

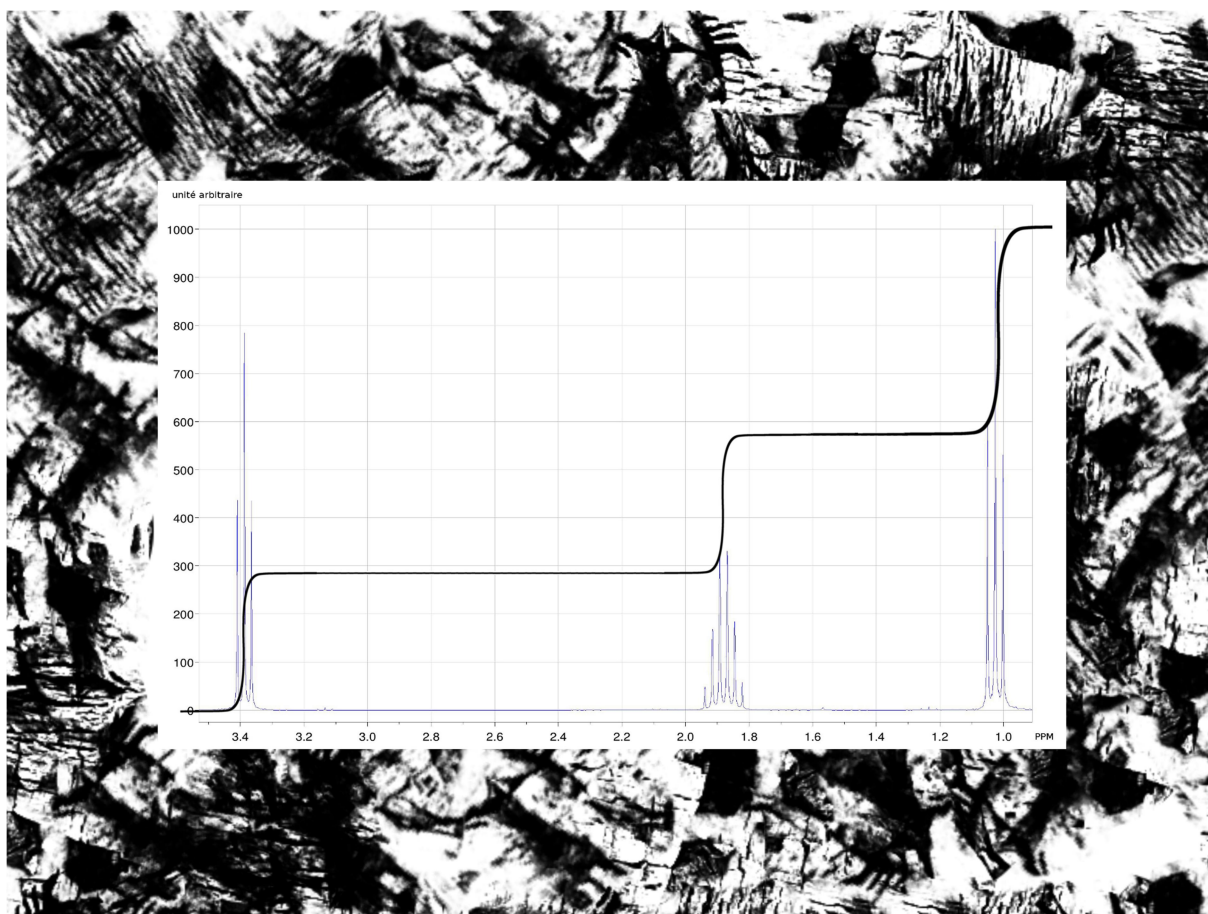
Résumé de cours : RMN

I. Introduction :

RMN signifie Résonance magnétique nucléaire: il s'agit d'une technique d'analyse qui permet de déterminer la structure d'une molécule organique.

