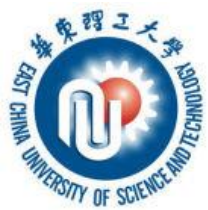


Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)

20-09-2023

Lecture 3

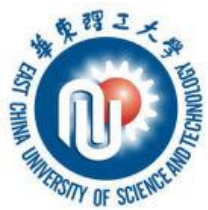


Liaisons hydrogène : protons acides et protons échangeables. Rôle des solvants

Les protons susceptibles d'être engagés dans des phénomènes de liaisons hydrogène ont un déplacement chimique très variable

Plus il y a de liaisons hydrogène, plus l'effet de déblindage est important: la **densité électronique diminue** (augmentation de la longueur de liaison **O-H**) et le **déplacement chimique augmente**.

Cette augmentation est fonction **de la concentration et de la température**, dont dépend la probabilité de former les liaisons hydrogène.

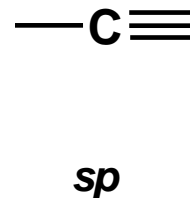
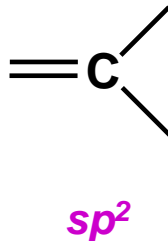
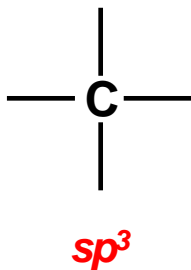


Liaisons hydrogène : protons acides et protons échangeables. Rôle des solvants

Les solvants utilisés en RMN sont le plus souvent deutérés (CDCl_3 , CD_3OD , $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, etc.).

Pour des raisons de coûts, la pureté isotopique de ces solvants est voisine de 99%, il est donc possible de voir apparaître sur le spectre un signal correspondant au solvant non deutéré (ex : CHCl_3 à environ 7,3 ppm).

Hybridation



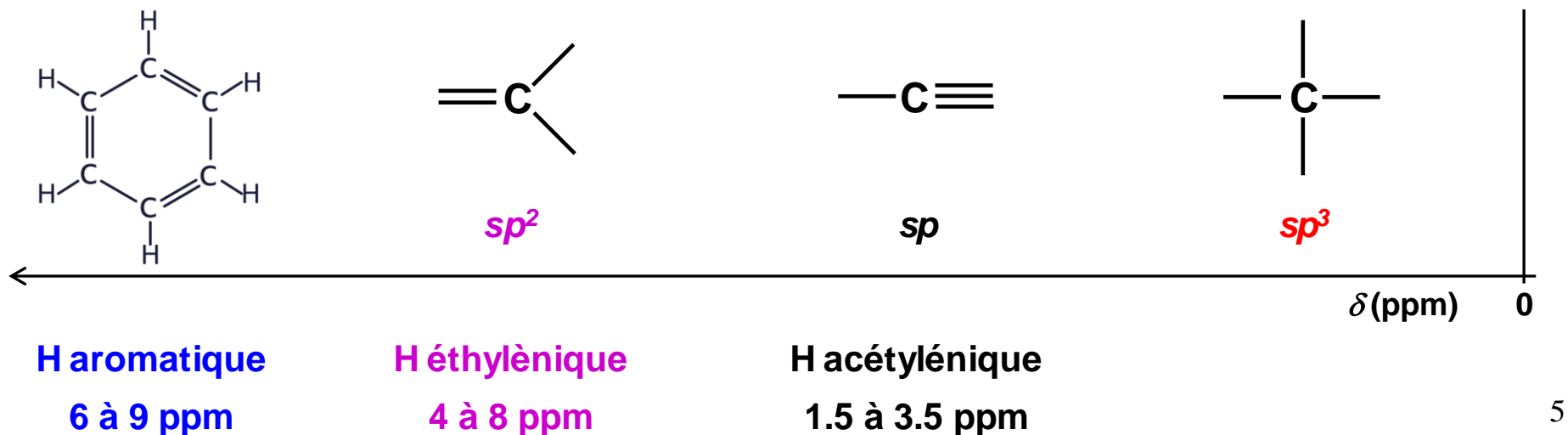
Les différences d'hybridation de l'atome auquel est rattaché l'atome d'hydrogène peuvent jouer une influence sur le déplacement chimique.

Hybridation

Dans le cas d'une hybridation sp^2 , les électrons sont maintenus plus près du carbone et donc on aura une plus faible densité électronique autour du noyau d'hydrogène.

Par conséquent on observera un effet de déblindage par rapport à une hybridation sp^3 .

Dans le cas d'une hybridation sp , l'effet de déblindage est masqué par les effets d'anisotropie.

