pentan-3-one.

Exercice 7 :

$C_8H_8O_2$: acide ortho toluïque.

$C_{12}H_{27}N$: N-hexylhexane 1-amine.