Il existe plusieurs types de RMN. Celle que nous allons étudier est la RMN du proton, c'est-à-dire celle mettant en jeu les atomes d'hydrogène, atomes composés d'un proton et d'un électron.

La RMN consiste à soumettre une molécule à un champ magnétique. Ce dernier permet de faire résonner les atomes d'hydrogène de la molécule. Les différentes fréquences de résonance des atomes d'hydrogène sont consignées dans un graphique permettant de déterminer la structure de la molécule.



II. Les bases

Comment lire un spectre RMN ?

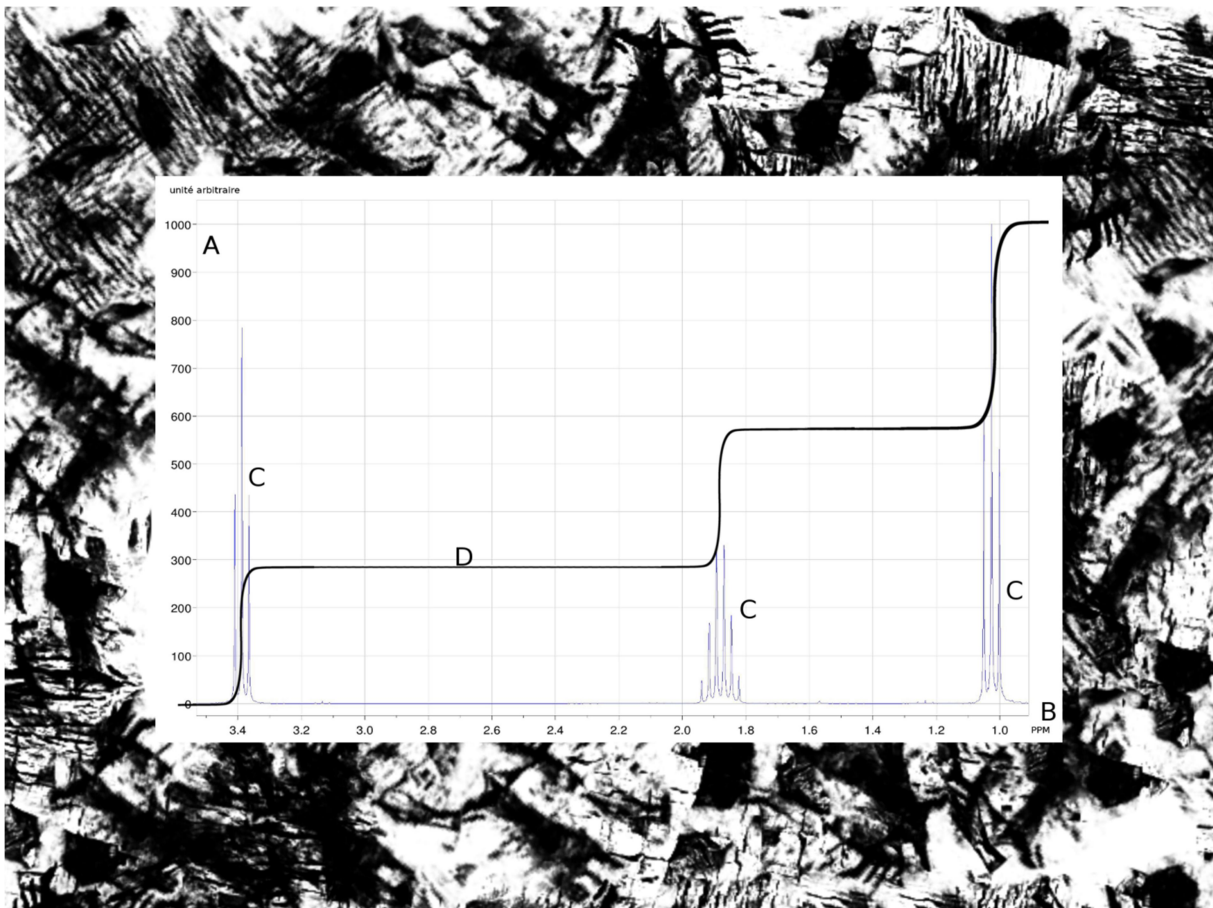
Un spectre RMN se présente de la manière suivante :

A> Sur l'axe des ordonnées, une unité arbitraire proportionnelle à l'intensité du signal.

