



CORRIGÉ

Olivier THOMAS

Agrégation de Sciences-Physiques option Chimie

Leçons de Chimie LO30

Spectroscopie RMN ^1H : Principe et application à la détermination de structures.
(Niveau Licence)

Bibliographie :

Traité de Chimie Organique, Vollhardt-Schore, Editions de Boeck

Chimie 2^{ème} année PC-PC*, Collection Durupthy, Editions HPrepa

La RMN concepts et méthodes, Canet, Interéditions

La spectroscopie RMN, Gunther, Editions Masson

Identification spectrométrique de composés organiques, Silverstein, Editions de Boeck



Edward M. Purcell (1912 - 1997)



Felix Bloch (1905 - 1983) ¹

¹ <http://133.95.45.65/imaging/01/researchfield.html>

Introduction : identification de la structure des composés par méthodes spectroscopiques.

I. Principes généraux de la R.M.N.

1. Spectroscopies : interaction onde/matière
 - a. l'onde électromagnétique
 - b. absorption/émission
 - c. les différentes spectroscopies
2. Spin nucléaire et résonance
 - a. Levée de dégénérescence
 - b. Le phénomène de résonance
3. Basse et haute résolution
 - a. Noyaux en RMN
 - b. Spectres basse résolution
 - c. La haute résolution
 - d. Déplacement chimique
4. L'expérience RMN
 - a. L'appareillage
 - b. L'expérience RMN

II. La Spectroscopie R.M.N. ^1H

1. Exemples de spectres
2. L'intégration
 - a. L'équivalence chimique
 - b. Exemples
3. Déplacement chimique
 - a. Le blindage des noyaux
 - b. Effets électroniques
 - c. Anisotropie diamagnétique
 - d. Les protons échangeables
 - e. Les tables
4. Couplage spin-spin
 - a. Principe : constante de couplage J
 - b. Loi de Karplus
 - c. Règle du N+1
 - d. Couplages du second ordre

III. Application à la détermination de la structure de composés organiques

1. Méthode
2. Exemple

Conclusion : extension au ^{13}C , RMN 2D et I.R.M.

Introduction :

Deux étapes sont généralement nécessaires à l'identification d'une substance organique qu'elle soit naturelle ou produite par synthèse.

- la première est sa purification le plus souvent par chromatographie,
- la seconde est la détermination de sa structure développée puis spatiale.

Pour la réalisation de la seconde étape les méthodes spectroscopiques sont les plus utilisées. Phénomène découvert par les physiciens Bloch et Purcell en 1945, la Résonance Magnétique Nucléaire leur vaut le prix Nobel en 1952.

I. Principes généraux de la R.M.N.

1. Spectroscopies : interaction onde/matière

a. l'onde électromagnétique

Une radiation électromagnétique, telle que la lumière, est associée à une onde sinusoïdale caractérisée par les grandeurs classiques : longueur d'onde λ et amplitude.

Schéma du Vollhardt sur la propagation d'une onde.

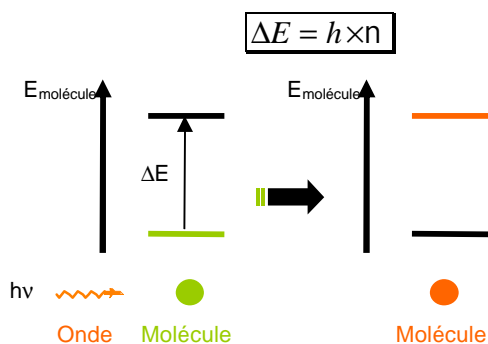
La fréquence est donnée par $\nu = \frac{c}{\lambda}$

L'énergie associée à une onde est donnée par $E = h \times \nu$

$c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $h = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

b. absorption/émission

Les molécules absorbent la radiation électromagnétique sous forme de paquets discrets d'énergie ou quanta. L'absorption n'a lieu que si l'énergie apportée par l'onde correspond exactement à un quantum de la molécule ΔE , soit :



L'énergie absorbée provoque une transition électronique ou nucléaire dans la molécule que l'on appelle l'excitation. La durée de vie de l'état peut être très court et le retour à l'état d'équilibre provoque l'émission d'une onde électromagnétique de même longueur d'onde.