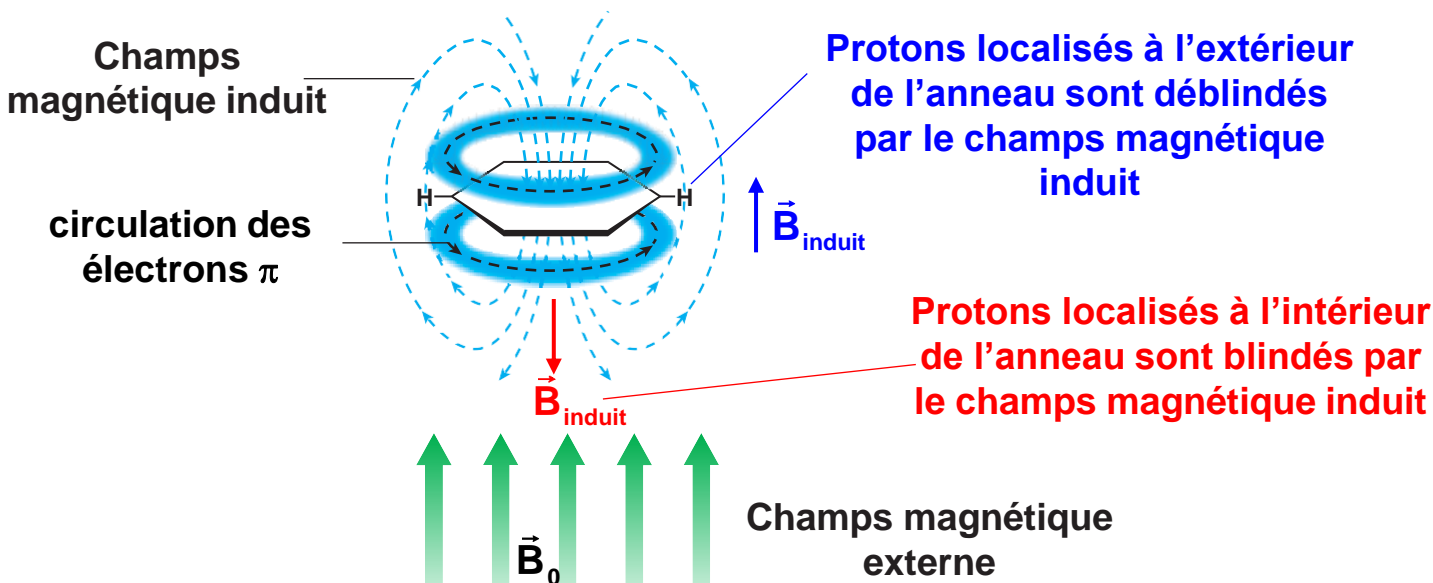


Effets d'anisotropie

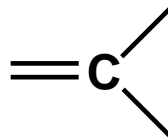
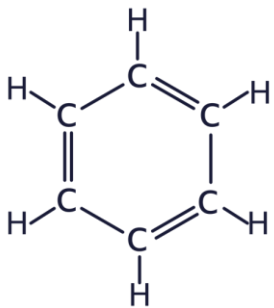
A l'intérieur du cycle, le champ induit est de sens opposé à \vec{B}_0 , mais les protons se trouvent dans la zone où \vec{B}_0 et \vec{B}_{induit} sont de même sens.

Si \vec{B}_{induit} est de sens opposé à \vec{B}_0 , il est **diamagnétique**. La valeur du champ \vec{B}_{global} diminue et on a un **effet de blindage**.

Si \vec{B}_{induit} est de même sens que \vec{B}_0 , il est **paramagnétique**. La valeur du champ \vec{B}_{global} augmente et on a un **effet de déblindage**.



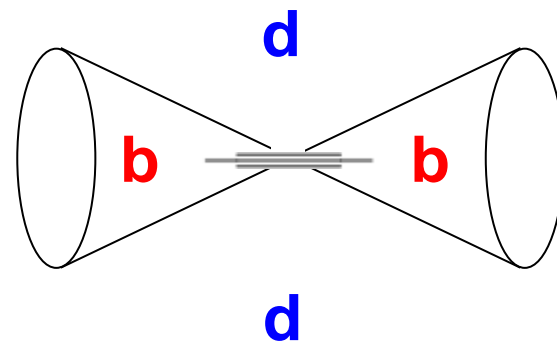
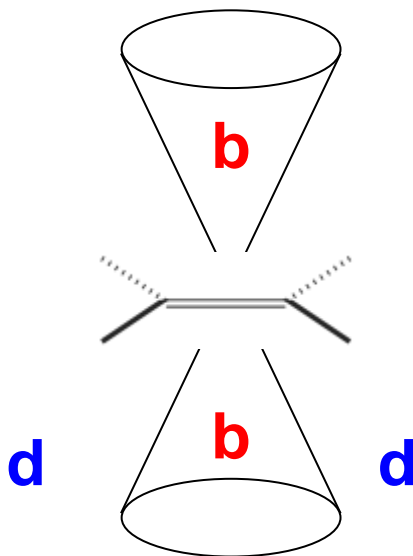
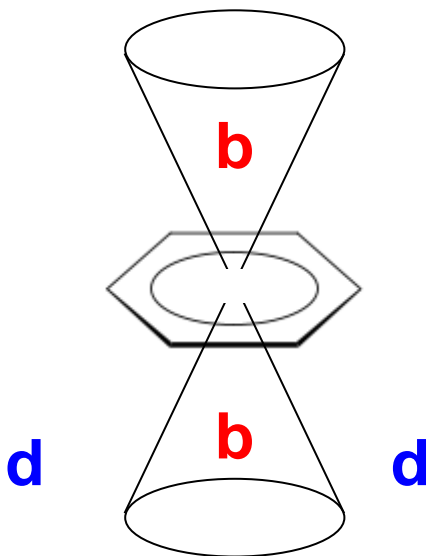
Effets d'anisotropie