B> Sur l'axe des abscisses, la fréquence de résonance convertie en une grandeur appelée « déplacement chimique » qui ne dépend pas de la fréquence émise par le spectromètre. Le déplacement chimique est exprimé en partie par million noté PPM et est caractéristique d'une configuration précise d'atomes d'hydrogène. Ces différentes configurations sont consignées dans des tables qui peuvent être en dernier recours utilisées pour orienter votre analyse du spectre RMN.

C> Des pics simples ou multiples qui correspondent aux signaux des atomes d'hydrogène.

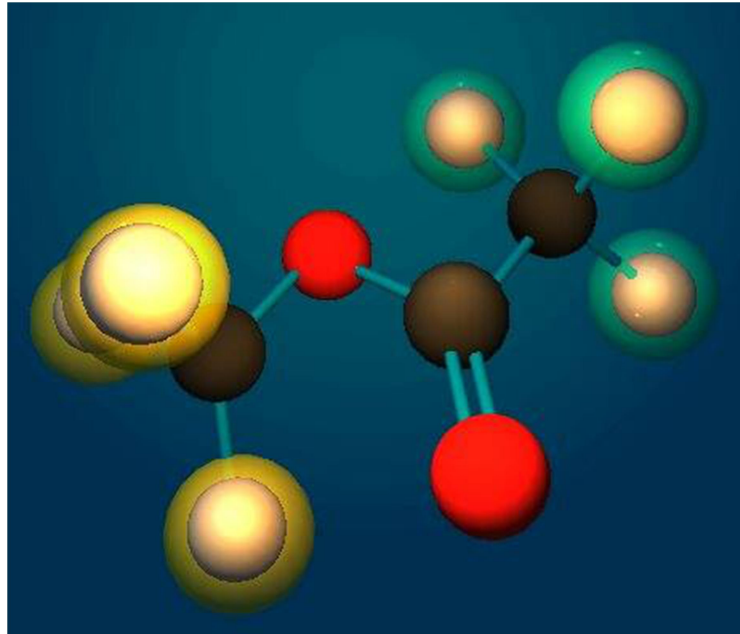
D> Une courbe dite « d'intégration » apporte des informations supplémentaires.



3. Les protons (atomes d'hydrogène) équivalents

Des protons équivalents sont représentés par le même signal sur le spectre. En effet, plusieurs protons peuvent contribuer au même signal. Des protons sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique. On considère des protons comme équivalents s'ils sont portés par le même atome de carbone, ou s'ils sont portés par deux atomes de carbone impliqués dans une relation de symétrie dans la molécule.

Dans l'exemple ci-dessous, voici deux groupes de protons équivalents surlignés pour le premier en jaune, et pour le deuxième en bleu clair.



IV. La courbe d'intégration

La courbe d'intégration du spectre RMN correspond au nombre d'atomes d'hydrogène équivalents responsables du signal. La hauteur de chaque palier est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène équivalents responsable du signal. Pour connaître le nombre d'atomes d'hydrogène responsables d'un pic ou d'un ensemble de pic, on mesure à la règle :

- la hauteur globale de la courbe.
- la hauteur de chaque palier.

