

SPECTRES RMN

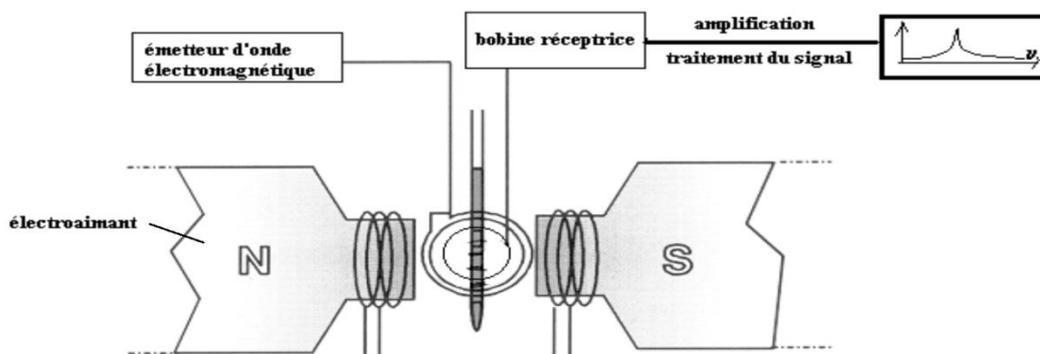
PRINCIPE ET EXPLOITATION

Les techniques de spectroscopie (UV-visible, IR, RMN) reposent sur des transitions entre des niveaux d'énergie. Dans le cas de la résonance magnétique nucléaire (RMN), cette transition s'effectue entre deux niveaux d'énergie d'un noyau d'hydrogène. La RMN permet ainsi de déterminer le nombre et la position des atomes d'hydrogène dans une molécule, et par déduction la structure complète d'une molécule à partir de sa formule brute.

1) PRINCIPE :

Doc1 : Principe de la résonance magnétique du proton

Pour obtenir un spectre RMN on place un tube contenant l'échantillon du composé à l'étude entre les pôles d'un puissant aimant produisant un champ magnétique d'intensité B (voir schéma ci-dessous). Les noyaux d'hydrogène se comportent alors comme des « boussoles » et s'alignent parallèlement ou antiparallèlement au champ magnétique suivant deux niveaux d'énergie qui dépendent de B et de l'environnement des noyaux. Le tube est ensuite soumis à une onde électromagnétique de fréquence variable (onde radio). Quand l'énergie de cette onde correspond exactement à la différence d'énergie entre les états de faible et de haute énergie, elle est absorbée par certains noyaux qui se retrouvent dans un état d'énergie excité. Ils retombent ensuite dans leur état d'énergie stable par un phénomène de relaxation, en émettant un rayonnement de fréquence f. C'est ce rayonnement que le spectromètre détecte et qu'il restitue sous forme de spectre.



Doc2 : Le déplacement chimique

Le signal émis lors de la désexcitation du proton dépend de son environnement chimique (nombre et nature des atomes proches). A la fréquence f de ce signal est liée une grandeur appelée « déplacement chimique », notée δ :

$$\delta = \frac{f - f_{\text{réf}}}{f_0} \cdot 10^6 \quad \delta \text{ s'exprime en parties par million (ppm)}$$

f_0 = fréquence du champ magnétique auquel on soumet les protons

$f_{\text{réf}}$ = fréquence d'un produit de référence (généralement le tétraméthylsilane ou TMS)

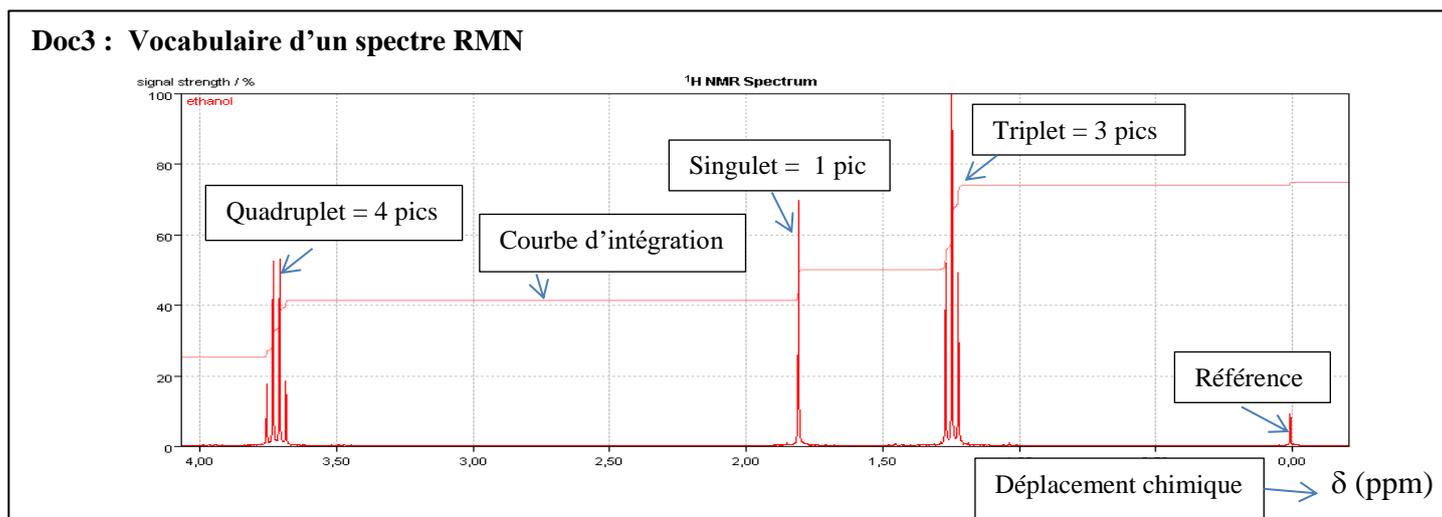
Chaque proton suivant son environnement chimique est donc caractérisé par un déplacement chimique.