La comparaison entre le faisceau émergent et l'émis donne lieu aux deux spectroscopies d'absorption et d'émission.

c. les différentes spectroscopies

DE (kJ.mol ⁻¹)	1250	150	8	0,4	4.10 ⁻⁴	4.10 ⁻⁶
s (cm ⁻¹)	10 ⁶	10 ⁵	10 ⁴ 10 ³	10 ² 10 ¹	10 ⁰	10 ⁻¹ 10 ⁻²
l (m)	50.10 ⁻⁹	800.10 ⁻⁹	20.10 ⁻⁶	10 ⁻³	0,1	1
Ondes	Rayons X	UV-Visible	Proche IR	IR lointain	Micro-ondes	Ondes
Transitions	Electrons De coeur	Electrons De valence	Vibrationnelle	Rotationnelle	Rotationnelle	Spin Nucléaire
Spectroscopie		UV-Vis	IR			RMN

La R.M.N. correspond à des transitions entre les niveaux d'énergie très proches (mJ.mol⁻¹) du spin de certains noyaux. La radiation qui correspond à ces transitions appartient aux domaines des radiofréquences.

2. Spin nucléaire et résonance

a. Levée de dégénérescence

Les protons possèdent tout comme les électrons un spin quantifié. Il obéit aux mêmes règles que le spin de l'électron. C'est une grandeur vectorielle qui se projette sur Oz suivant : $I_z = m_l \times \hbar$, m_l pouvant prendre 2I+1 valeurs.

A ce spin est associé un moment magnétique : $\vec{m} = \gamma \times \vec{I}$ avec γ rapport gyromagnétique propre au noyau de spin non nul.

Exemple pour l'hydrogène de spin = 1/2 on aura deux spins nucléaires possibles : $m_l = 1/2$ et $m_l = -1/2$.

b. Le phénomène de résonance

En absence de champ magnétique extérieur le moment magnétique n'a pas de direction privilégiée. Placé dans un champ magnétique le moment magnétique du noyau est caractérisé par l'énergie d'interaction : $E = -\vec{m} \cdot \vec{B}_0$.

m_l pouvant prendre 2I+1 valeurs il y aura 2I+1 niveaux d'énergie possible pour ce noyau, soit pour l'hydrogène deux niveaux possibles, le niveau $m_l = 1/2$ étant le plus peuplé.

A une température donnée le niveau fondamental de plus basse énergie sera le plus peuplé, mais la différence d'énergie entre les niveaux étant très faible, la différence de population sera également très faible. Exemple dans un champ classique pour l'hydrogène ¹H.

Une radiofréquence (B_1) envoyée pour interagir avec les noyaux provoquera le phénomène de résonance nucléaire lorsque son énergie correspondra exactement à la différence d'énergie entre deux niveaux d'énergie nucléaire, soit lorsque la fréquence de l'onde associée sera égale à la fréquence de Larmor des noyaux placés dans le champ B_0 .

$$n_0 = \frac{g \times B_0}{2p}$$

Exemple pour un champ classique de 7 Tesla : environ 300 MHz pour le proton.

3. Basse et haute résolution

a. Différents noyaux en RMN

Le rapport gyromagnétique de chaque noyau va fixer la fréquence de Larmor associée aux noyaux.

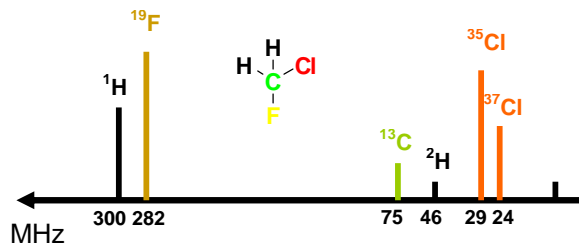
Seuls les noyaux de spin non nuls vont pouvoir résonner en R.M.N.

Table du Vollhardt sur les différents isotopes, leurs fréquences de résonance à 1 T et leur abondance naturelle.

Un autre facteur à prendre en considération sera l'abondance naturelle de chaque isotope.

b. Spectres basse résolution.

