

## Chapitre 11 – Spectroscopie RMN

### I. Principes de la spectroscopie RMN

**RMN** : Résonance Magnétique Nucléaire.

#### 1. Le spin nucléaire

Tout comme les électrons, les protons et les neutrons possèdent un moment de **spin**. Le spin est un moment angulaire intrinsèque d'une particule, qui n'est pas relié à la rotation de la particule (il s'agit dans ce cas-là de son moment angulaire orbitaire).

Le spin est une grandeur fondamentale, de la même façon que la masse ou la charge, mais ne possède en revanche pas d'équivalent à l'échelle macroscopique. Néanmoins, il a des conséquences majeures sur la **stabilité de la matière** (cf principe de Pauli).

On note généralement le spin nucléaire  $\vec{I}$ . Comme pour le spin électronique  $\vec{S}$ , le spin nucléaire est quantifié :

$$\|\vec{I}\| = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad \text{et} \quad I_z = m_I \hbar$$

avec :

- $I \geq 0$  le nombre quantique de spin nucléaire
- $m_I \in [-I, +I]$  le nombre quantique magnétique associé, projection de  $\vec{I}$  sur l'axe z de quantification.

$I$  est entier pour les bosons et demi-entier pour les fermions. Les neutrons et les protons étant des fermions, le nombre quantique de spin associé est demi-entier. Dans les faits, la grandeur qui est importante en RMN est le nombre quantique de spin pour le noyau total.

On peut utiliser les règles suivantes pour avoir quelques informations sur le spin  $I$  d'un noyau  ${}^A_ZX$  :

	Z pair	Z impair
A pair	$I = 0$	$I$ entier
A impair	$I$ demi-entier	

On utilise très fréquemment les noyaux suivants :

$${}^1_1H : I = \frac{1}{2} ; {}^{13}_6C : I = \frac{1}{2} ; {}^{31}_{15}P : I = \frac{1}{2}$$

#### 2. Moment magnétique nucléaire

Un noyau de spin non nul possède un moment magnétique  $\vec{\mu}$  colinéaire à son moment angulaire de spin  $\vec{I}$  :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

Où  $\gamma$  est appelé rapport gyromagnétique (ou magnétogyrique selon IUPAC). Sa valeur et son signe dépendent du noyau considéré.

Noyau	Spin	$\gamma/10^7 \cdot \text{rad.s}^{-1}$	Abondance naturelle %
$^1\text{H}$	1/2	26,7522	99,98
$^2\text{H}$	1	4,166	0,02
$^{13}\text{C}$	1/2	6,7283	1,11
$^{15}\text{N}$	1/2	-2,7126	0,37
$^{17}\text{O}$	5/2	-3,6280	0,004
$^{19}\text{F}$	1/2	25,1815	100
$^{31}\text{P}$	1/2	-1,6389	100
$^{35}\text{Cl}$	3/2	2,6242	75,78
$^{37}\text{Cl}$	3/2	2,1843	24,22

### 3. Interaction spin-champ magnétique extérieure

En l'absence de champ magnétique externe, les  $2I+1$  orientations du spin (correspondant à toutes les valeurs  $m_I$  possibles) ont la même énergie : elles sont dégénérées. Cette dégénérescence est levée en présence d'un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  : on parle d'**effet Zeeman**.

L'énergie des différents moments magnétiques  $\vec{\mu}$  possibles dépend alors de leur orientation dans le champ  $\vec{B}_0$ .

Conventionnellement, on oriente l'axe z selon le champ statique et uniforme  $\vec{B}_0 = B_0 \cdot \vec{e}_z$ .

L'énergie d'interaction s'écrit ainsi :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu_z \cdot B_0 = -\gamma \cdot I_z \cdot B_0 = -\gamma \cdot m_I \cdot \hbar \cdot B_0$$

L'écart énergétique entre les deux niveaux est d'autant plus grand que  $\vec{B}_0$  est grand.