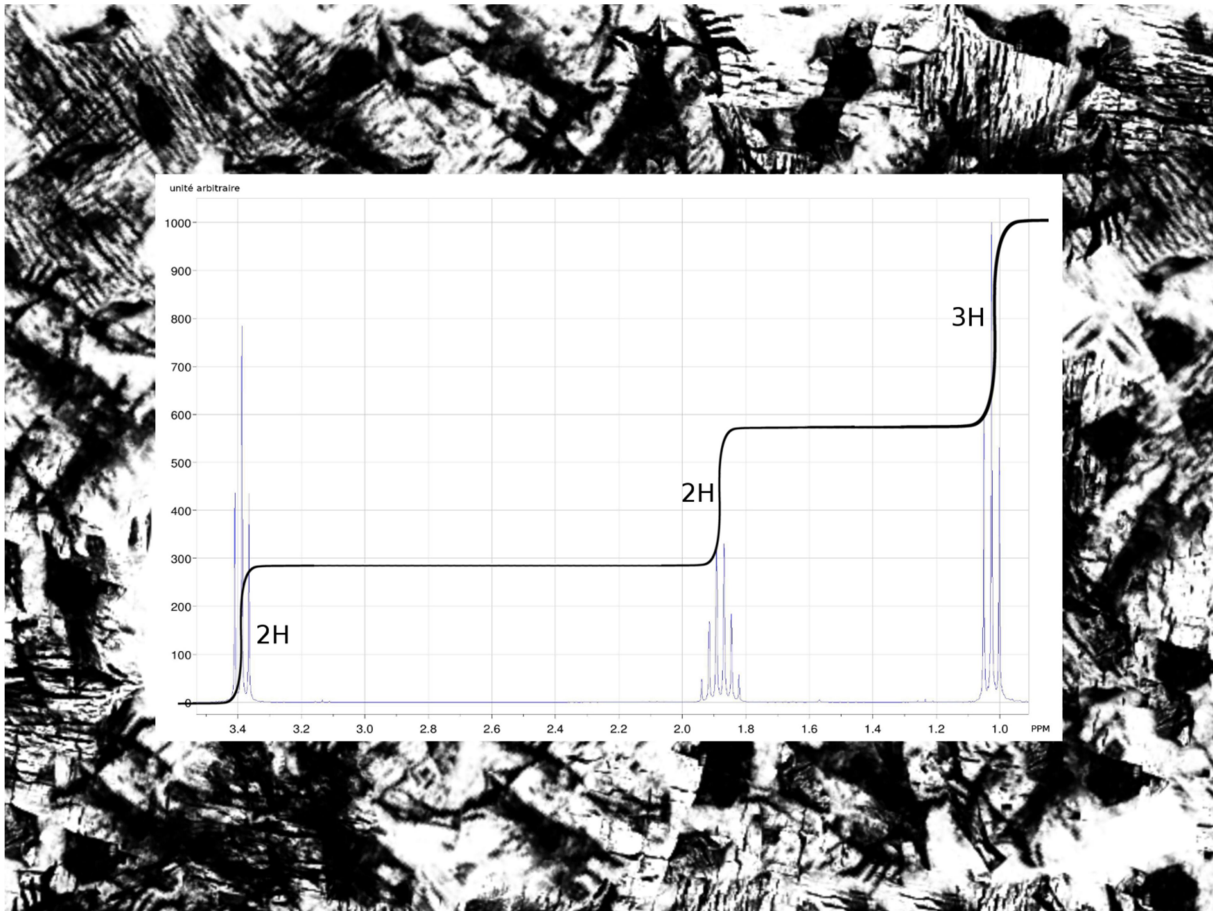
Puis, en connaissant le nombre total d'atomes d'hydrogène de la molécule grâce à la formule brute, on peut en déduire le nombre d'atomes d'hydrogène équivalents correspondant.

Exemple : on mesure sur le papier avec une règle.