sp^2



sp

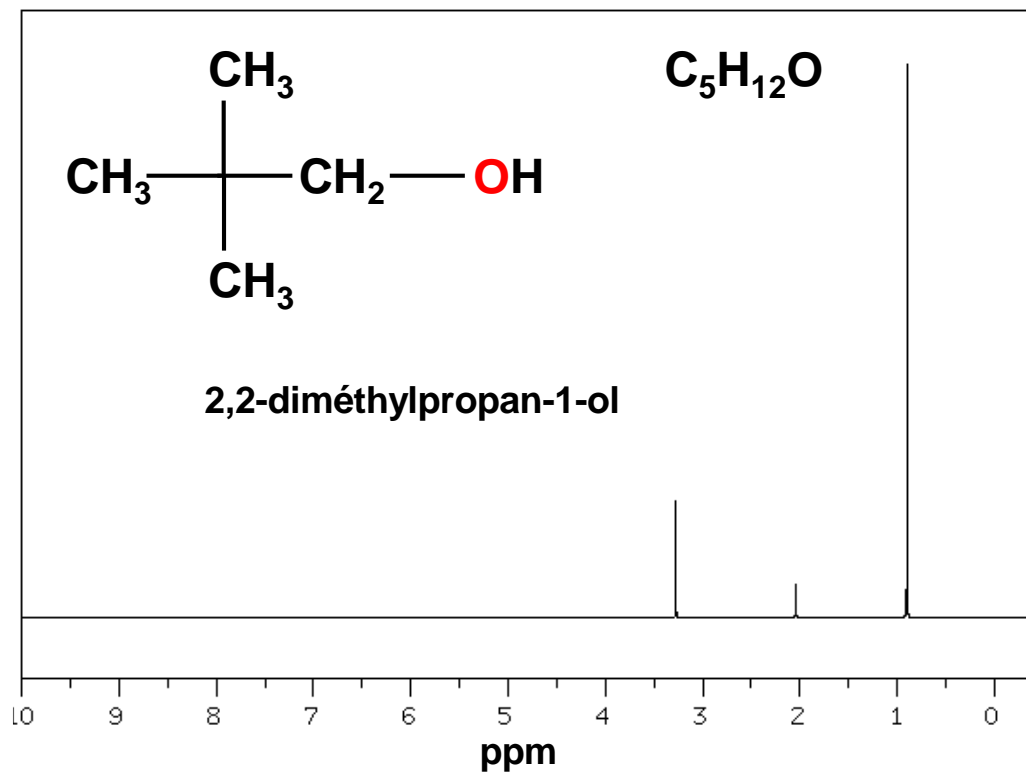


b : blindage

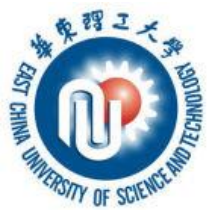
d : déblindage

III.1 Déplacement chimique

III.1.4 Équivalence chimique



12 protons mais seulement 3 pics



III.1 Déplacement chimique

III.1.4 Équivalence chimique

Comment établir l'équivalence chimique des noyaux ?

L'examen de la symétrie d'une molécule aide à établir l'équivalence chimique.

Pour établir l'équivalence chimique, il nous faut reconnaître la symétrie d'une molécule et de ses groupes substituants. **La présence d'un plan-miroir est une forme de symétrie.**

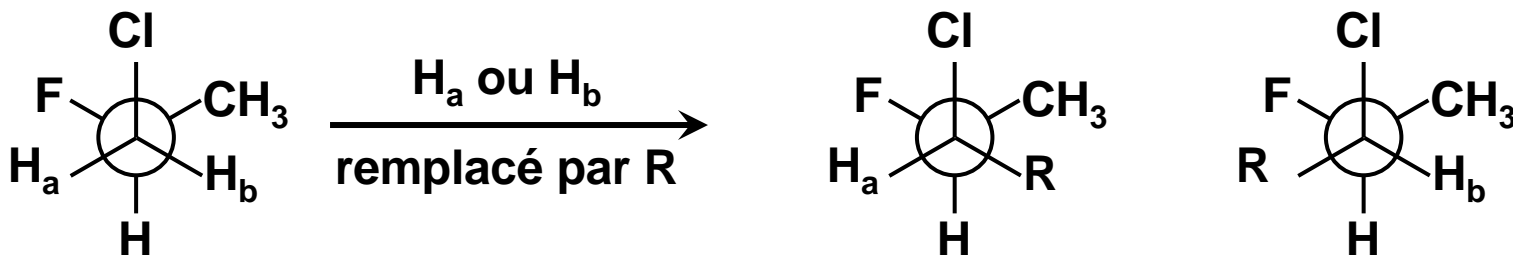
Un autre élément de symétrie est **l'équivalence rotationnelle** : des protons liés à un même carbone avec libre rotation auront le même déplacement chimique.

III.1 Déplacement chimique

III.1.4 Équivalence chimique

Cas particulier de non équivalence : protons **diastéréotopiques**

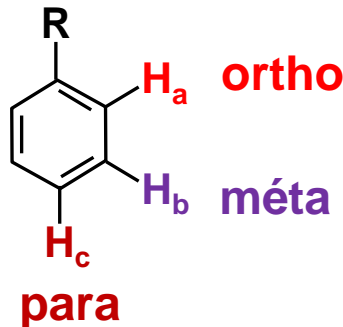
Exemple d'un méthylène en α d'un carbone asymétrique



Il n'y a pas de plan de symétrie permettant de justifier l'équivalence des protons pour tous les rotamères de la molécule.

III.1 Déplacement chimique

III.1.5 Composés aromatiques



De manière générale, les protons d'un cycle aromatique conduisent à des signaux de déplacement chimique proche de 7 ppm, principalement du fait de l'existence **d'un effet anisotropique important**.