Pour la molécule suivante en tenant des paramètres ci-dessus on obtiendrait le spectre basse résolution suivant à 7 T :

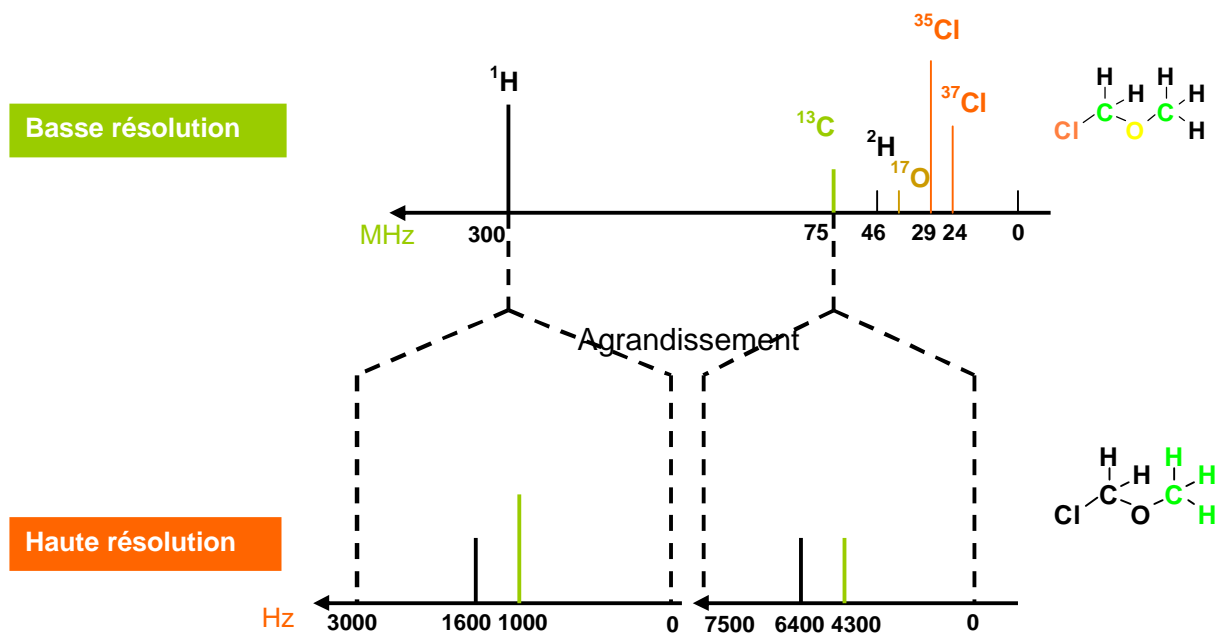


Il est à noter que certains isotopes ont des spins nuls ce qui rend impossible leur détection par RMN : ex ^{12}C et ^{16}O .

Ce spectre est hypothétique, en réalité on travaille en haute résolution sur un noyau en particulier. Il existe des sondes RMN spécifiques à certains noyaux et des sondes large bande qui peuvent se focaliser sur un noyau ou un autre suivant la volonté de l'opérateur. On pourrait s'attendre à une seule fréquence de résonance pour des noyaux identiques placés différemment dans une molécule. Il en est autrement à haute résolution.

c. La haute résolution

Cas de la molécule de chlorométhoxyméthane :



Expérimentalement on observe que les déplacements chimiques pour différents types de proton ou carbone ne sont pas les mêmes. A haute résolution, l'environnement chimique différent permet de distinguer des noyaux identiques placés à des endroits distincts dans une molécule.

d. Déplacement chimique

On définit alors la notion de déplacement chimique δ pour s'affranchir de la dépendance du champ magnétique.

$$d(\text{ppm}) = \frac{n_x - n_{0x}}{n_{0x}} \times 10^6$$

Exemple : une différence de 300 Hz entre la fréquence de résonance de 2 protons à 7 T (300 MHz) conduit à un déplacement chimique de 1 ppm.

4. L'expérience RMN

a. L'appareillage

L'ensemble des différents appareillages est classique de tout spectromètre. La différence essentielle vient de la présence d'un champ magnétique très intense d'où une chambre d'isolement, d'autant plus que pour obtenir de tels champs il est nécessaire d'utiliser des métaux supraconducteurs stables à très basses températures proches du zéro absolu (ébullition de l'hélium).

Schéma du Vollhardt sur le spectromètre R.M.N.

b. L'expérience RMN

Quelques milligrammes d'échantillon sont placés en solution dans environ 0,5 mL de solvant.

Ce solvant ne doit pas contenir trop d'atomes qui absorbent à la fréquence d'étude. Solvants habituels : solvant deutériés (CDCl_3 , CD_3OD ...) pour la RMN ^1H .