S'approprier :

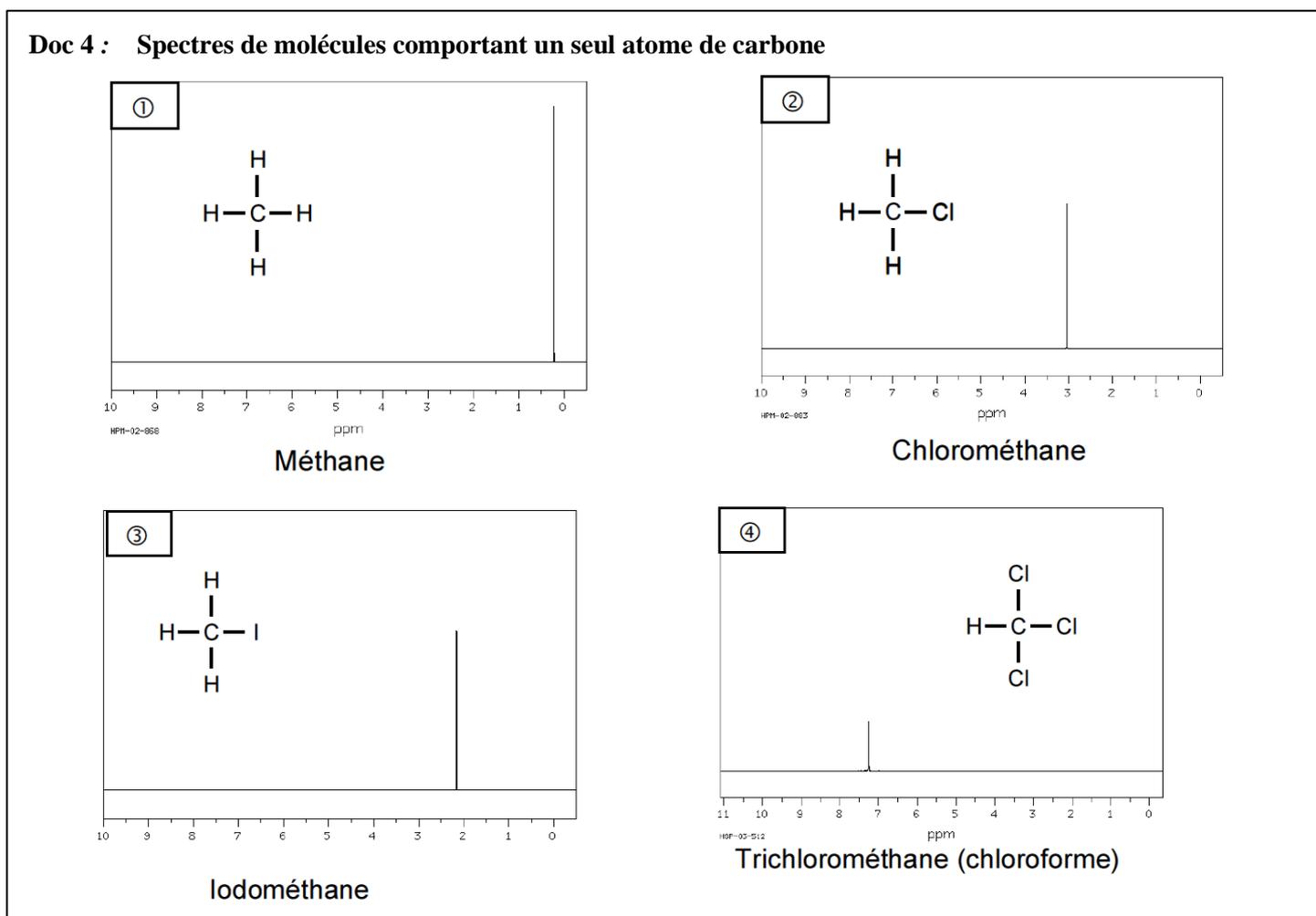
Q1. Que mesure un spectrophotomètre RMN et à quoi cela peut-il servir ?