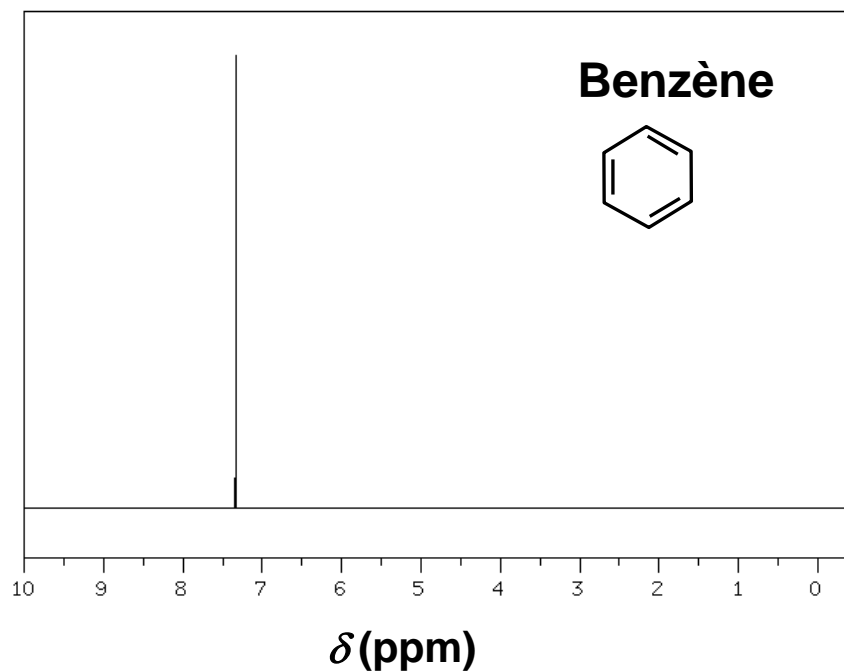
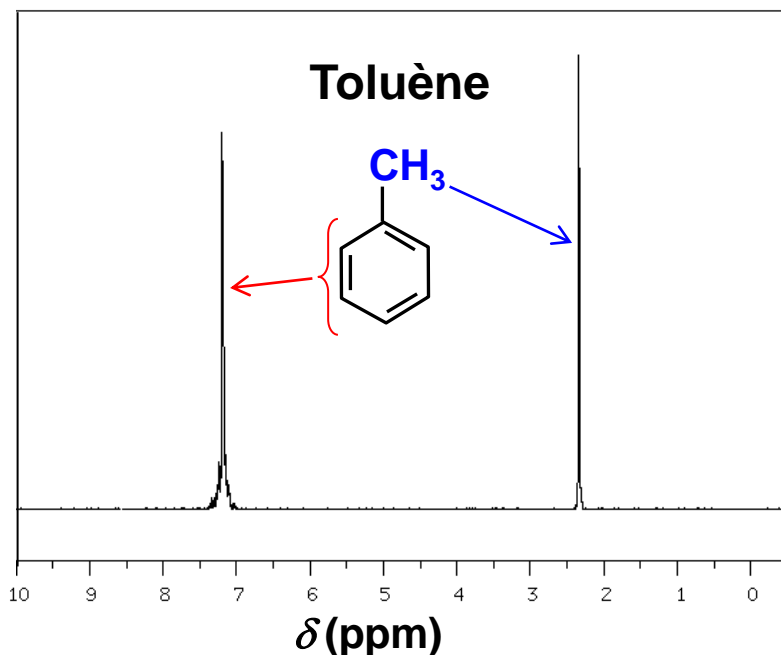
Toutefois les substituants présents sur les cycles aromatiques sont susceptibles de modifier cette valeur.

III.1 Déplacement chimique

III.1.5 Composés aromatiques

Cycles monosubstitués

Cas d'un substituant de type **alkyl** (ni attracteur d'électrons fort, ni donneur d'électrons fort).

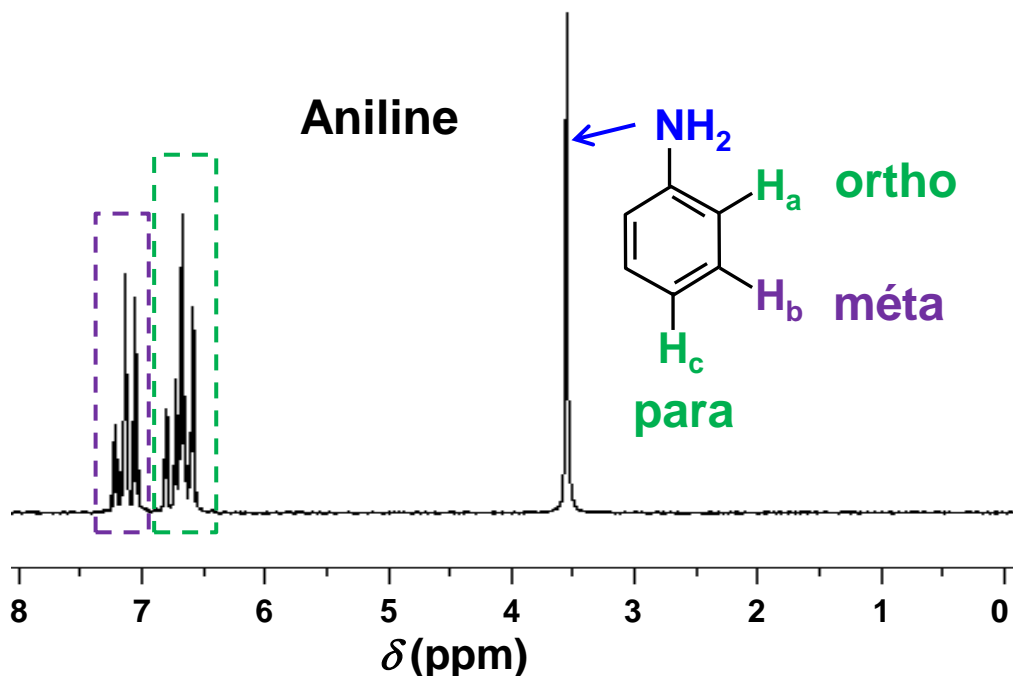


Les **différences de déplacement chimique** engendrées par le substituant **sont faibles** et donc masquées par le courant de cycle.

III.1 Déplacement chimique

III.1.5 Composés aromatiques

Cycles monosubstitués (**substituant électro-donneur** : - OCH_3 , - NH_2).



