

[Date]

CHM 211 S1 Partie 2

Éléments de la spectroscopie

Chapitre 4 : Introduction à la RMN

2024-2025

**Pr TIH A. /Pr ZONDEGOUMBA E /
Dr NONO NONO EC**

Table des matières

CHAPITRE IV : LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEOLAIRE (RMN)	1
1- Principe de base :	1
a. Notion de famille de protons (^1H)	2
b. Spectre RMN ^1H	3
c) Fréquence de référence	3
d. Notion de déplacement chimique	3
2- Interprétation des pics :	8
3- Applications pratiques :	9
4- Exercices d'application	9

CHAPITRE IV : LA RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEOLAIRE (RMN)**1- Principe de base :**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est la branche de la technique d'analyse (utilisée pour étudier la structure moléculaire des composés organiques) qui traite de l'interaction des noyaux des atomes de la molécule avec le rayonnement électromagnétique dans la zone des fréquences radio (1cm à 1km). Seuls les noyaux ayant ces raies caractéristiques peuvent réagir le rayonnement électromagnétique : il s'agit de ^1H et ^{13}C qui ont un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ parce qu'ils présentent un nombre de masse et un numéro atomique impair. Leur interaction avec le rayonnement électromagnétique permet de savoir leur nombre et leur répartition dans une molécule à partir des graphiques. Les noyaux avec le spin demi-entier ($1/2$) tournent sur eux-mêmes : cela les assimile à de petits aimants ou à des flèches.

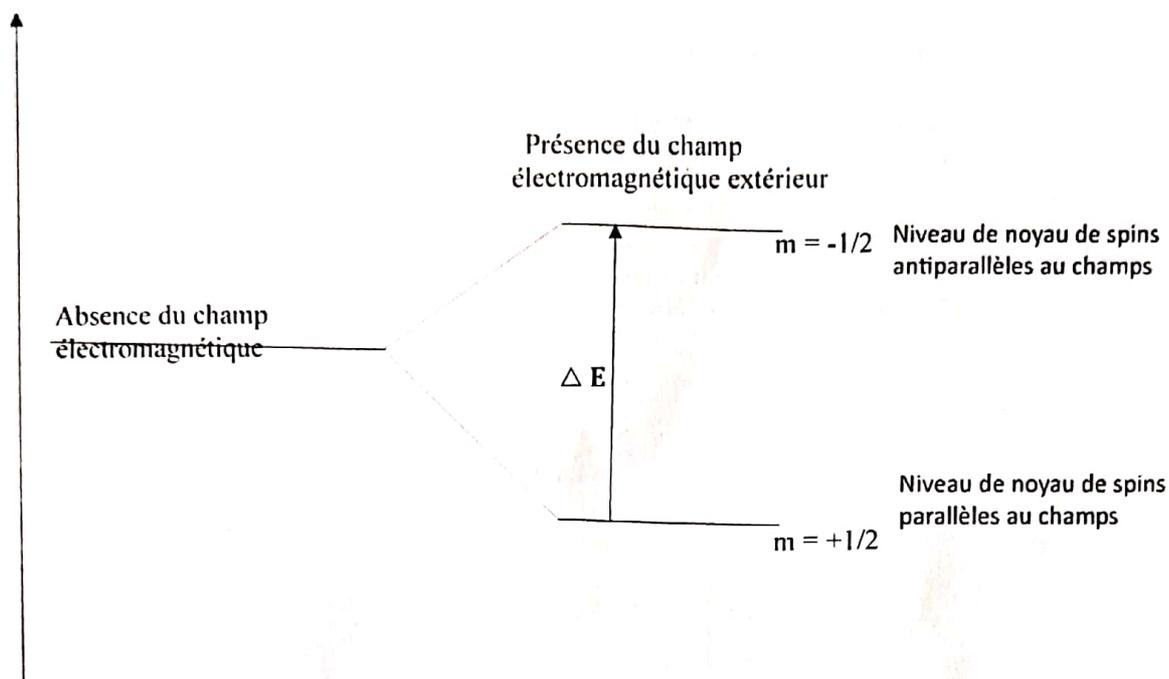
Dans un espace sans champ magnétique extérieur, les noyaux de même espèce s'orientent de manière à avoir une résultante magnétique égale à zéro. Il n'y a qu'un seul niveau énergétique.