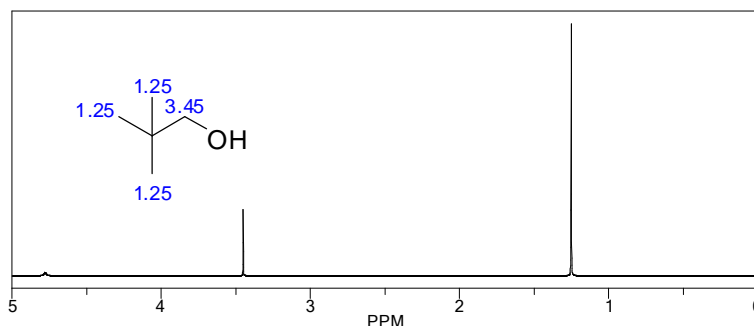
La molécule en solution est introduite dans un tube fin et long puis ce tube est placé dans l'aimant supraconducteur. Le tube est alors placé en rotation pour assurer l'homogénéité de l'échantillon. L'échantillon est soumis à des RadioFréquences pulsées balayant la région spectrale d'intérêt. La réponse est assurée par un détecteur de RF. Et le résultat FID est soumis à une Transformée de Fourier pour obtenir les différentes fréquences de résonance.

II. La Spectroscopie R.M.N. ^1H

1. Exemples de spectres

On utilise comme référence le TétraMéthylSilane car il résonne sous forme d'un seul signal fin dans une zone qui n'interfère pas avec les protons habituels des molécules. Son déplacement chimique sera pris comme référence et égal à 0.

Exemples de spectre ^1H : 2,2-diméthylpropan-1-ol, dans le méthanol CD_3OD à 20 °C dans un champ de 7 T.



On remarque que les 9 protons des méthyles sortent au même endroit et que les protons proches de l'oxygène ont un déplacement chimique plus important. Si le spectre est réalisé dans un autre spectromètre de fréquence de Larmor du proton plus élevé la résolution sera plus élevée.

2. L'intégration

a. L'équivalence chimique

L'environnement chimique des ^1H d'une molécule peut être complètement identique pour deux raisons essentielles :

- par interconversion conformationnelle certains ^1H se retrouvent dans des positions identiques,
- par symétrie de la molécule : plan, axe ou centre

Dans ces deux cas on parlera d'équivalence chimique et on observera un signal pour l'ensemble des ^1H équivalents.

Puisque les intensités vont se sommer l'aire sous le pic sera proportionnelle aux nombres de protons équivalents. C'est ce qu'on appelle l'intégration. Cette grandeur est relative.

b. Exemples

Pour la molécule précédente de 2,2-diméthylpropan-1-ol le signal à 3,45 ppm intègre pour deux et le signal à 1,25 ppm pour 9.

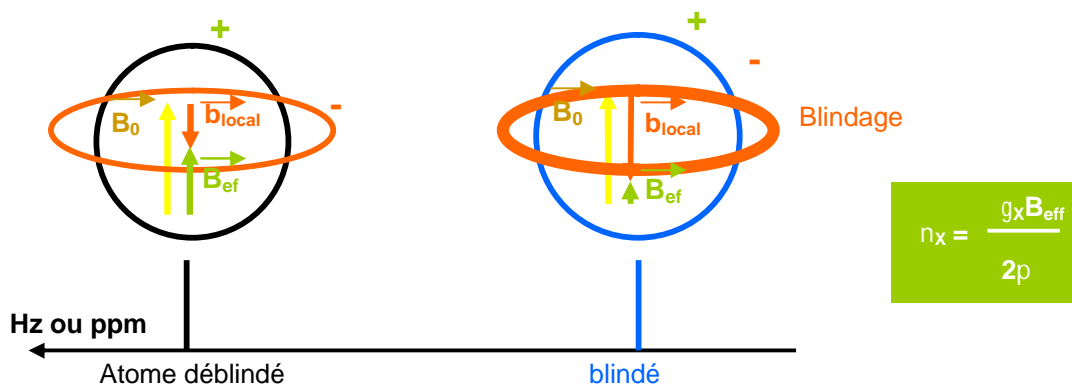
On pourra prendre l'exemple des stéréo-isomères du 2,3-dichlorobutane.