Hauteur totale de la courbe : 7 cm pour 7H (car la formule brute est C_3H_7Br)

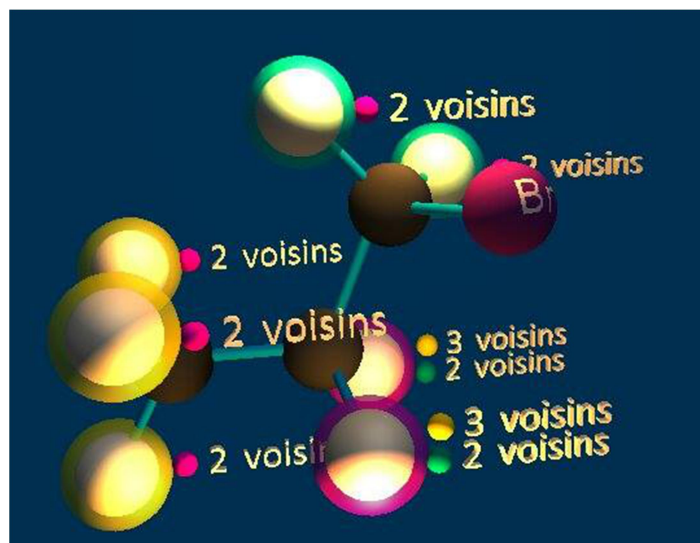
- Ensemble de pic 1 : 2 cm > 2 H

- Ensemble de pic 2 : 2 cm > 2 H
- Ensemble de pic 3 : 3 cm > 3 H



V. Les protons voisins

Deux atomes d'hydrogène sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons simples. Si des atomes d'hydrogène sont séparés par plus de 3 liaisons simples, ils ne sont pas voisins.