Avec la présence d'un champs magnétique extérieur, les noyaux vont aligner leur spin soit parallèlement soit antiparallèlement au champ magnétique extérieur. Ceci crée des niveaux énergétiques différents, et la différence d'énergie entre les 2 niveaux est donnée par l'expression :

γ : constante gyromagnétique

$$\Delta E = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

B_0 : champs magnétique extérieur



Les noyaux de même espèce et de spin $+1/2$ et $-1/2$ vont se répartir entre les niveaux avec un léger excès de noyau au niveau inférieur. Cette répartition se fait selon la loi de Boltzmann :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{(-\Delta E/KT)}$$

Un noyau pour effectuer la transition du niveau fondamental au niveau supérieur, doit absorber l'énergie électromagnétique dans la zone des radiofréquences. L'appareil identifie la fréquence de l'énergie absorbée par le ou les noyaux et trace sur le papier une ligne appelée signal.

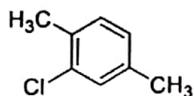
a. Notion de famille de protons (^1H)



Dans une molécule organique, la grande majorité de protons est portée par les atomes de carbone. Quelques-uns sont portés par les hétéroatomes. Les électrons de ces atomes adjacents par leur rotation génèrent des champs magnétiques. Ces derniers peuvent s'ajouter ou se retrancher au champ magnétique appliqué. L'environnement chimique d'un noyau ou d'un groupe de noyau similaires est la contribution magnétique de tous les noyaux adjacents à ce noyau ou à ce groupe de noyaux de même espèce. Tous les noyaux qui subissent le même effet magnétique ont le même environnement chimique et sont donc considérés comme appartenant à la même famille de protons. La recherche des familles de protons doit tenir compte de la présence des éléments de symétrie.

Exemples

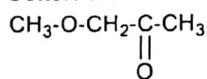
$\text{CH}_3\text{OCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$: 3 familles de protons



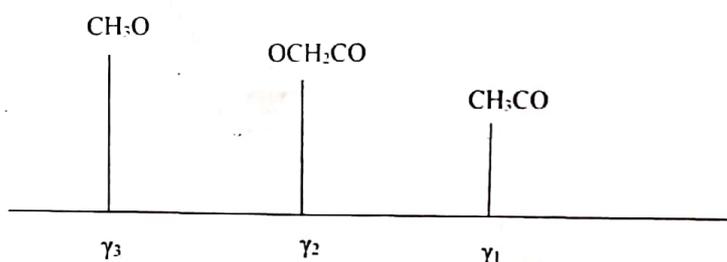
: 5 familles de protons

b. Spectre RMN ^1H

Considérons un composé de formule semi-développée

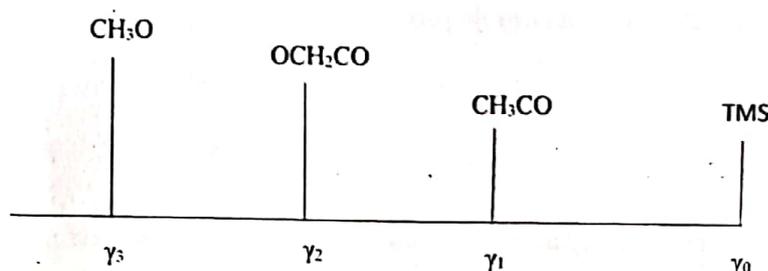


: Il possède 3 familles de protons. Donc en RMN, il y aura 3 fréquences d'excitation différentes correspondant aux énergies de transition de ces trois familles. Ces trois fréquences seront tracées comme des lignes sur le papier : et cela constituera le spectre RMN du proton (RMN ^1H).



c) Fréquence de référence

Ces fréquences représentées comme des lignes sur cette droite n'ont pas de valeurs exploitables. Il faut absolument qu'on les compare avec une **fréquence de référence**. Cette dernière est celle du tétraméthylsilane (TMS) de formule $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ qui se trouve à droite de l'échelle allant de droite vers la gauche. Elle est aussi hors de la zone de la majorité des fréquences des groupements d'atomes en chimie organique. Par convention, la fréquence du TMS est la fréquence d'origine $\gamma = 0$ ou fréquence de référence.



d. Notion de déplacement chimique

Des expériences ont montré qu'en modifiant l'intensité du champs magnétique intérieur, les valeurs des fréquences obtenues pour chaque famille de protons sont modifiées aussi. Mais en divisant ces fréquences obtenues pour chaque famille par la valeur du champs magnétique employé (puissance de l'appareil) dans chaque cas, on constate qu'on retrouve la même valeur pour chaque famille de protons quel que soit la puissance de l'appareil. A chaque famille de proton correspondra un rapport de la fréquence de résonance en Hertz sur la fréquence de l'appareil en Mhz qui est le déplacement chimique en parti par million (ppm).
 $\nu_{\text{Hx}} = \gamma \cdot \text{H}_x / \gamma_{\text{app}}$

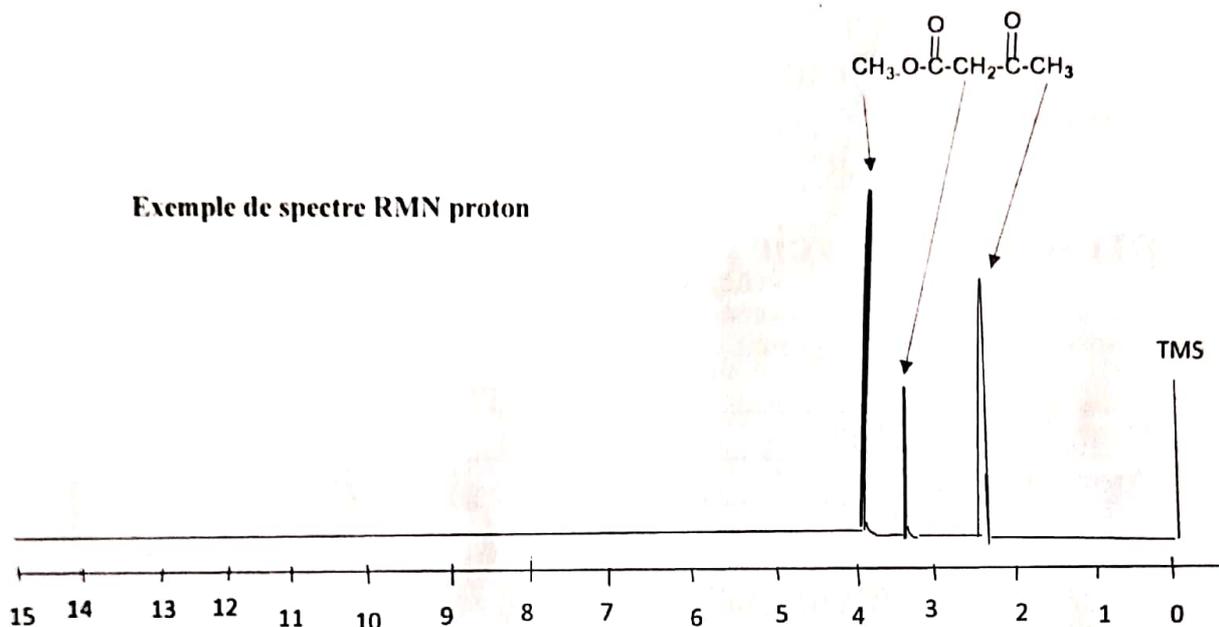
Exemples

Soit une famille de protons de fréquences de résonance 120 Hz prise dans un appareil de puissance 60Mz ou $60 \cdot 10^6$ Hz. Le rapport pour décrire la position de cette famille est

$$\nu_{\text{Hz}} = \gamma_{\text{H}_\nu} / \gamma_{\text{app}} = 120 / 60 \cdot 10^6 ; \text{ Soit } 2 \cdot 10^{-6}$$

La convention demande qu'on remplace 10^{-6} par l'expression ppm. On a ainsi obtenu une échelle de déplacement chimique de tous les protons qu'on peut trouver sur les molécules organiques. Elle s'étend de 0 à 15 ppm. 0 correspond au TMS.

Exemple de spectre RMN proton



hydrocarbures saturés.

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Méthane CH_4	0,23
Alkyle primaire R-CH_3	0,8 - 1,0
Alkyle secondaire $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}_2$	1,2 - 1,4
Alkyle tertiaire $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{CH}$	1,4 - 1,7

hydrocarbures insaturés

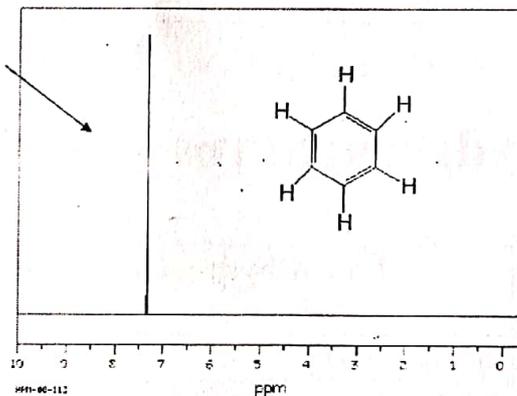
Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Alcène terminal $R_2C=CH_2$	4,6 - 5,0
Alcène non terminal $R_2C=C HR'$	5,2 - 5,7
Alcyne vrai $RC\equiv CH$	1,7 - 3,1
Allylique $R_2C=C \begin{matrix} CH_3 \\ R' \end{matrix}$	1,6 - 1,9

présence de cycle aromatique et conséquence

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Benzylque $ArCH_2R$	2,2 - 2,5
Aromatique ArH	6,0 - 9,5