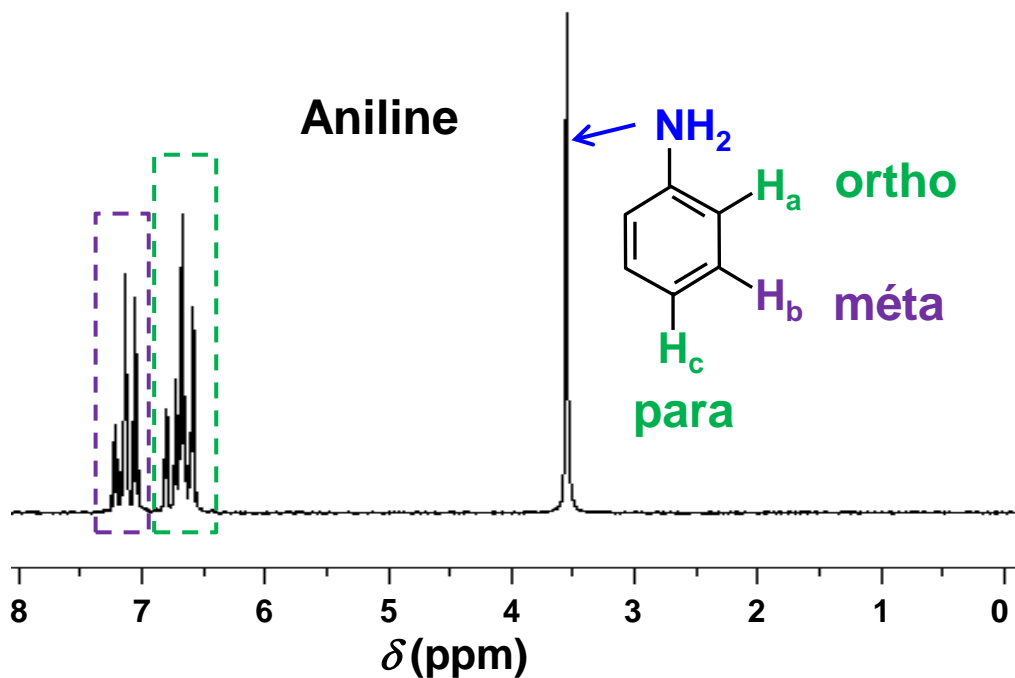
Blindage des protons en ortho et en para :

- un signal pour les deux protons en méta (vers 7,3 ppm).
- un signal pour les protons en para et en ortho (vers 6,8 ppm).

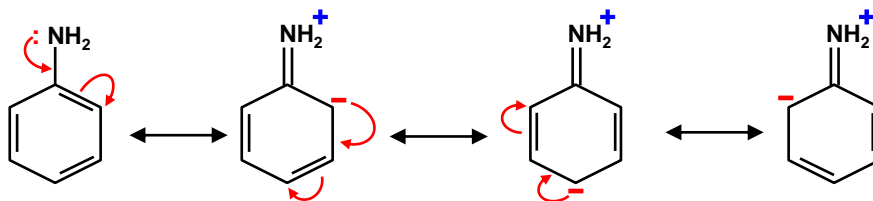
III.1 Déplacement chimique

III.1.5 Composés aromatiques

Cycles monosubstitués (**substituant électro-donneur : - OCH₃, - NH₂**).



Effet de
résonnance

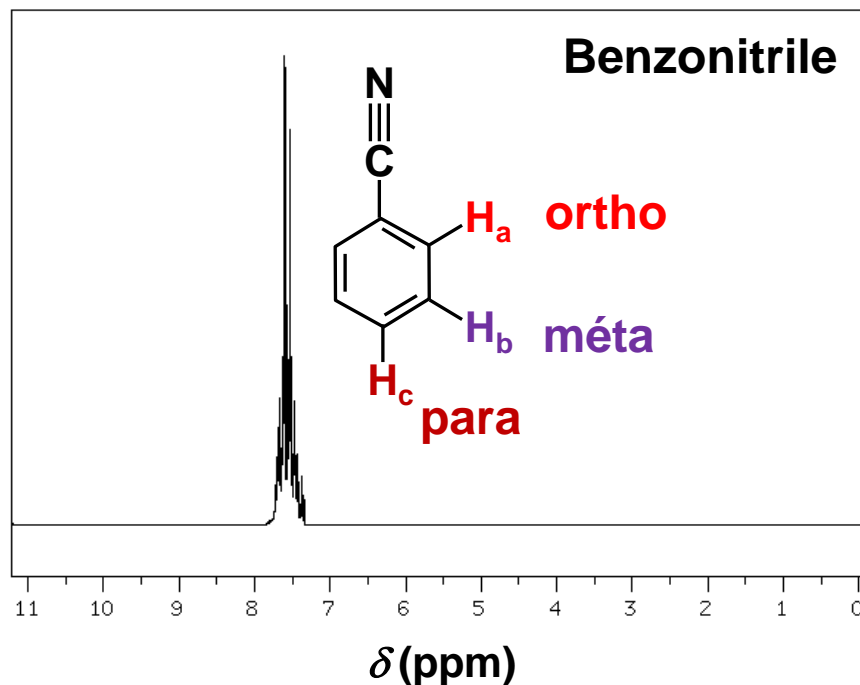


Blindage des protons en ortho et en para.

III.1 Déplacement chimique

III.1.5 Composés aromatiques

Cycles monosubstitués (substituant électro-attracteurs ($-\text{NO}_2$, $-\text{CO-R}$, $-\text{CN}$)).



Déblindage

- de la position **ortho** (effet stéréo-électronique + effet d'anisotropie)
- de la position **para** (beaucoup moins fort : effet stéréo-électronique seulement).

III.2 Intégration

Une autre information importante est apportée par le spectre RMN ^1H :
il s'agit **du nombre de protons composant la molécule**.

Cette information est déduite de la courbe d'intégration.