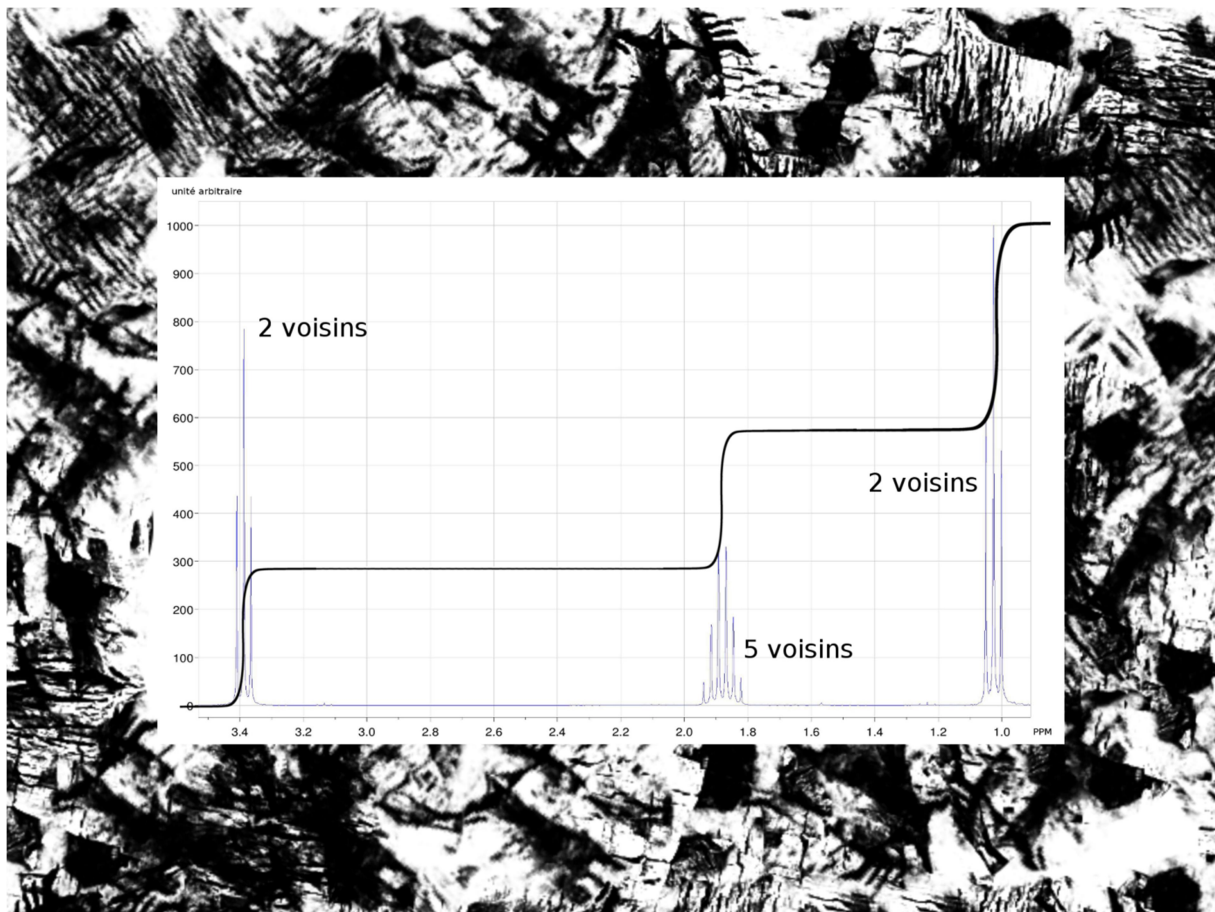
VI. Multiplicité des signaux

Multiplicité des signaux :

Un signal de résonance comporte souvent plusieurs pics. On peut tirer une information sur la molécule en comptant le nombre de pics selon la règle suivante : si un ensemble de pics dispose de n pics, alors les atomes d'hydrogènes contribuant à cette partie du signal seront entourés de $n-1$ atomes d'hydrogène voisins.

Exemples :

- un proton dispose de deux voisins, alors son pic sera un triplet soit 3 pics.
- un proton dispose d'un voisin, alors son pic sera un doublet soit 2 pics.
- un proton dispose de n voisins, alors son pic sera un multiplet soit $(n+1)$ pics.



VII. Cas particuliers

1. L'échange chimique :

Dans le cas de la fonction alcool -O-H : le proton porté par l'atome d'oxygène peut être échangé avec les protons du solvant (les molécules d'eau) qui se trouvent à proximité. Ainsi, les protons des autres groupes ne peuvent percevoir la présence de ce proton -O-H . Pour résumer : le proton de la fonction alcool (mais aussi acide carboxylique, amine et amide) donnera un pic unique quel que soit le nombre d'atomes d'hydrogène portés par le carbone voisin.

2. Le cas des aldéhydes et les spectres basse résolution :

Le proton de l'aldéhyde donne un singulet dans un spectre à basse résolution. Cependant, à haute résolution, on peut observer des multiplets, car le couplage avec les protons des atomes voisins est très faible.

3. Blindage/déblindage:

La fréquence de résonance de l'atome d'hydrogène dépend de son voisinage. Plus l'atome d'hydrogène est à proximité d'un substituant très électro-négatif (oxygène, halogènes, ...), plus il sera déblindé.

Si un proton est déblindé, son déplacement va être bien plus élevé par rapport à un proton placé à côté d'un groupement alkyl de type -CH_2 ou -CH_3 .

Par exemple, dans la molécule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Br}$

Les protons en CH_2 sont dits déblindés car proches de l'atome de Brome plus électro-négatif. Ils ont le déplacement chimique le plus élevé.

Les protons en CH_3 sont dits blindés car aucun atome particulièrement électro-négatif ne se trouve dans leur voisinage.

VIII. Ce qu'il faut retenir

- 1** Regarder la formule brute de la molécule et noter le nombre d'atomes d'hydrogène.
- 2** Etudier la courbe d'intégration pour obtenir les nombres d'atomes d'hydrogène équivalents pour chaque pic ou groupement de pics.
- 3** Etudier la multiplicité des signaux pour déterminer le nombre d'atomes d'hydrogène voisins pour chaque pic ou groupement de pics.
- 4** Croiser les informations obtenues de la courbe d'intégration et de la multiplicité des signaux afin de déterminer la structure de la molécule.
- 5** Utiliser une table de déplacement chimique si problème, garder à l'esprit les cas particuliers.