2) INFORMATIONS CONTENUES DANS UN SPECTRE RMN :

Avant de commencer, il convient de maîtriser le vocabulaire lié à cette analyse (lire attentivement le doc.3) :



2.1) À QUOI CORRESPONDENT LES PICS ?

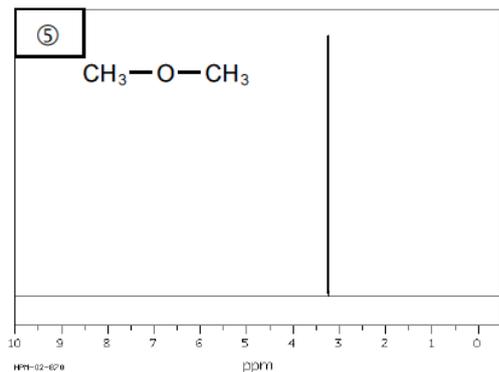


Analyser :

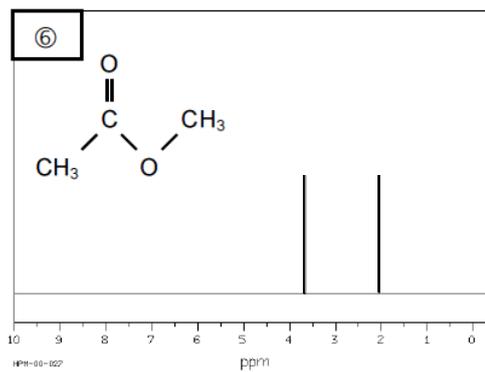
Q2. Combien d'atomes d'hydrogène sont portés par l'atome de carbone de chaque molécule du doc. 4 ? Combien de signaux RMN sont observés ? Quelle hypothèse peut-on formuler ?

Doc 5 : Environnement chimique et protons équivalents

On appelle protons équivalents, des noyaux d'hydrogène ayant le même environnement chimique et possédant le même déplacement chimique



Éther diméthyle



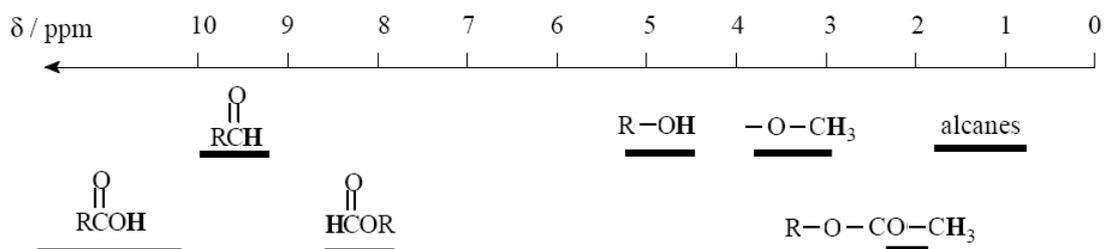
Éthanoate de méthyle

Analyser :

Q3. Comparer les spectres du doc. 5 et interpréter les différences en cherchant les protons équivalents.

2.2) DE QUOI DÉPEND LE DÉPLACEMENT CHIMIQUE δ ?

Doc 6 : Table simplifiée de valeurs de déplacements chimiques



Analyser :

Q4. Comparer les spectres du doc. 4 et proposez une explication à la différence de déplacement chimique des pics.

Q5. En vous aidant du doc. 6, attribuer aux deux pics du spectre n°6 les protons correspondants.

Valider

Q6. Combien de signaux observerait-on sur le spectre RMN de la molécule de méthanol ?

Q7. Placer sur l'axe ci-dessous les positions relatives de ces signaux :



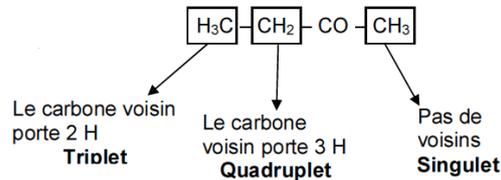
2.3) QUELLE EST L'ORIGINE DE LA MULTIPLICITÉ DES PICS ?

Doc. 7 : Multiplicité des pics

Si un atome d'hydrogène (ou un ensemble d'atomes d'hydrogène équivalents) a n atomes d'hydrogènes portés par des atomes de carbone immédiatement voisins, son signal RMN sera scindé en $(n + 1)$ pics. Ce phénomène est appelé « multiplicité du signal en un $(n+1)$ -uplet ».