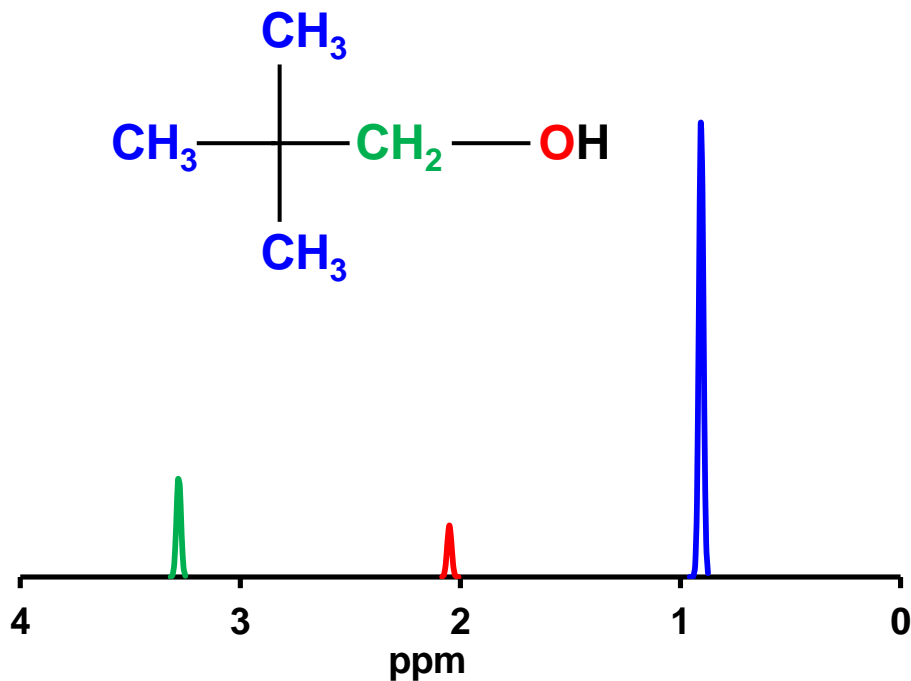
Dans un spectre RMN ^1H , **l'aire d'une bande d'absorption est proportionnelle au nombre de protons responsables de cette absorption.**

La courbe d'intégration peut se présenter sous la forme d'un escalier irrégulier, la hauteur de chaque marche est proportionnelle à l'aire du pic et donc au nombre de protons. Cette intégration aide à établir la structure d'une molécule.

III.2 Intégration

Remarque : Si on ne connaît pas le nombre total d'atomes d'hydrogène dans la molécule, l'intégration donne simplement les rapports entre le nombre d'atomes d'hydrogène relatifs aux signaux du spectre.

2,2-diméthylpropan-1-ol



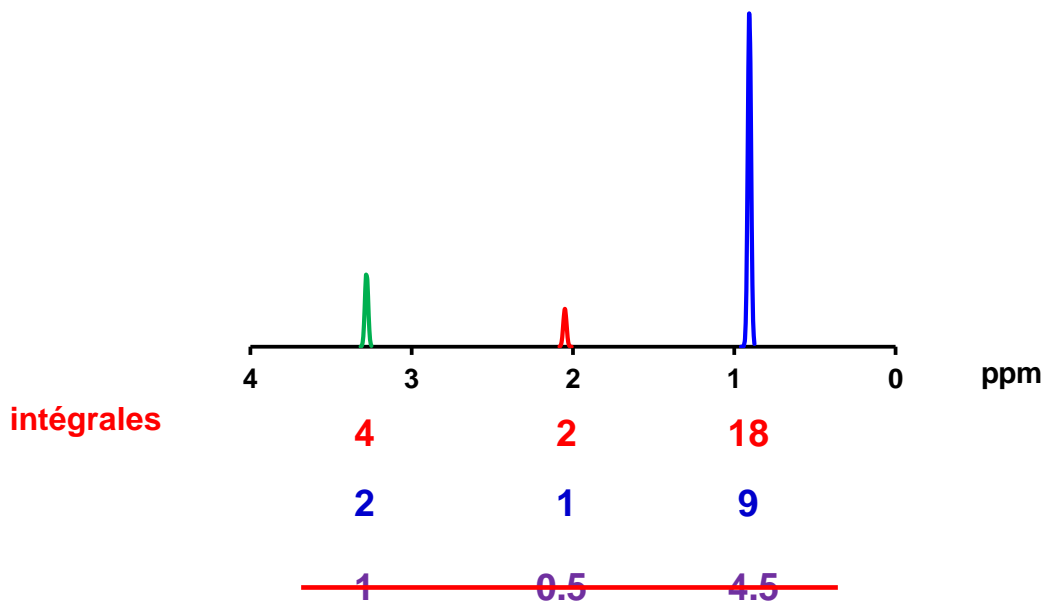
III.2 Intégration

Exemple du spectre du 2,2-diméthylpropan-1-ol.

Pour évaluer les intégrales, on commence par diviser chacune des valeurs par la plus petite valeur d'intégration. **Dans ce cas précis, cette valeur est de 2.**

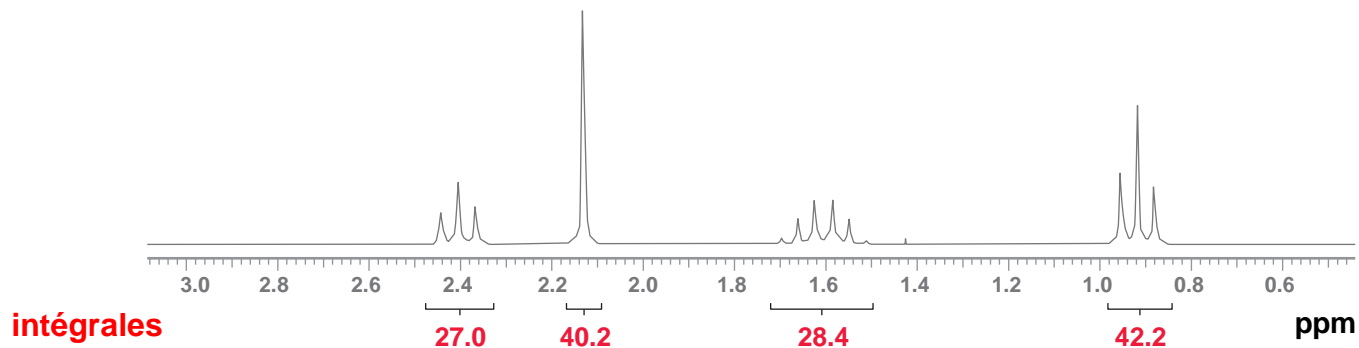
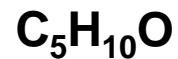
Nous obtenons alors les valeurs notées en bleu.

