

Term S - Chap 04 - Résonance Magnétique Nucléaire du proton

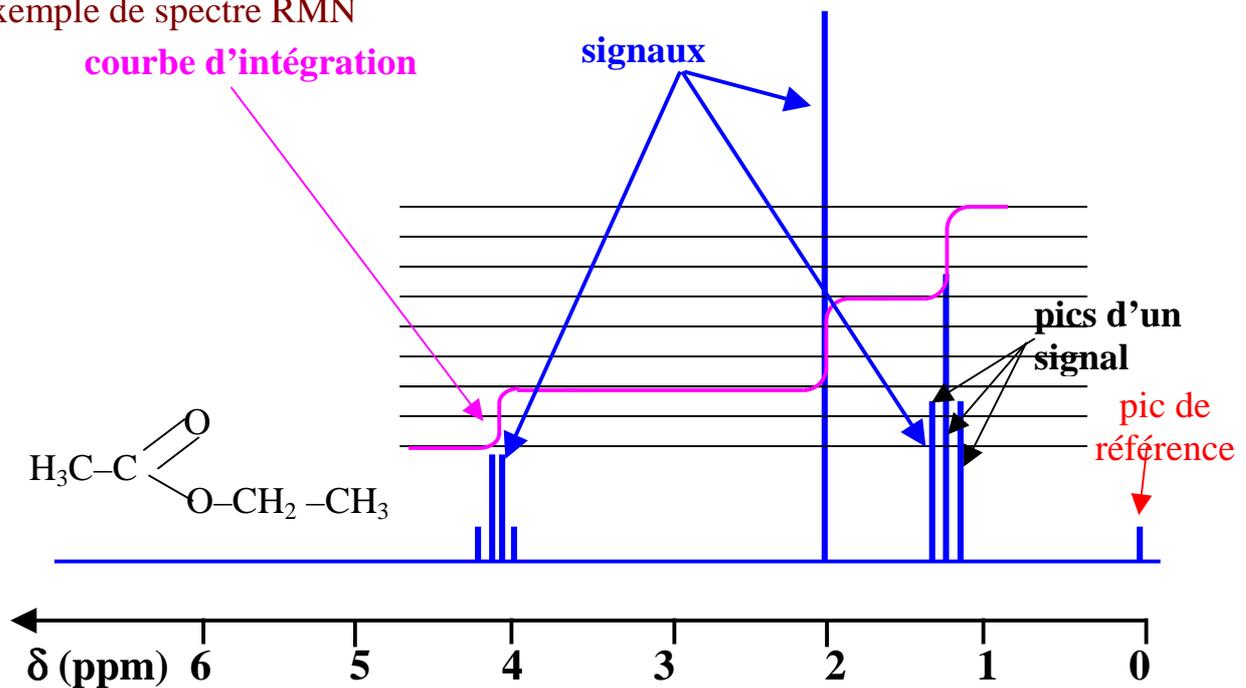
I) Principe de la RMN du proton

Un noyau d'atome d'hydrogène (appelé proton) peut absorber un quantum d'énergie lorsqu'il est placé dans un champ magnétique variable et soumis à des ondes électromagnétiques de hautes fréquences (quelques dizaines ou centaines de MHz). (autres RMN avec ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P)

La fréquence associée à ce quantum est appelée fréquence de résonance et le phénomène qualifié de résonance magnétique nucléaire (RMN).

Comme la fréquence de résonance dépend du champ magnétique créé par le spectromètre, les chimistes travaillent plutôt en utilisant une autre grandeur, liée à cette fréquence de résonance, mais indépendante du champ magnétique (et donc de l'appareil utilisé) : le déplacement chimique δ .

II) Un exemple de spectre RMN



Pour une molécule donnée, on observe différents signaux, correspondant à un certain déplacement chimique et une courbe d'intégration.

Les différentes informations du spectre RMN va nous permettre d'avoir des informations précieuses sur la structure de la molécule. Seul, il ne permet pas d'identifier un composé.

III) Exploitation d'un spectre

1) Le déplacement chimique δ

* Pour indiquer le déplacement chimique des protons, on choisit une substance de référence, le tétraméthylsilane (TMS) ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$), que l'on ajoute à l'échantillon à analyser et dont le déplacement chimique vaut zéro. (Les protons du TMS ont un blindage très fort)

$\delta = (f - f_{\text{TMS}}) / f_{\text{travail}}$ (f : fréquence de résonance du noyau sondé) δ varie de 0 à 15 ppm

Les électrons autour d'un noyau circulent dans le champ magnétique et créent un deuxième champ magnétique. Ce champ induit s'oppose au champ appliqué comme le stipule la loi de Lenz et le noyau est alors « blindé ». Les variations du déplacement chimique peuvent s'expliquer avec les degrés de blindage ou de déblindage. Par exemple un hydrogène à proximité d'un atome déficient en électrons sera déblindé (champs faibles, déplacement chimique grand).