3. Déplacement chimique

a. Le blindage des noyaux

Nous avons déjà vu que l'environnement chimique des noyaux étant responsable de leur déplacement chimique. Ce phénomène est lié au diamagnétisme électronique des noyaux :

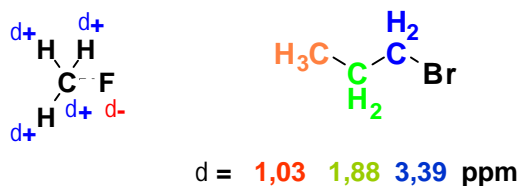
Si l'environnement électronique du noyau est très riche alors la circulation d'électrons provoque un micro champ magnétique local opposé au champ existant qui implique un champ effectif réel vu par le noyau beaucoup plus faible en intensité. La fréquence de résonance est donc plus basse : c'est le phénomène de blindage des noyaux.



b. Effets électroniques

Les effets inductifs seront responsables du blindage des noyaux. Plus l'atome de carbone qui porte l'hydrogène sera appauvri en électrons plus cet hydrogène sera déblindé.

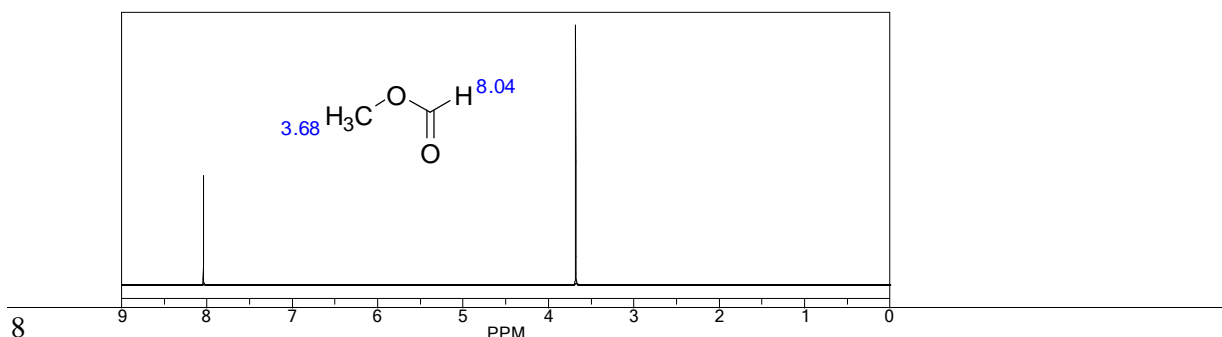
Exemple :



c. Anisotropie diamagnétique

Lorsque les hydrogènes sont portés par des atomes de carbone étant lié par des orbitales de type π à d'autres atomes ils sont fortement déblindés. Ce phénomène est dû à une circulation facile des électrons π et à la création d'un cône de déblindage.

Exemple :



Le phénomène est très marqué également pour les hydrogènes aromatiques.

d. Les protons échangeables

Les atomes d'hydrogènes liés à des hétéro-atomes tels que O, N, S... ont un déplacement chimique fortement influencé par la présence ou non de liaisons hydrogènes.

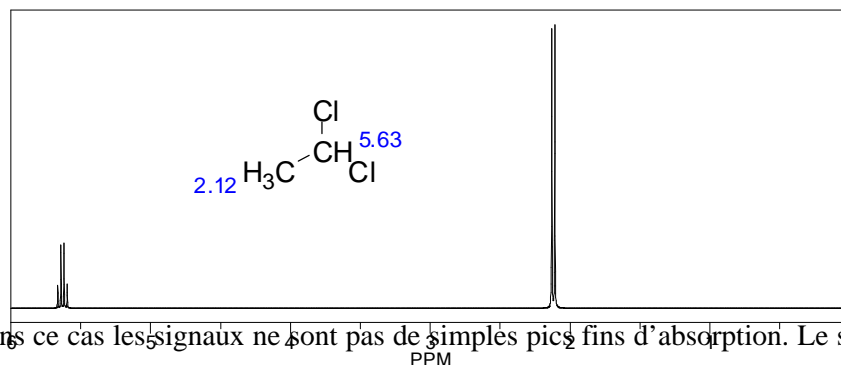
Par exemple on observera un signal pour le H-O de la molécule de 2,2-diméthylpropan-1-ol dans le DMSO- d_6 , par contre dans CD₃OD ce signal disparaît du fait de la réaction d'échange entre protons labiles : $R-O-H + R'-O-D = R-O-D + R'-O-H$