Attention! Il faut que toutes les valeurs d'intégrales soient entières!



Exercice 1

Exemple du spectre du 2-pentanone.



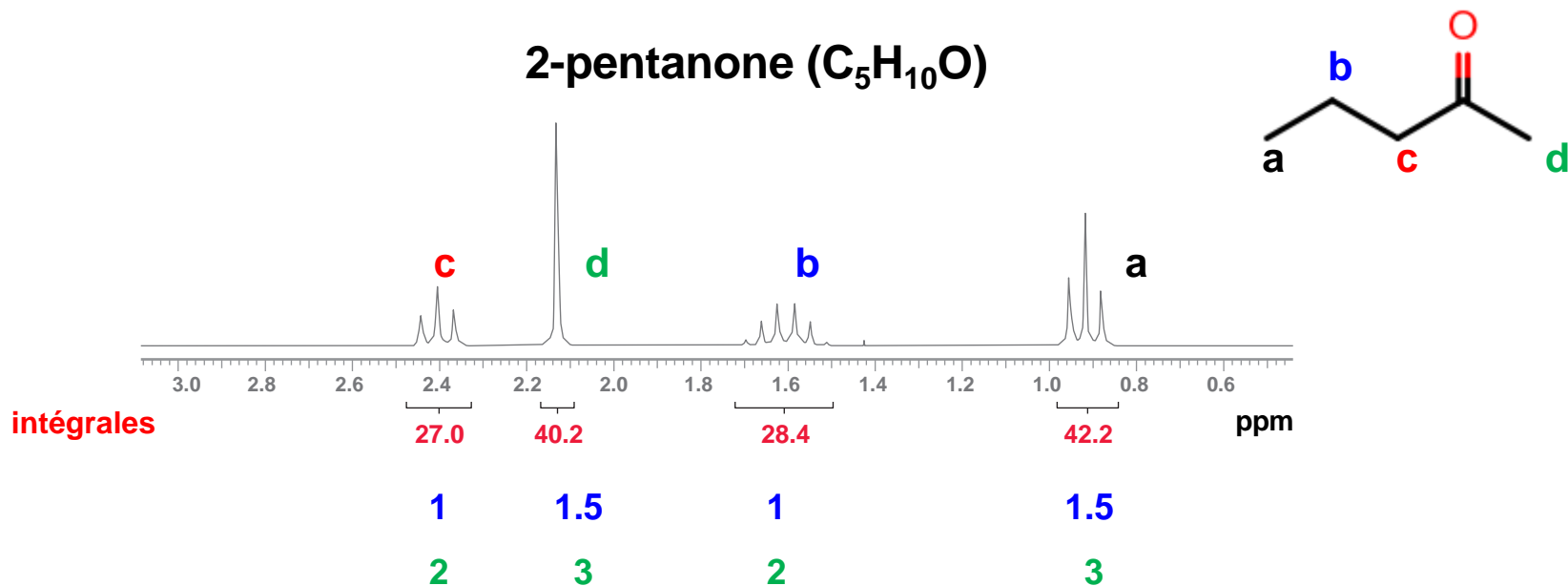
Déduisez le nombre de protons pour chaque valeur d'intégration.

Réponse

Pour évaluer les intégrales, on commence par diviser chacune des valeurs par la plus petite valeur d'intégration. Dans ce cas précis, cette valeur est de 27. Nous obtenons alors les valeurs notées en bleu.

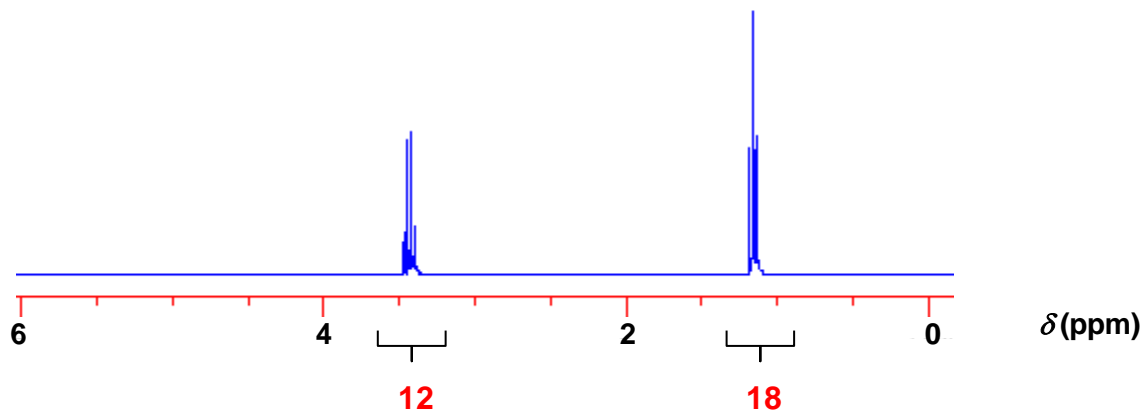
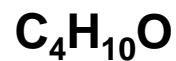
Nous obtenons alors les valeurs notées en bleu.

Pour n'obtenir que des valeurs entières, on les multiplie par 2



Exercice 2

Exemple du spectre de l'éther diéthylique.