Spectre du benzène

δ (H-Ar) voisin de 7



On retiendra :

Les protons aromatiques sont très déblindés.

présence d'hétéroatomes électro-négatifs

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
Chloroalcane RCH_2Cl	3,6 - 3,8
Bromoalcane RCH_2Br	3,4 - 3,6
Iodoalcane RCH_2I	3,1 - 3,3
Éther RCH_2OR'	3,3 - 3,9
H en α du groupe alcool RCH_2OH	3,3 - 4,0
Cétone $RCOCH_3$	2,1 - 2,6
Aldéhyde $RCOH$	9,5 - 9,6
Acide carboxylique $RCOOH$	environ 13

On retiendra :

Les atomes H sont **déblindés** ($\delta \gg 1$) si l'atome C qui les porte, est lié à un atome électronégatif. On remarque que le H des aldéhydes et des acides carboxyliques sont les plus déblindés (δ de 9 à 13).

les alcools et les amines

Type d'hydrogène	Déplacement chimique δ en ppm (par rapport au TMS)
H du groupe alcool ROH	variable ⁽¹⁾ de 0,5 - 5,0 suivant R pic peu net
H du groupe amine RNH_2	suivant R pic peu net variable ⁽¹⁾ de 0,5 - 5,0

⁽¹⁾ cette valeur variable est due à la possibilité qu'a ce H, à faire des liaisons hydrogène.

On retiendra :

On en déduit que les H de OH ou NH_2 ne s'attribuent pas en raisonnant sur le déplacement.

Tableau n°6 : influence de l'électronégativité d'un substituant sur les H d'un groupement méthyle.

CH_3Z	CH_3F	CH_3OH	CH_3Cl	CH_3Br	CH_3I	CH_3H
Électronégativité de Z	4,0	3,4	3,2	3,0	2,7	2,2
δ des H du groupe CH_3 en ppm	4,26	3,40	3,05	2,68	2,16	0,23

On retiendra :

Plus l'électronégativité de Z augmente, plus le proton est déblindé.

Tableau n°7 : effets cumulatifs de plusieurs substituants.

	CH_3Cl	CH_2Cl_2	CHCl_3
δ/ppm	3,05	5,30	7,27

Tableau n°8 : influence de la distance par rapport au groupement électroattracteur sur le déplacement.

	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—Br}$			$(\text{CH}_3)_2\text{CH—I}$	
δ/ppm	1,06	1,81	3,47	1,89	4,24

On retiendra :

L'effet de déblindage dû à la présence de groupe électroattracteur diminue rapidement lorsque la distance augmente par rapport au carbone qui le porte.

Quelques déplacements pour le carbone 13 : ^{13}C

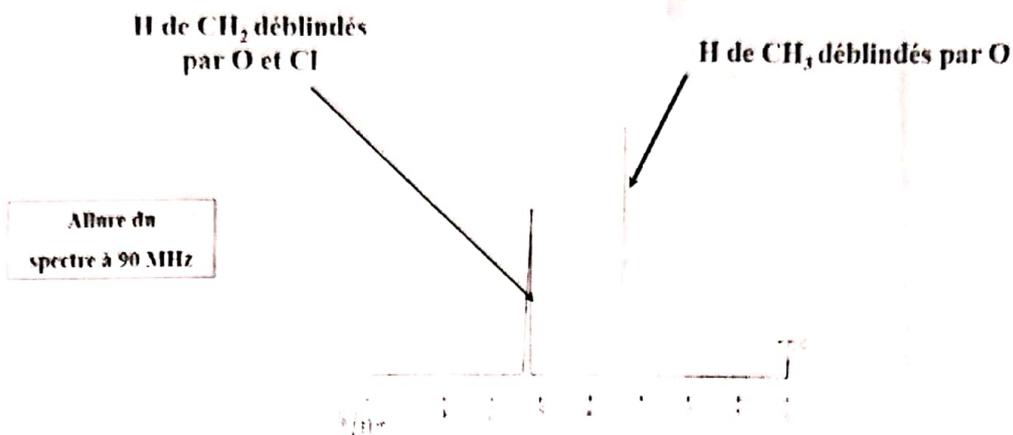
Structure	Déplacement chimique δ / ppm
Carbonyle (cétone)	205 - 220
Carbonyle (aldéhyde)	190 - 200
Carbonyle (ester, acide)	170 - 185
Aromatique	125 - 150
Alcène	115 - 140
Alcyne	67 - 85
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$	50 - 65
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{Cl}$	40 - 45
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{NH}_2$	37 - 45
$\text{R}_3\underline{\text{C}}\text{H}$	25 - 35
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CO-}$	20 - 30
$\text{R}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2$	16 - 25
$\text{R}\underline{\text{C}}\text{H}_3$	10 - 15