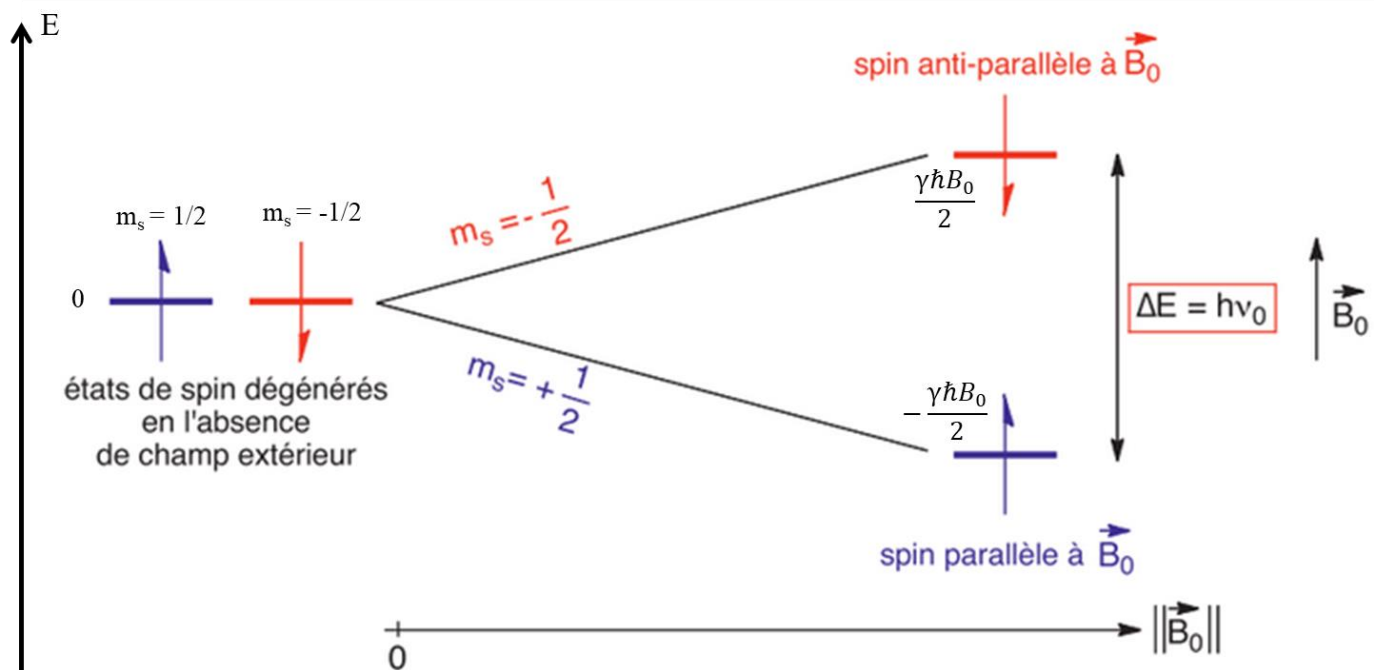


Illustration issue du livre de Schott.

La différence d'énergie entre les deux niveaux est  $\Delta E = h\nu_0$ .

La fréquence  $\nu_0$  est appelée **fréquence de Larmor** et est proportionnelle à la norme de  $\vec{B}_0$ .

La RMN consiste à détecter la fréquence de résonance  $\nu_0$  entre les deux niveaux créés suite à l'application de  $\vec{B}_0$ .

On a

$$h\nu_0 = \Delta E = \gamma \hbar B_0 \text{ donc } \nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Ordre de grandeur :  $\nu_0$  est entre 1 MHz et quelques centaines de MHz, donc domaine des **ondes radio**.

#### 4. Constante d'écran

Dans une molécule, tous les protons  $^1\text{H}$  ne résonnent pas à la même fréquence : c'est l'intérêt de la spectroscopie par RMN.

Le champ magnétique  $\vec{B}_{\text{ressenti}}$  ressenti par chacun des protons  $^1\text{H}$  diffère légèrement de  $\vec{B}_0$  du fait de l'environnement électronique.

En effet, la présence de  $\vec{B}_0$  entraîne par induction une circulation d'électrons, qui crée un champ magnétique  $\vec{B}'$  s'opposant à  $\vec{B}_0$ .

$\vec{B}'$  est proportionnel à  $\vec{B}_0$  et généralement  $10^5$  fois plus faible en intensité.

On a alors :

$$\vec{B}_{\text{ressenti}} = \vec{B}_0 - \vec{B}' = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 = \vec{B}_0(1 - \sigma)$$

Où  $\sigma$  est une constante de proportionnalité, appelée **constante d'écran** (les électrons écrantent le champ ressenti par les protons).

Par conséquence, la fréquence propre  $\nu$  de chaque proton diffère légèrement de  $\nu_0$  :

$$\nu = \frac{\gamma B_{\text{ressenti}}}{2\pi} = \frac{\gamma B_0(1 - \sigma)}{2\pi} = \nu_0(1 - \sigma)$$

On retiendra que :

$$\nu = \nu_0(1 - \sigma)$$

Avec  $\sigma$  la **constante d'écran**, grandeur adimensionnée de l'ordre de  $10^{-5}$ .

Quand  $^1\text{H}$  est **enrichi en électron**,  $\sigma$  est grande donc  $\nu$  diminue. Le proton est alors **blindé** : on parle de blindage du proton.

Quand  $^1\text{H}$  est **appauvri en électron**,  $\sigma$  est petite donc  $\nu$  augmente. Le proton est alors **déblindé** (on parle de déblindage du proton).