La multiplicité d'un pic informe donc sur le nombre d'atomes d'hydrogène porté par le (ou les) carbone adjacent.

Exemple pour la molécule « butanone » :

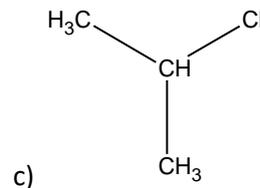
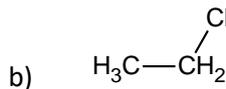
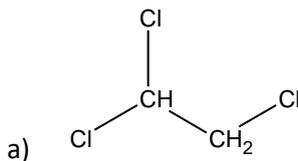


Remarques :

- Un hydrogène du groupe hydroxyle (OH), carboxyle (COOH) ou amino (NH₂) n'est couplé à aucun proton
- Des protons équivalents ne se couplent pas entre eux

Analyser :

Q8. Indiquer pour chacune des molécules suivantes le type de massif (singulet, triplet, ...) correspondant à chaque proton ou groupe de protons équivalents :

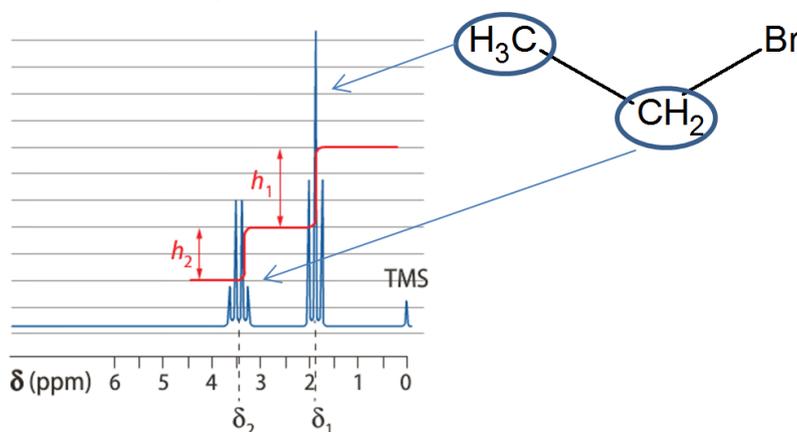


2.4) À QUOI CORRESPOND LA COURBE D'INTÉGRATION ?

Doc.8 : Traiter une courbe d'intégration

L'aire comprise sous le pic d'un signal RMN est directement proportionnelle au nombre de noyaux d'hydrogène correspondant à ce pic. La courbe d'intégration sert à calculer le rapport des aires sous le pic.

Exemple avec le spectre du bromoéthane :



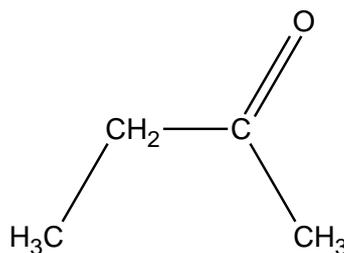
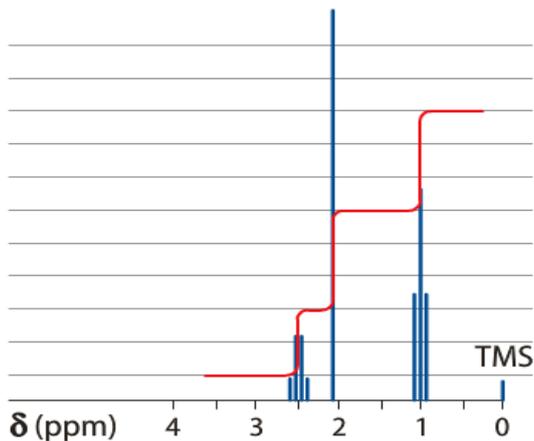
L'aire du massif correspondant à δ_1 est 1,5 fois plus grande que celle du massif correspondant à δ_2 : $\frac{h_1}{h_2} = \frac{3}{2} = 1,5$

Donc le nombre de protons correspondant à δ_1 est 1,5 fois plus grand que celui du massif correspondant à δ_2 .

On sait que la molécule comporte 5 protons. Pour respecter la proportion de 1,5 on en déduit que 3 protons entrent en résonance à δ_1 et 2 protons à δ_2 .

Analyser :

Q9. Expliquer l'allure de la courbe d'intégration correspondant à la molécule suivante :



3) DÉTERMINATION DE LA FORMULE DÉVELOPPÉE D'UNE MOLÉCULE À PARTIR DE SON SPECTRE RMN :

A partir du spectre RMN d'une molécule, il est possible de déterminer sa formule développée, connaissant sa formule brute. Pour cela on exploite :

- Les valeurs des déplacements chimiques,
- La multiplicité des différents pics
- La courbe d'intégration

Valider :

Q10. À partir du spectre RMN ci-dessous, établir la formule semi-développée de l'alcool de formule brute $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$:

