

CHAPITRE 14 :
SPECTROSCOPIE DE RÉSONANCE
MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE DU PROTON
R.M.N.

Pierre-André LABOLLE

Lycée International des Pontonniers

Mars 2019

I. Qu'est-ce que la RMN ?

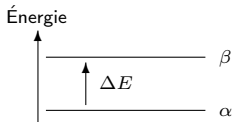
1. Quels sont les noyaux concernés ?

- La RMN est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux.
- Tous les noyaux possèdent une charge électrique en rotation sur elle-même, ce qui confère à **CERTAINS** d'entre eux des propriétés magnétiques exploitables.
- Noyaux se prêtant bien à la RMN : ^1_1H , $^{13}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{19}_9\text{F}$, $^{11}_5\text{B}$, $^{17}_8\text{O}$, ...
- Noyaux ne se prêtant pas à la RMN : $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, $^{32}_{16}\text{S}$, ...
- Noyaux se prêtant à la RMN mais dont l'étude est rendue difficile en raison de phénomènes complexes : ^2_1H , $^{14}_7\text{N}$, ...
- Pour le proton ^1_1H , les spectres obtenus fournissent le maximum de renseignements pratiques donc notre étude se limitera à ce seul noyau, même si la RMN de $^{13}_6\text{C}$ est également très utilisée.

I. Qu'est-ce que la RMN ?

2. Que fait-on expérimentalement ?

- On soumet les noyaux ^1_1H à un champ magnétique uniforme et intense en plaçant un échantillon de la matière à analyser dans un instrument pour le moins encombrant !
- Dans ce champ magnétique, le noyau ^1_1H peut occuper deux niveaux d'énergie différents, notés α et β :



- Si l'on envoie sur cet échantillon un photon (rayonnement électromagnétique) de fréquence ν telle que $E_{\text{photon}} = h \cdot \nu = E_{\beta} - E_{\alpha}$, alors le noyau peut absorber l'énergie véhiculée par l'onde électromagnétique et résonner à cette fréquence (d'où le nom de RMN).

I. Qu'est-ce que la RMN ?

2. Que fait-on expérimentalement ?

- Les noyaux reviennent ensuite à l'état fondamental α en émettant de l'énergie (sous forme d'un photon) et c'est cette énergie que l'on mesure.
- Comme les niveaux d'énergie α et β dépendent de l'environnement chimique du noyau, tous les protons ^1_1H ne seront pas sensibles aux mêmes photons.
- Selon l'environnement chimique des protons, la fréquence à laquelle ils entreront en résonance sera différente et il est donc possible de déduire des spectres RMN des informations sur la constitution de la molécule.
- D'une manière générale, plus un proton est proche d'un atome électronégatif, plus la fréquence ν à laquelle il va résonner sera grande.

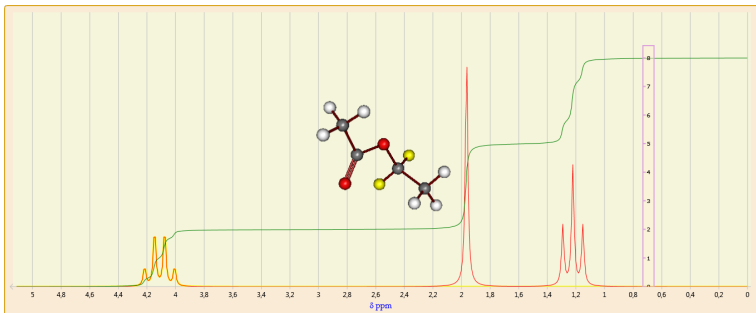
II. Spectres de RMN

1. Obtention

- Voir le schéma de l'appareil ci-joint.
- L'échantillon à analyser est dilué dans un solvant ne produisant pas de signal dans le domaine spectral étudié.
- Les ondes électromagnétiques utilisées appartiennent aux ondes radio (généralement 60, 80 ou 100 MHz).

II. Spectres de RMN

1. Obtention



II. Spectres de RMN

2. Lecture

- En ordonnée : intensité du signal radio capté.
- En abscisse : déplacement chimique δ en ppm tel que $\delta = \frac{\nu - \nu_{réf}}{\nu_{spectro}}$
- ν : fréquence à laquelle une résonance a été mesurée
- $\nu_{réf}$: fréquence de résonance d'un noyau de référence (origine de l'échelle)
- $\nu_{spectro}$: fréquence de travail du spectromètre RMN
- Le déplacement chimique est indépendant de l'appareil utilisé (il ne dépend que de l'environnement chimique du proton); ses valeurs typiques sont telles que $0,5 \text{ ppm} < \delta < 13 \text{ ppm}$.
- L'aire d'un pic ou d'un signal sur le spectre est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal ; elle est donnée par la courbe d'intégration.
- Remarque : $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$

II. Spectres de RMN

3. Exploitation

- Le déplacement chimique δ est caractéristique d'un proton et de son environnement dans la molécule.
- Dans le spectre, on repère les déplacements chimiques des différents signaux et on consulte une table de référence pour retrouver le type de proton à l'origine du signal.
- Si plusieurs protons ont le même environnement chimique dans la molécule étudiée, ils donneront un signal au même déplacement chimique et l'aire du pic ou du signal sera augmentée, d'où la nécessité de s'intéresser également à la courbe d'intégration.
- Par conséquent, le nombre de signaux présents dans le spectre indique le nombre de groupes de protons équivalents présents dans la molécule.
- Ainsi, le spectre de la propanone ne présente-t-il qu'un seul signal alors que celui du méthanoate de méthyle en présente deux.

III. Multiplicité des signaux

1. Origine

- La présence de multiplets dans les spectres est due à des interactions magnétiques entre protons non équivalents.
- En effet, le champ magnétique propre d'un proton s'ajoute ou se retranche à celui de l'appareil pour les protons voisins.
- Dans le diagramme d'énergie, au lieu de n'avoir qu'un seul niveau β , on a alors deux niveaux possibles pour chaque proton.
- Les protons peuvent donc résonner à d'autres fréquences et il apparaît des multi-plets dans le spectre (doublets, triplets, quadruplets, quintuplets, etc)
- Attention toutefois, ce phénomène ne se manifeste que pour des protons VOISINS et il s'agit d'un EFFET RÉCIPROQUE !

III. Multiplicité des signaux

2. Règle des $(n+1)$ -uplets

Règle des $(n+1)$ -uplets

Un groupe de protons équivalents ayant pour voisins n protons qui ne leur sont pas équivalents présente un signal sous la forme de multiplet à $(n+1)$ pics.

EXERCICES PP136-147 n°15, 17, 19, 25 et 26

EXERCICES DE SYNTHÈSE PP136-147 n°32, 40 et 41