

PARTIE 3 : ANALYSE SPECTRALE

Séquence 2 : Spectroscopies

Séance 3 : Spectroscopie RMN

I. Spectroscopie RMN du proton (*spectroscopie de résonance, ce n'est pas une spectroscopie d'absorption*)

1. Principe

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui permet d'identifier les atomes d'hydrogène d'une molécule ainsi que la nature et le nombre d'atomes de leur environnement proche.

On place un échantillon de matière dans un champ magnétique \vec{B}_0 .

On envoie une OEM qui fait entrer en résonance le proton qui vibre à une fréquence f . En retournant à son état initial le proton émet une OEM de fréquence f qui est enregistrée puis traitée afin d'obtenir le spectre RMN.

La RMN permet ainsi de distinguer dans la molécule d'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ les protons du groupe CH_3 ceux du groupe CH_2 et celui du groupe OH .

Remarque :

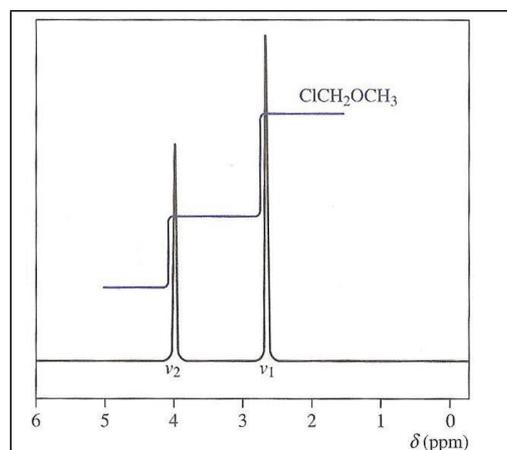
La RMN du proton H est la plus utilisée mais la RMN du carbone 13 est aussi très pratiquée.

2. Allure générale d'un spectre

Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, constitués d'un ou plusieurs pics fins. Chaque signal correspond à un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène. L'environnement de l'atome ou du groupe d'atome influe sur :

- **la position du signal**, repérée en abscisse par une valeur appelée le **déplacement chimique δ**
- sa **multiplicité** (nombre de pics le composant)

Une **courbe d'intégration** se superpose au spectre. Elle est constituée de paliers successifs.



3. Déplacement chimique

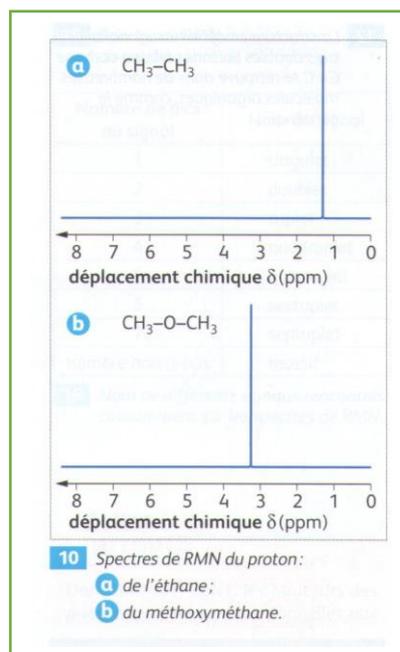
Le déplacement chimique δ d'un atome d'hydrogène dépend des atomes présents dans son environnement. Il dépend de la fréquence de résonance de l'atome d'hydrogène il s'exprime en **ppm** (partie par million).

a) Influence de l'environnement

Les électrons proches du proton, provenant des liaisons covalentes ou des atomes voisins, sont en mouvement et diminuent l'effet du champ créé \vec{B}_0 créé par le spectromètre : c'est **l'effet d'écran ou blindage**.

Par exemple, plus un proton est proche d'un atome électronégatif, les électrons entourant le proton sont déplacés vers cet atome et la densité électronique autour du proton est faible : l'effet d'écran est donc plus faible (le champ magnétique ressenti est plus important). On dit que le proton est **déblindé** et son déplacement chimique est d'autant plus grand.

cf. table des déplacements chimiques p 595



b) Protons équivalents

Dans une molécule, les **protons sont équivalents** s'ils ont le même environnement chimique, ils auront donc **le même déplacement chimique** et sont représentés par le même signal sur le spectre.

Le nombre de signaux dans un spectre RMN est égal au nombre de groupe de protons équivalents dans la molécule étudiée.

Dans le cas de molécules simples, des protons sont dits équivalents si :

- ils sont portés par un même atome de carbone tétraédrique (cas de CH_2 ou CH_3)
- la molécule présente une symétrie, les protons qui se correspondent sont équivalents.

Remarque :

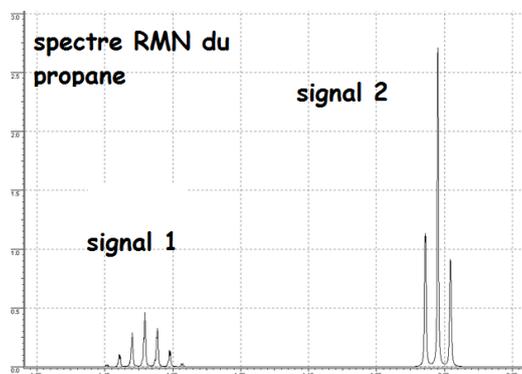
Des protons portés par des atomes différents peuvent être équivalents.

Exemples :

- Dans la molécule de propane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ sont équivalents :

- les 3 atomes d'hydrogène du premier carbone car ils sont liés au même atome de carbone
- les 2 atomes du second
- les 3 atomes du troisième
- de plus il y a une symétrie par rapport au carbone 2 par conséquent les 3 protons du premier carbone sont équivalents aux trois protons du carbone 3.

Le spectre RMN sera constitué de 2 signaux.



- ii) Dans la molécule de méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ il y a une symétrie tous les atomes d'hydrogène sont équivalents. Le spectre RMN ne sera constitué que d'un seul signal.
- iii) Dans la molécule de pentan-3-one $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$, il y a une symétrie. Les 6 protons liés aux carbones situés aux extrémités sont équivalents. Les 4 protons liés aux carbones situés de part et d'autre de la liaison carbonyle sont équivalents. Le spectre RMN sera constitué de deux signaux.

c) Intégration du signal

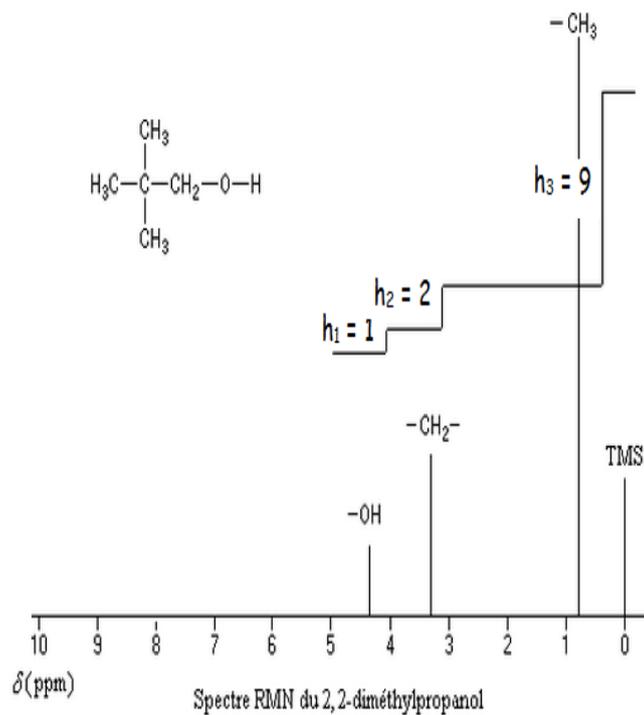
L'intensité des pics est déterminée grâce à une courbe appelée **courbe d'intégration**, tracée au-dessus du spectre RMN.

La hauteur séparant deux paliers successifs est proportionnelle aux nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.

Exemple :

2,2-diméthylpropanol.

Dans le groupement OH il y a un proton $h_1 = 1$; dans le groupement CH_2 il y a 2 protons équivalents qui résonnent donc $h_2 = 2.h_1 = 2$; dans le groupement $\text{C}(\text{CH}_3)$ il y a 9 protons équivalents qui résonnent donc $h_3 = 9.h_1 = 9$

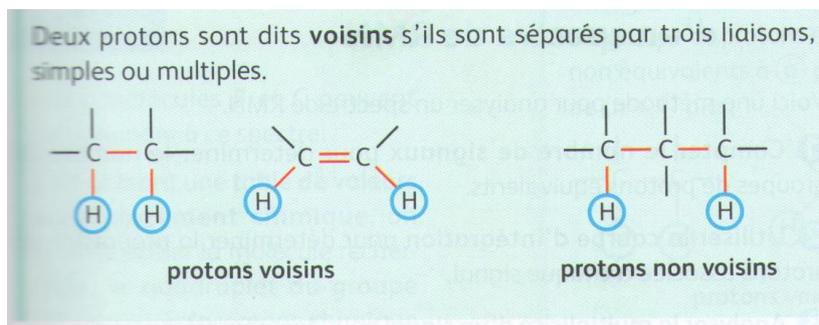


d) Multiplicité des signaux

Le signal n'est pas toujours un pic fin et unique, il peut comporter plusieurs pics et est alors appelé **multiplets**.

Les protons portés par un atome de carbone interagissent avec les protons portés par les atomes de carbone voisins : on dit qu'il y a un **couplage** entre les protons

Deux signaux sont dits voisins, s'ils sont séparés par trois liaisons simples ou doubles.



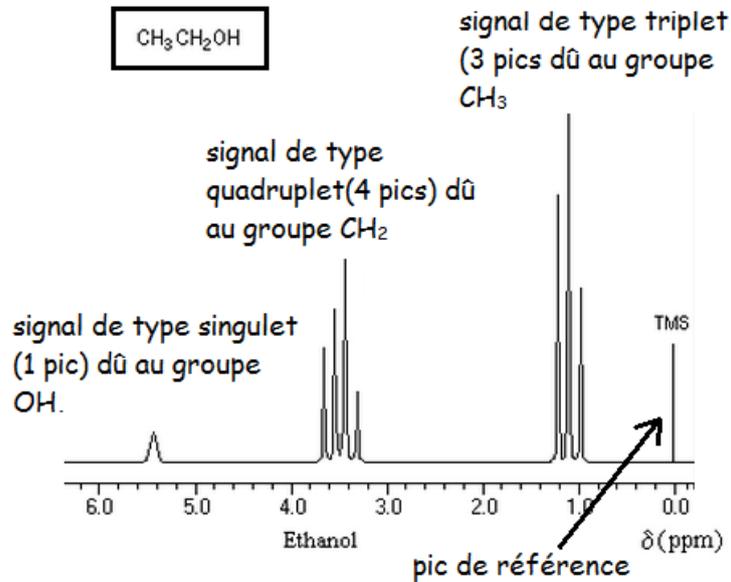
Règle des (n+1) – uplets :

Un groupe de protons équivalents H_a ayant pour voisins n protons H_b non équivalents à H_a , présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet de $(n+1)$ pics.

Remarque :

Les protons non liés à des atomes de carbone ne donnent qu'un seul pic (1 singulet). Ils ne peuvent se coupler à d'autres atomes d'hydrogène. Il s'agit des protons des groupes hydroxyle -OH, carboxyle -COOH, amine -NH₂ ou NH

Exemple : spectre de l'éthanol CH₃-CH₂-OH



- l'hydrogène lié à l'atome d'oxygène forme 1 seul pic c'est un **singulet**. *En effet il n'est pas lié à un atome de carbone.*
- les protons du groupe CH₃ sont équivalents (porté par le même atome de carbone). Ils ont n = 2 protons équivalents voisins, ils donnent un signal constitué de n+1 = 3 pics appelé **triplet**.
- les protons du groupe CH₂ sont équivalents. Ils ont n = 3 protons équivalents voisins, ils donnent un signal constitué de n+1 = 4 pics appelé **quadruplet**.

e) Méthode d'analyse d'un spectre de RMN

Il est possible de déterminer la formule développée d'une molécule, connaissant sa formule brute. Il faut pour cela exploiter : les valeurs des déplacements chimiques, la multiplicité des différents signaux et la courbe d'intégration.