e. Les tables

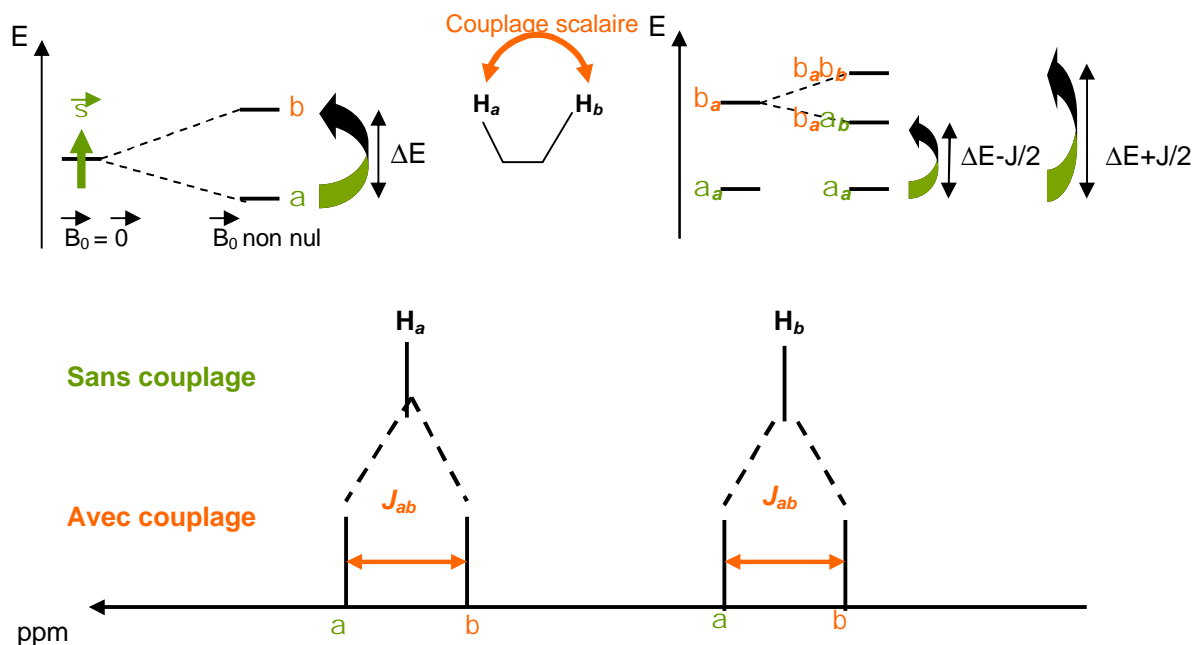
Table du Vollhardt sur les déplacements chimiques caractéristiques des protons.

4. Couplage spin-spin

a. Principe : constante de couplage J



On observe que dans ce cas les signaux ne sont pas de simples pics fins d'absorption. Le signal à 2,12 ppm sort sous forme de deux pics symétriques appelés doublet et le signal à 5,63 ppm sous forme de 4 pics symétriques appelé quadruplet. C'est le phénomène de couplage spin-spin à travers les liaisons σ . La raison est la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire par la présence de voisins.



Lorsque les atomes d'hydrogène sont liés par deux liaisons : 2J , 3 liaisons 3J , 4 liaisons 4J , au-delà les couplages sont très faibles.

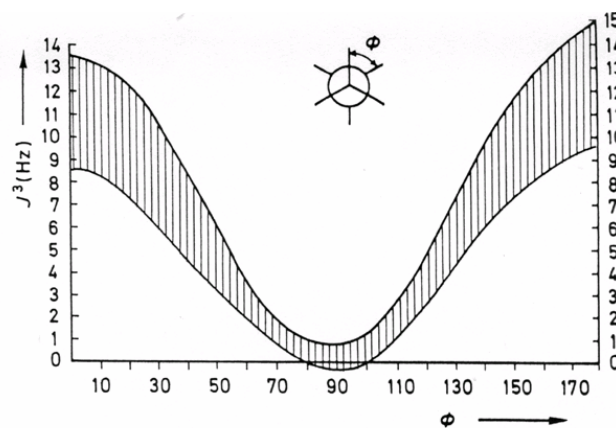
Valeurs classiques :

Table du Vollhardt sur les constantes de couplage classiques de protons géminés ou vicinaux.

b. Loi de Karplus

La valeur de la constante de couplage J_{AB} est liée à l'angle dièdre entre les liaisons C-H.