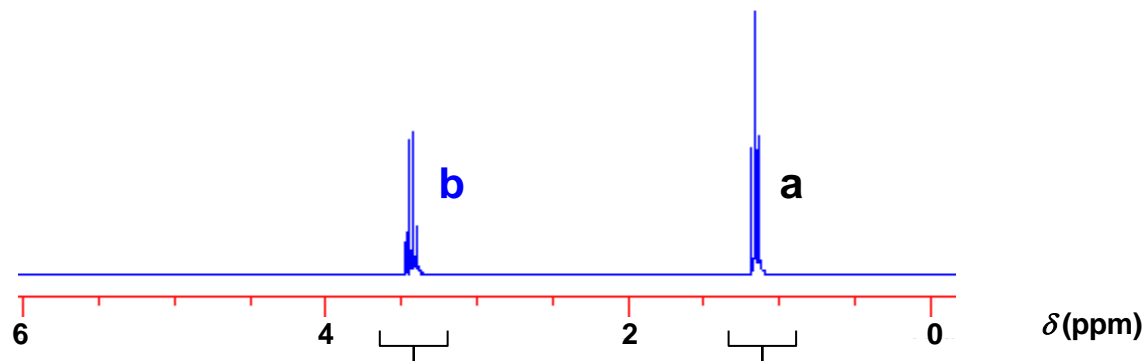
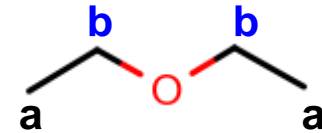
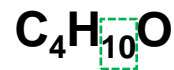


Déduisez le nombre de protons pour chaque valeur d'intégration.

RMN du ^1H

Exercice 2

Exemple du spectre de l'éther diéthylique.



intégrales

12

18

2

3

$2+3 = 5 < 10$

4

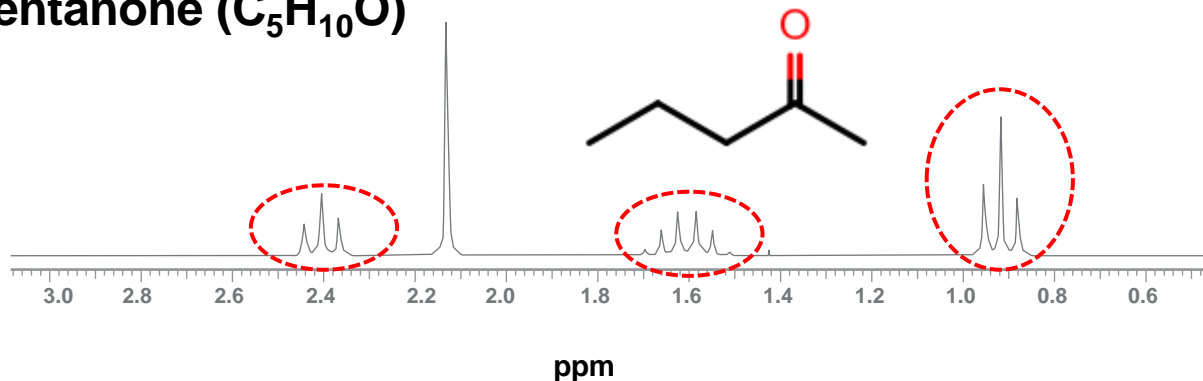
6

$4+6 = 10$

III.3 Couplage spin-spin

III.3.1 Principe - Définition

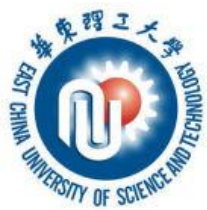
2-pentanone ($\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$)



Chaque noyau est affecté par l'état de spin des voisins, **d'où une multiplicité de pics.**

La cause de ce fractionnement provient du **couplage spin-spin**

Il s'agit **d'une interaction magnétique entre les protons** qui n'est pas transmise à travers l'espace mais indirectement **par l'intermédiaire des électrons des liaisons chimiques.**



III.3 Couplage spin-spin

III.3.1 Principe - Définition

Cette interaction magnétique entre les noyaux est quantifiée par une constante de couplage : la constante de couplage J .

J s'exprime en Hz.

Dans le cas de multiplets simples, J est égale à la distance entre les pics successifs. Pour la plupart des composés, les constantes de couplage sont comprises entre 0 et 20 Hz et sont indépendantes de B_0 .

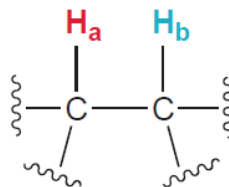
Selon la valeur de cette constante, on pourra dire si on aura affaire à un faible couplage ou un fort couplage.

III.3 Couplage spin-spin

III.3.2 Origine du couplage spin-spin

Il y a couplage spin-spin parce qu'un atome ou un groupe d'atomes d'hydrogène peut subir l'influence magnétique d'hydrogènes portés par un carbone adjacent.

Cas de 2 hydrogènes H_a et H_b portés par 2 carbones adjacents



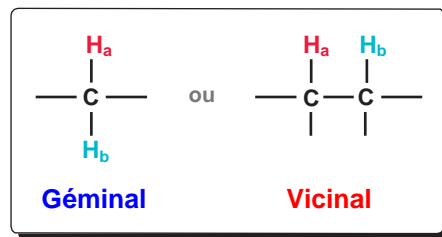
L'état de spin du proton H_b joue une influence sur le proton H_a . Dans la solution, quelques molécules ont un proton H_b avec un état de spin α et d'autres molécules ont un proton H_b avec un état de spin β .

Le déplacement chimique du proton H_a sera influencé par la direction du spin du proton H_b . On dit que le proton H_a est couplé au proton H_b .

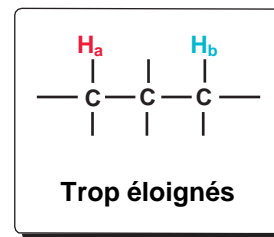
III.3 Couplage spin-spin

III.3.2 Origine du couplage spin-spin

Il est important de remarquer que le couplage spin-spin existe en général entre des protons portés par des carbones adjacents (on parle de **couplage vicinal ou 3J**).



Découplage observé



Pas de découplage

Le couplage entre des protons portés par le même atome de carbone existe (**couplage géminal ou 2J**) mais il est beaucoup moins fréquent.