2- Interprétation des pics :

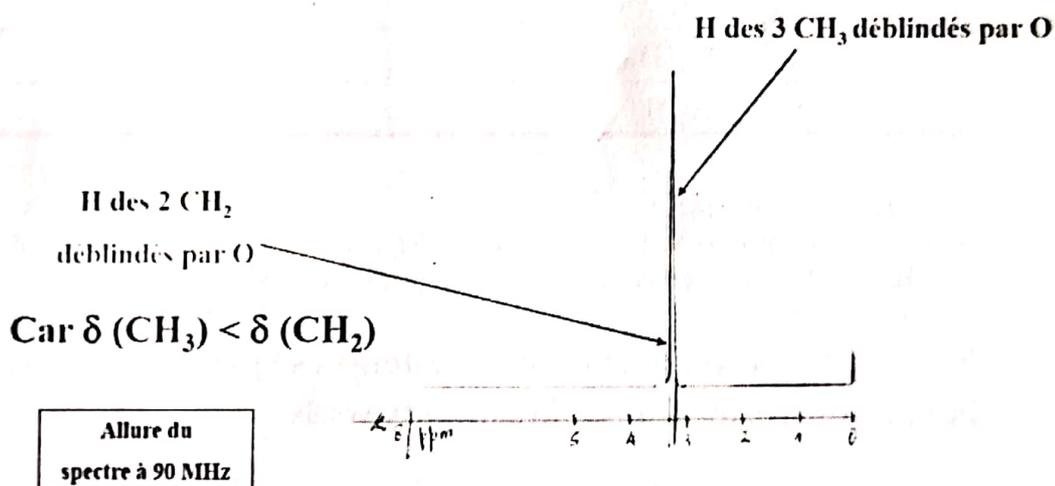
Les pics dans les spectres RMN sont attribués à des atomes spécifiques dans une molécule en fonction de leur environnement chimique, ce qui permet d'identifier les différents types d'atomes présents

Exemples d'interprétation de quelques spectres à partir de la comparaison des déplacements seuls

1^{er} exemple Cl-CH₂-O-CH₃



2^e exemple CH₃OCH₂CH₂OCH₃



3- Applications pratiques :

La RMN du proton et du carbone est largement utilisée en chimie organique pour caractériser les composés organiques C.A.D pour déterminer la structure des composés organiques, y compris la connectivité atomique, les groupes fonctionnels et la stéréochimie. La RMN du proton et du carbone aussi est utilisée dans de nombreux domaines, tels que la recherche pharmaceutique, l'analyse des polymères, la biochimie et la médecine.

4- Exercices d'application

Les thèmes clés pour donner une généralité succincte sur la RMN du proton et du carbone sont les suivants :

5- Principe de base :

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse utilisée pour étudier la structure moléculaire des composés organiques

6- Spectres RMN :

Les spectres RMN du proton et du carbone fournissent des informations sur l'environnement chimique des atomes de ces éléments dans une molécule

7- Chimie organique :

La RMN du proton et du carbone est largement utilisée en chimie organique pour déterminer la structure des composés organiques, y compris la connectivité atomique, les groupes fonctionnels et la stéréochimie.

8- Interprétation des pics :

Les pics dans les spectres RMN sont attribués à des atomes spécifiques dans une molécule en fonction de leur environnement chimique, ce qui permet d'identifier les différents types d'atomes présents

9- Applications pratiques :

La RMN du proton et du carbone est largement utilisée en chimie organique pour caractériser les composés organiques C.A.D pour déterminer la structure des composés organiques, y compris la connectivité atomique, les groupes fonctionnels et la stéréochimie. La RMN du proton et du carbone est utilisée dans de nombreux domaines, tels que la recherche pharmaceutique, l'analyse des polymères, la biochimie et la médecine.