Dans le cadre du programme :

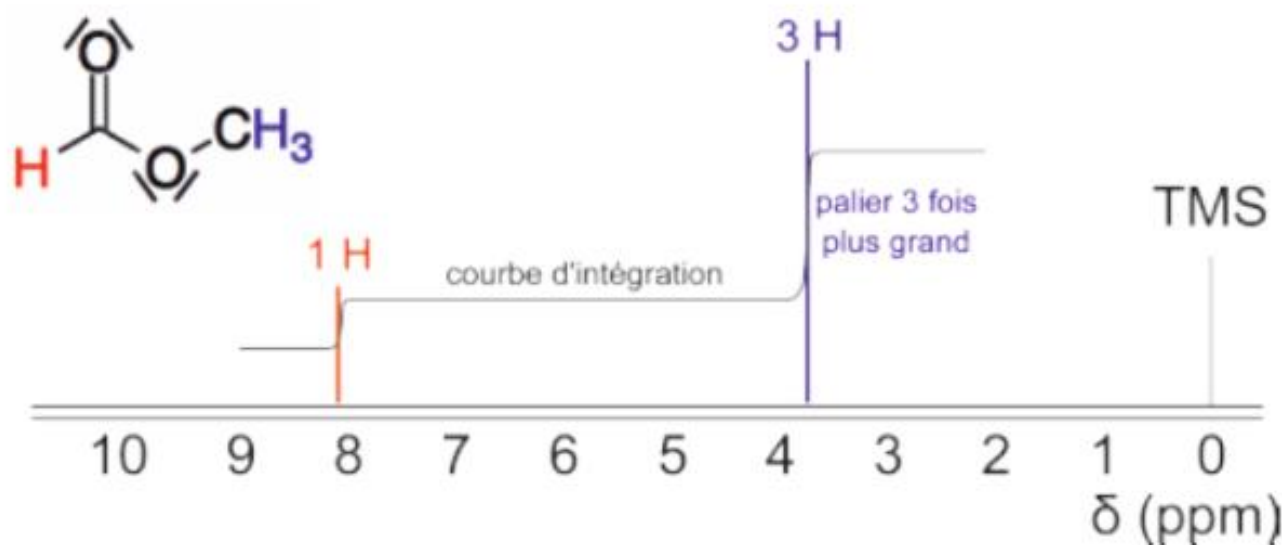
Seule la RMN du proton  $^1\text{H}$  est étudiée. En effet, la RMN du proton est la plus utilisée car très pratique en chimie organique pour l'élucidation de structure, étant donné la grande présence de cet atome. De plus, la RMN est une méthode spectroscopique peu sensible, ainsi le proton se présente comme « bon candidat d'étude » car il possède le rapport gyromagnétique le plus élevé, et son abondance naturelle est presque de 100%.

Ce qui vous est demandé aux écrits est l'interprétation de spectre, je ne vais donc pas détailler l'appareillage et l'acquisition des spectres RMN. On peut également vous demander de faire le lien entre  $\nu$  et  $\nu_0$ , ou de savoir définir le déplacement chimique (cf TDs). On va donc se focaliser sur l'interprétation des spectres RMN du proton  $^1\text{H}$ .

## II. Interprétation des spectres

Un signal RMN, parfois appelé pic, est caractérisé par son **déplacement chimique**, son **intégration** et sa **multiplicité**.

Exemple : spectre RMN du méthanoate de méthyle.



### 1. Le déplacement chimique $\delta$

Un spectre RMN est gradué en abscisse seulement. On n'utilise pas la fréquence mais le déplacement chimique  $\delta$  :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

On utilise le déplacement chimique car il est **indépendant** de l'appareil utilisé !

$\nu_{\text{ref}}$  est la fréquence de Larmor d'un composé de référence. Pour la RMN  $^1\text{H}$ , ce composé de référence est le tétraméthylsilane (TMS).

Ce composé donne un signal très simple (un seul pic) et relativement blindé, ce qui entraîne que pour les composés organiques, les déplacements chimiques sont quasiment tout le temps positifs.

La différence  $\nu - \nu_{\text{ref}}$  étant très faible, on multiplie par  $10^6$  pour manipuler des nombres plus grands.

**$\delta$  est une grandeur adimensionnée, exprimée en « ppm » : parties par million.**

En pratique, pour ne pas être gêné par les signaux du solvant, on utilise des solvants deutérés comme par exemple l'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$  (pour remplacer l'eau  $\text{H}_2\text{O}$ ) ou le chloroforme deutéré  $\text{CDCl}_3$  (pour remplacer  $\text{CHCl}_3$ ).

Sur le spectre, l'échelle en abscisse est graduée de droite à gauche dans le sens des  $\delta$  croissants.

#### Effet des substituants sur le déplacement chimique :

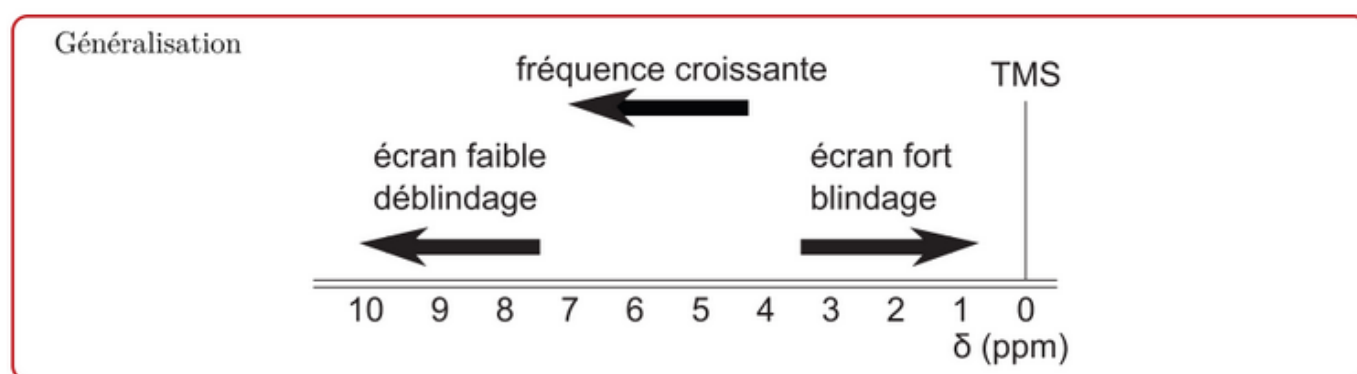
-Les effets appauvrissant la densité électronique d'un proton abaissent sa constante d'écran et donc augmentent le déplacement chimique.

Les éléments électroattracteurs (comme les halogènes, ou les éléments électronégatifs) déblindent les protons : plus les protons sont loin de l'élément électroattracteur, moins cet effet est présent.

Exemple :



- Les protons portés par une double liaison  $\text{C}=\text{C}$  sont très déblindés (ils sortent vers 5-6 ppm). Les protons des cycles aromatiques (comme le benzène) ont un déplacement chimique vers 7 ppm.
- Les protons portés par les hétéroatomes O, N, S ont des déplacements chimiques difficilement prévisibles car dépendant du solvant : ces protons peuvent s'échanger rapidement avec les hydrogènes labiles d'un solvant protique. Cependant, avec un solvant deutéré, le proton de la molécule est échangé avec un atome de deutérium, ce qui rend sa détection impossible.



On peut donc établir une table des déplacements chimiques. Vous trouverez une telle table en fin de chapitre.

### Équivalence chimique

Lorsque plusieurs protons résonnent à la même fréquence, ils sont dits isochrones. L'isochronie est due à une équivalence chimique :

- protons échangeables par symétrie
- protons en équilibre conformationnel.

Les protons sont alors dits **chimiquement équivalents**.

Exemples :

Dans le cas du dibromométhane, un seul signal RMN est obtenu pour les deux protons : ceux-ci sont chimiquement équivalents car échangeables par un plan de symétrie.

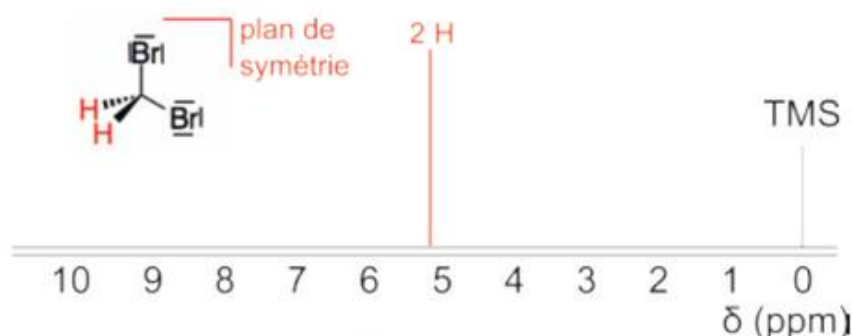


Illustration issue du livre de Schott.

Dans le cas de l'acétonitrile, un seul signal RMN est obtenu pour les trois protons : ceux-ci sont chimiquement équivalents car échangeables par rotation autour d'une liaison simple.

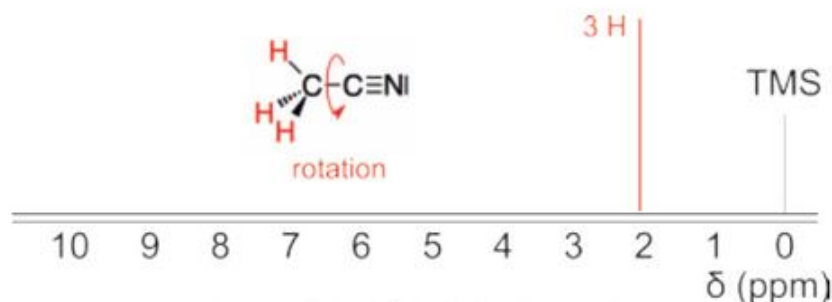
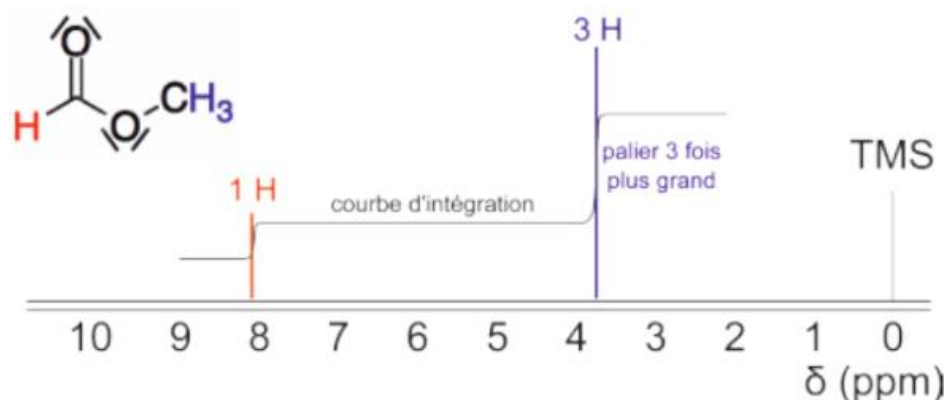


Illustration issue du livre de Schott.

## 2. Intensité des signaux : intégration

L'aire sous chaque pic traduit le nombre de protons associés à la fréquence enregistrée.

Le plus souvent, une courbe d'intégration est superposée au spectre : sa hauteur relative pour chaque signal permet de remonter au nombre de protons équivalents associés.



Dans le cas du méthanoate de méthyle, le palier associé aux trois protons équivalents du groupe méthyle est bien trois fois plus grand que le palier associé au proton porté par le carbone principal (à gauche).

## 3. Forme des signaux : couplage des protons et multiplicité des pics

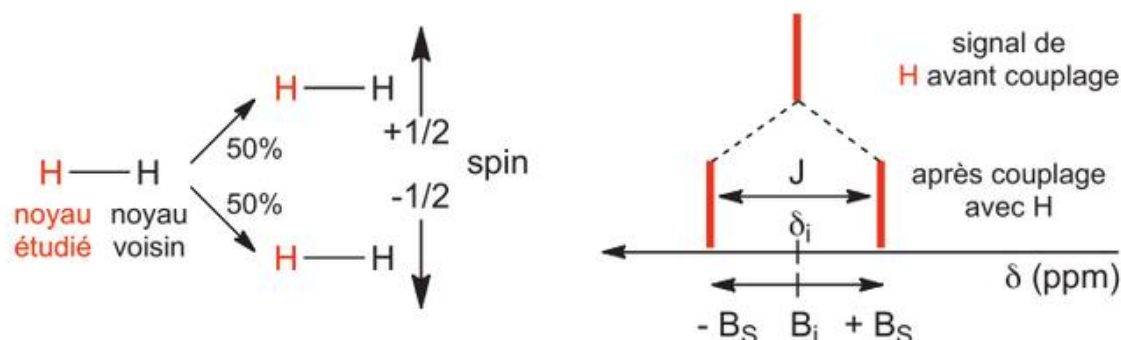
### a) Couplage spin-spin

Pour le moment, nous n'avons regardé que l'effet des atomes lourds sur le déplacement chimique des protons. Il faut également prendre en compte l'effet des **autres protons** sur celui qui est étudié : cette interaction est appelée **phénomène de couplage**.

Le spin d'un noyau donné perçoit le spin de ses voisins, qui sont dans un état  $m_s = \pm 1/2$ . Le noyau voisin est à l'origine d'un champ supplémentaire  $B_s$ , se superposant au champ déjà existant  $B_i$ .

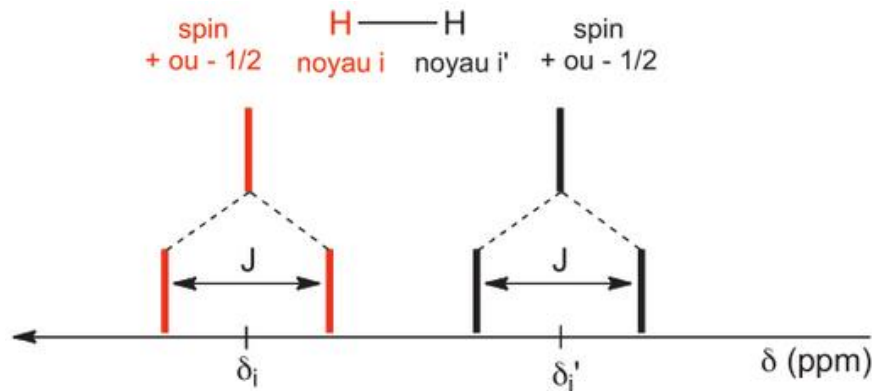
Du fait qu'il y ai une équiprobabilité de l'état de spin de ce noyau voisin, le signal de l'atome étudié sera scindé en deux pics de même intensité.

On appelle **constante de couplage**, notée  $J$ , l'écart en Hertz entre les deux pics.



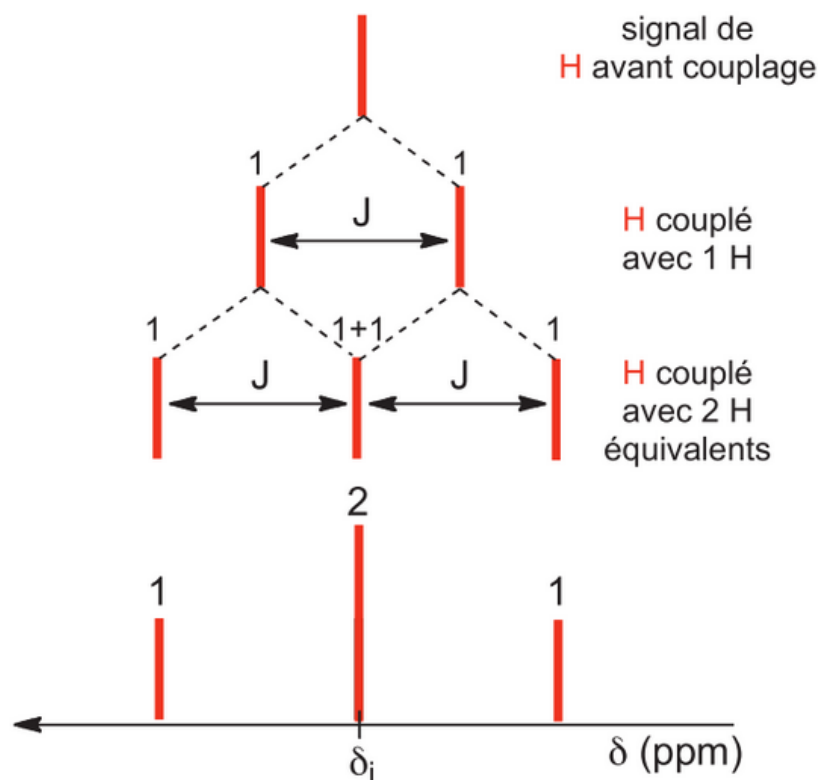
Couplage spin-spin (gauche) et définition de la constante de couplage  $J$  (droite).

Le déplacement chimique du proton  $i$  se situe au milieu de ces deux pics. Les effets d'interactions étant réciproques, le noyau voisin  $i'$  a lui aussi un signal dédoublé.



Ce phénomène se généralise dans le cas d'un atome qui possède  $n$  voisins équivalents : son signal RMN apparaît sous la forme de  $(n+1)$  pics.

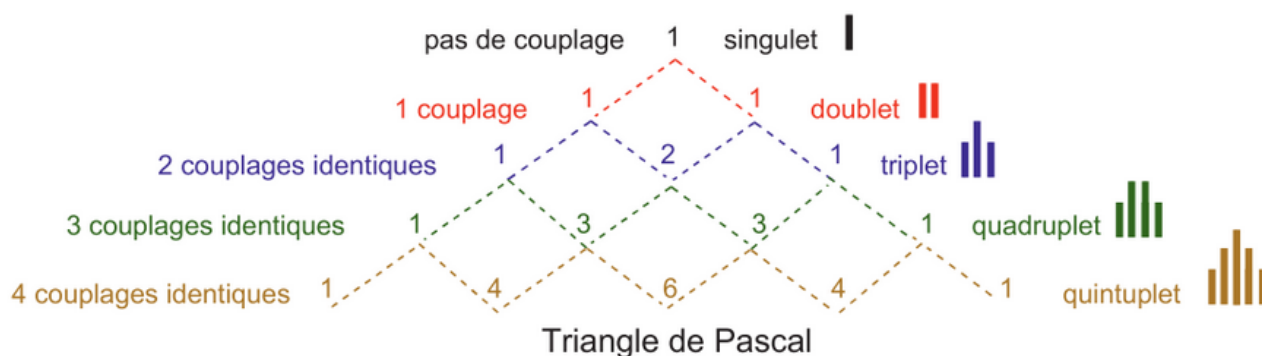
La **multiplicité du signal** est le nombre de pics observés sur le spectre.



Signal d'un proton  $H$  couplé à deux protons équivalents. Les chiffres indiquent l'intensité relative de chaque pic. Le signal est donc un triplet.

*Illustration issue du livre de Schott.*

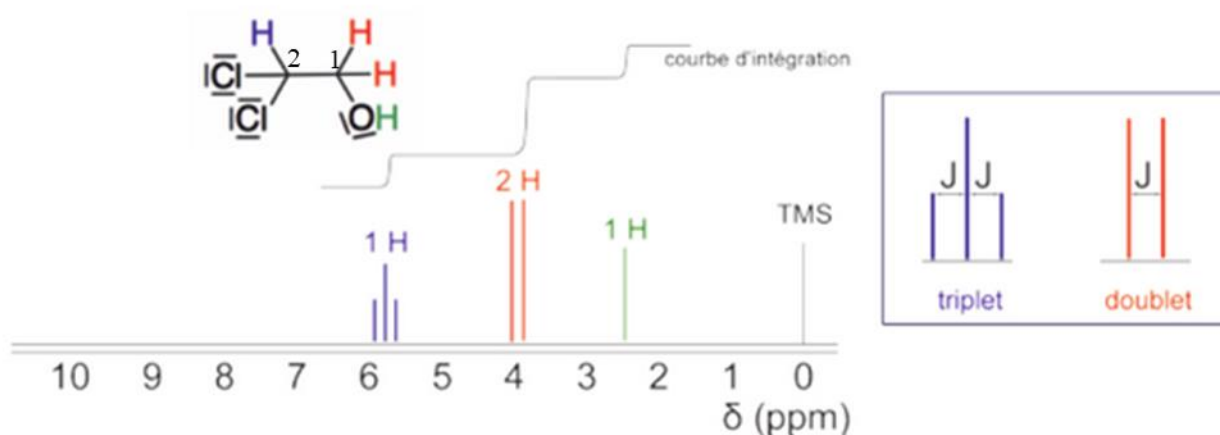
L'intensité relative des pics est donnée par le triangle de Pascal :





Un proton ne se couple pas avec un proton qui lui est équivalent. Un proton porté par un hétéroatome N, O ou S ne se couple pas (en général) avec ses protons voisins.

Exemple : interprétation du spectre du 2,2-dichloroéthanol



Les deux protons du carbone 1 sont échangeables par une rotation autour de la liaison C-C : ils sont donc équivalents, ils ne couplent pas entre eux. Ces deux protons sont couplés avec le proton du carbone 2 avec une constante de couplage  $J$ .

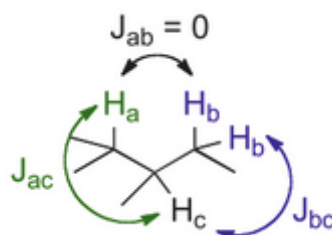
On observe donc un doublet intégrant pour deux protons.

Le proton du carbone 2 est seul, et est couplé avec les 2 protons du carbone 1. On observe donc un triplet intégrant pour 1 proton.

Le proton porté par l'atome d'oxygène ne couple pas avec les autres. On observe un singulet intégrant pour 1 proton.

### b) Cas général : couplage avec différents groupes de protons équivalents

On s'intéresse à la molécule suivante :



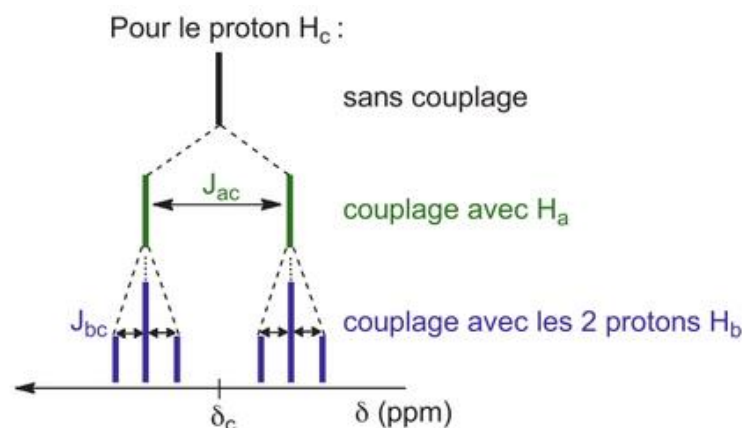
Le proton  $H_a$  est couplé avec  $H_c$ . Il ne couple pas avec  $H_b$  qui sont trop éloignés (4 liaisons les séparent). Son signal est un doublet.

Les protons  $H_b$ , équivalents, couplent avec  $H_c$  mais pas avec  $H_a$  car trop éloigné. Le signal des protons  $H_b$  est un doublet.

Le proton  $H_c$  couple avec  $H_b$  avec une constante de couplage  $J_{ab}$ . Cela crée un signal qui est un triplet. Cependant,  $H_c$  couple aussi avec le proton  $H_a$  : le signal est donc dédoublé.

Le signal observé est donc un doublet de triplet.





### c) Caractéristiques des constantes de couplage

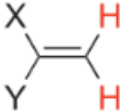
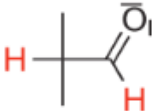
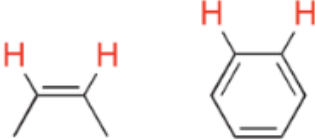

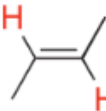
Le couplage entre deux protons est d'autant plus fort que les deux protons sont reliés par un faible nombre de liaisons. Généralement, au-delà de trois liaisons les couplages ne sont pas observés.

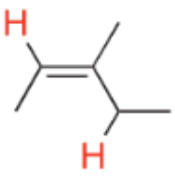
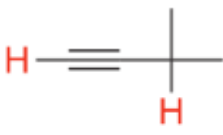
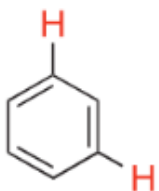
#### Nomenclature :

Couplage	Notation
 1, 2 ..... n liaisons	$^n J_{HH}$ ou $^n J$
Couplage géminé 	$^2 J$
Couplage vicinal 	$^3 J$

Si  $n$  liaisons séparent les deux protons qui couplent, on parle de couplage  $^n J$ .

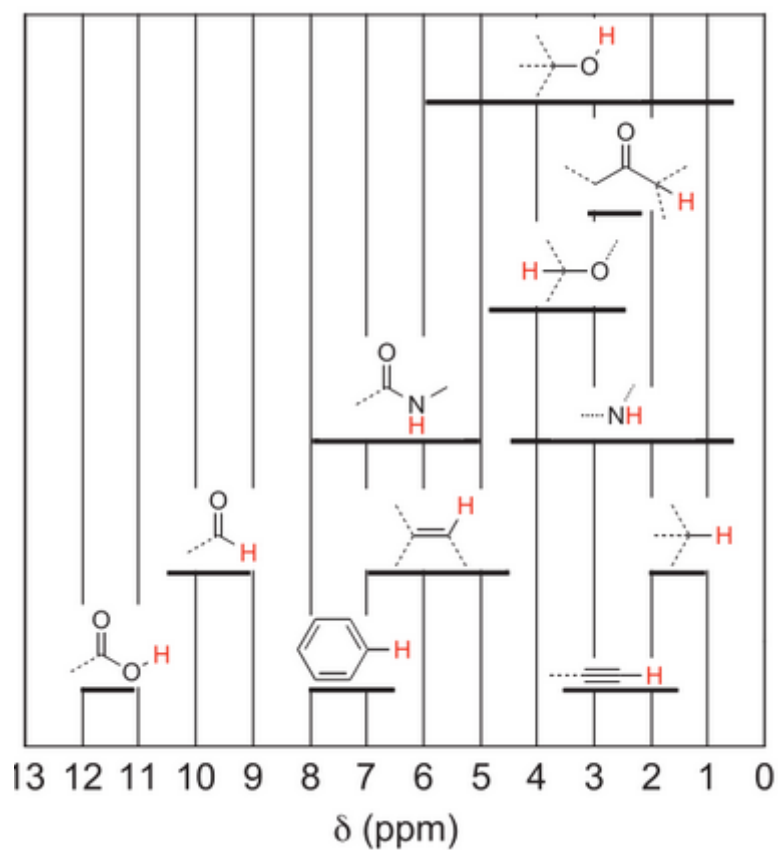
Les constantes de couplage fournissent de nombreuses informations sur l'environnement du proton.

Couplage géminé $^2J$	Couplage vicinal $^3J$	
Système vinylique $J = 0 - 3 \text{ Hz}$ 	$J = 2 - 7 \text{ Hz}$ 	$J = 7 - 10 \text{ Hz}$ (double liaison (Z)) 
	$J = 6 - 8 \text{ Hz}$ 	$J = 15 - 20 \text{ Hz}$ (double liaison (E)) 

		
Couplage allylique	Couplage avec un alcyne vrai	Couplage de protons en position méta

On retiendra notamment la différence de couplage entre les protons d'un alcène Z (7-10 Hz) et ceux d'un alcène E (14-20 Hz).

Table des déplacements chimiques courant



### III. Détermination de structure

Pour déterminer ou analyser des structures, on utilise en général plusieurs méthodes spectroscopiques.

Notamment, on utilise les spectroscopies infra-rouge et RMN. La spectroscopie de masse permet d'accéder à la formule brute d'un composé.

A partir de la formule brute d'une molécule, on peut déterminer le nombre d'insaturations de cette molécule.

On définit le nombre d'insaturations  $i$  d'une molécule comme le nombre de paire d'hydrogènes manquants par rapport au composé saturé comportant le même nombre de carbones et les mêmes hétéroatomes.

De façon pratique, on a :

- 1 cycle = 1 insaturation
- 1 double liaison (C=C, C=O) = 1 insaturation
- 1 triple liaison = 2 insaturations.

Pour une molécule de formule  $C_xH_yO_zX_vN_t$  (où X est un halogène) le nombre d'insaturation est :

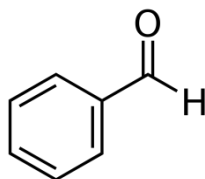
$$i = \frac{2x + 2 - y + t - v}{2}$$

Exemples :

1. Le benzaldéhyde  $C_7H_6O$

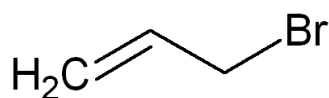
$$i = \frac{7 * 2 + 2 - 6}{2} = 5 \text{ insaturations.}$$

Il y a une insaturation due au cycle, 3 insaturations dues aux 3 doubles liaisons C=C dans le cycle, et une insaturation due à la liaison C=O.



2. Le 1-bromoprop-2-ène  $C_3H_5Br$

$$i = \frac{3 * 2 + 2 - 5 - 1}{2} = 1 \text{ insaturation.}$$



### Points importants du chapitre

- En présence d'un champ magnétique  $B_0$  : levée de dégénérescence des deux niveaux énergétiques des spins du proton  $^1\text{H}$
- La différence d'énergie entre les deux niveaux vaut  $\Delta E = h \cdot \nu_0$ , avec  $\nu_0$  la fréquence de Larmor.
- La fréquence propre  $\nu$  de chaque proton diffère légèrement de  $\nu_0$  :  $\nu = \nu_0(1 - \sigma)$  avec  $\sigma$  la constante d'écran.
- Définition du déplacement chimique :
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \cdot 10^6$$
- Si  $^1\text{H}$  est appauvri en électron : il est déblindé. Le déplacement chimique augmente.
- Si  $^1\text{H}$  est enrichi en électron : il est blindé. Le déplacement chimique diminue.
- Savoir interpréter le couplage et la multiplicité d'un signal
- Connaître le calcul du nombre d'insaturations à partir de la formule brute.
- Voir les TD pour la détermination de structure et/ou l'attribution des signaux RMN d'une molécule.

### Bibliographie et compléments

**Burrows** Chimie<sup>3</sup> Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique.

**Grecias** Compétences Prépa 1ère année Chimie PCSI.

**Schott** Chimie PCSI tout-en-un, chapitre 09. (Tous les spectres et illustrations sont issues de ce livre).