* Ce déplacement chimique étant faible, on a coutume de l'indiquer en ppm (partie par million, c'est à dire 1 pour 1 000 000 ou $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$, sans unité)

2) Protons équivalents :

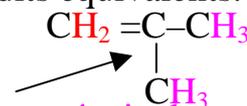
* Des atomes d'hydrogène ayant le même environnement chimique sont dits équivalents.

Ils ont alors le même déplacement chimique et forment un même signal.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ 3 protons équivalents et 2 protons équivalents (2 sig)

$\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 6 protons équivalents (1 sig) ; 2 protons équivalents et 6 protons équivalents (2 sig)

$\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ 4 protons éq. (1 sig) ; $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$ 2 protons éq. et 2 protons éq. (2 sig)



* L'environnement électronique de chaque proton absorbe plus ou moins le champ magnétique créé par le spectromètre ; il en résulte une fréquence de résonance et un déplacement chimique propre à chaque groupe de protons équivalents.

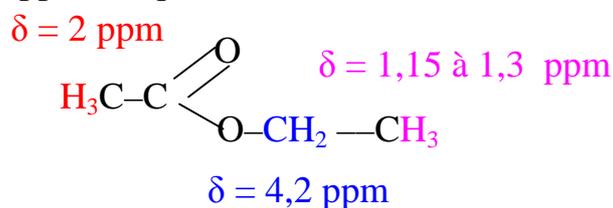
* Les protons ayant une forte densité électronique sont protégés du champ magnétique : c'est l'effet d'écran ou blindage. Ils perçoivent moins le champ magnétique.

Un proton blindé (riche en électrons) aura alors un déplacement chimique faible, proche du TMS de référence.

* En revanche, un proton lié à un atome électronégatif est déblindé, il a une densité électronique faible et un déplacement chimique plus élevé.

Les halogénures de méthyle ($\text{CH}_3\text{-X}$), le déplacement chimique des protons du méthyle augmente dans cet ordre: I , Br , Cl , F de 2,16 ppm à 4,26 ppm, ce qui reflète cette tendance

* En consultant la table des déplacements chimiques, on obtient pour l'exemple précédent:



3) Multiplicité du signal

* Sur le spectre pris en exemple, on distingue des signaux d'allure différente : un singulet, un triplet et un quadruplet.

* Cette démultiplication du signal est due aux interactions entre protons voisins non équivalents. Des protons voisins sont séparés de 3 liaisons. $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$. $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ non voisins

* Ainsi, un groupe de protons « a » ayant pour voisins n protons « b » non équivalents présente un signal sous forme d'un multiplet de (n+1) pics.

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-I}$ Le groupe méthyle CH_3- avec 2 protons voisins forme un triplet.

Le groupe méthylène $-\text{CH}_2-$ avec 3 protons voisins forme un quadruplet.

* Des protons équivalents ne se couplent pas. $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ un seul pic pour 6 protons équiv.

* Les protons des groupes hydroxyle $-\text{OH}$, carboxyle $-\text{CO}_2\text{H}$ et amine $-\text{NH}_2$ ou $-\text{NH}-$ ne peuvent pas se coupler avec d'autres protons : ils donnent des singulets.

* Dans l'exemple précédent, les 3 protons du groupe méthyle ($\delta = 1,15$ à $1,3$ ppm) ont pour voisins 2 protons : leur signal est donc un triplet. Ces deux protons équivalents sont couplés à 3 protons voisins, leur signal est alors un quadruplet.

* Les 3 protons du groupe méthyle ($\delta = 2$ ppm) ne sont pas couplés; leur signal est un singulet.

4) Courbe d'intégration

* L'aire située sous chaque pic (ou massif) est proportionnelle au nombre de protons entrant en résonance. Le spectromètre calcule cette surface et la retranscrit en une grandeur plus facile à exploiter : la courbe d'intégration.

* La hauteur du saut observé au niveau de chaque massif est proportionnelle au nombre de protons équivalents.

* Sur le spectre pris en exemple, on remarque un saut de 0,8 cm et deux de 1,2 cm correspondant respectivement à 2 et 3 protons.

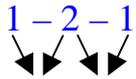
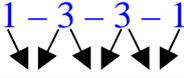
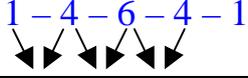
5) Méthode d'analyse d'un spectre RMN

- * Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.
- * Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associée à chaque signal.
- * Analyser la multiplicité d'un signal pour dénombrer les protons équivalents voisins des protons du signal.
- * Utiliser une table de valeurs de déplacement chimique pour identifier une formule supposée.

site pour des spectres http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations

5) L'intensité relative des pics d'un multiplet : (facultatif)

Nombre de protons voisins n	Nombre de pics : n + 1	Nom du multiplet	Intensité relative des pics
0	$0 + 1 = 1$	singulet	1
1	$1 + 1 = 2$	doublet	1 – 1 
2	$2 + 1 = 3$	triplet	1 – 2 – 1 
3	$3 + 1 = 4$	quadruplet	1 – 3 – 3 – 1 
4	$4 + 1 = 5$	quintuplet	1 – 4 – 6 – 4 – 1 
5	$5 + 1 = 6$	sextuplet	1 – 5 – 10 – 10 – 5 – 1