Expérimentalement on observe que pour les constantes 3J :



$$^3J = \begin{cases} 8,5 \cos^2 \phi - 0,28 & \text{for } 0 \leq \phi \leq 90^\circ \\ 9,5 \cos^2 \phi - 0,28 & \text{for } 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ \end{cases}$$

Dans le cas d'équilibres conformationnels (ex CH_3) 3J aura une valeur moyenne soit environ 7 Hz.

c. Règle du N+1

Dans le cas où un hydrogène à N hydrogènes équivalents en couplage scalaire le signal se scinde en N+1 pics d'intensité liée au triangle de Pascal.

Table du Vollhardt sur les couplages spin-spin les plus fréquemment observés.

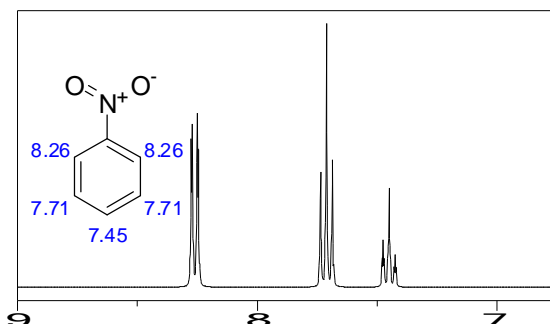
Lorsque des protons sont couplés à des protons non équivalents le signal est plus complexe et tient compte des différents couplages. Un exemple pourra être donné : 3-bromoprop-1-ène

d. Couplages du second ordre

Lorsque deux ^1H couplés entre eux possèdent un déplacement chimique proche : $|\nu_A - \nu_B| < 7J_{AB}$

Alors les signaux sont modifiés et on observe un effet de toit (couplage du second ordre).

Exemple :



Pour les protons à 7,45 et 7,71 ppm couplés entre eux on observe une perte de symétrie des signaux.

III. Application à la détermination de la structure de composés organiques

1. Méthode

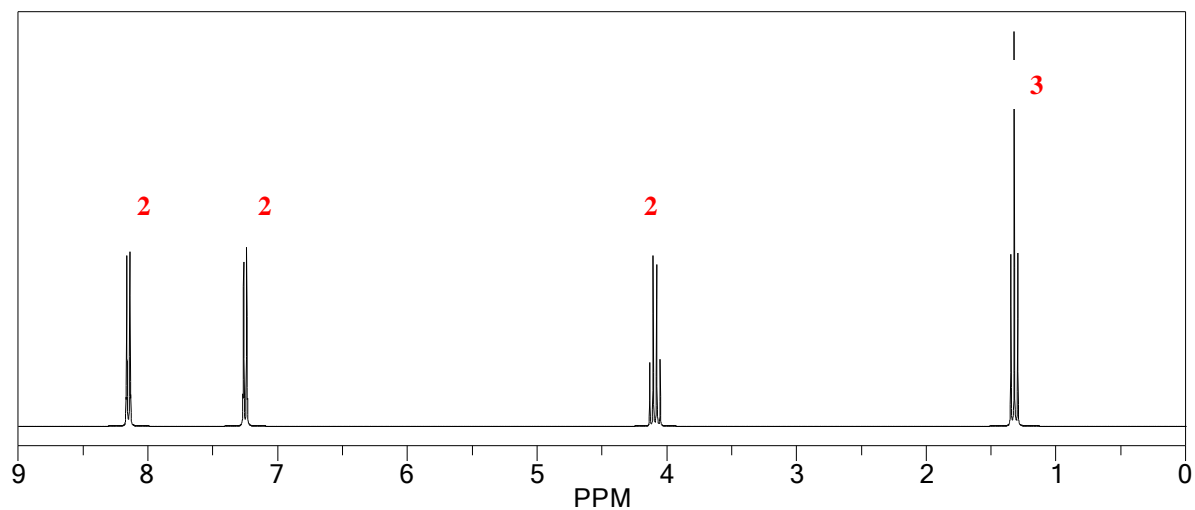
Avec la formule brute on détermine le nombre d'insaturations du composé.

Le spectre I.R. permet de donner les principales fonctions présentes.

L'analyse du spectre R.M.N. ^1H permet de donner l'enchaînement des différents atomes dans la molécule.

2. Exemple

Donner la formule développée du composé de formule brute $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_3$ et présentant le spectre RMN ^1H ci-dessous (CDCl_3 , 90 MHz). Réponse : $\text{NO}_2\text{-Ph-O-CH}_2\text{-CH}_3$



Conclusion : extension au ^{13}C , RMN 2D et I.R.M.