

Cours S2PC.1 : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton appliquée à l'étude des molécules organiques

Moment magnétique nucléaire

Les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire et un moment magnétique nucléaire qui sont tous deux quantifiés : ils sont équivalents à de petits aimants.

$$\mu = \gamma \times S$$

S : spin

μ : moment magnétique nucléaire

γ : rapport gyromagnétique

Nous étudierons uniquement les noyaux d'hydrogène (proton) tels que $S = 1/2$.

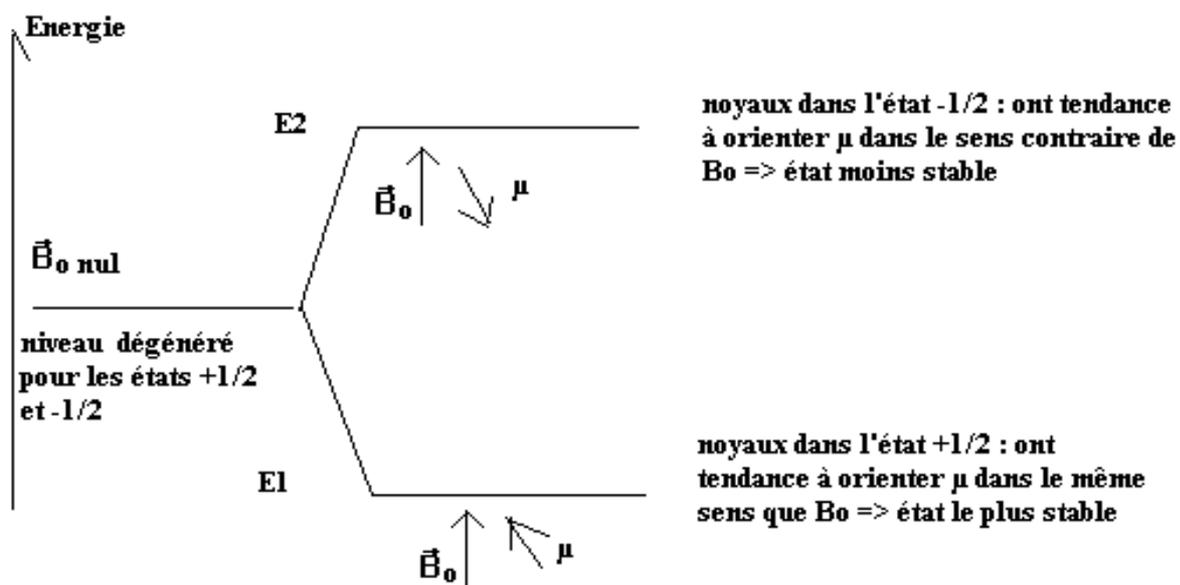
On a en fait deux états de spin possibles : $m_s = +1/2$ ou $-1/2$ (les deux petits aimants ont des sens d'orientation opposés) et deux moments magnétiques possibles (tout se passe comme si certains noyaux tournaient dans un sens et les autres dans l'autre sens).

En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les noyaux, quel que soit leur moment magnétique, ont la même énergie.

Principe de la RMN

Levée de dégénérescence dans un champ magnétique extérieur

Si on applique un champ magnétique extérieur B_0 (unité le Tesla, noté T), les noyaux interagissent différemment suivant l'état de leur moment magnétique ; certains s'orientent dans le même sens que le champ magnétique, d'autres en sens inverse. Ils ont alors des énergies différentes ; on dit qu'il y a « **levée de dégénérescence du niveau d'énergie** » :



$$E_1 = -\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \quad \text{et} \quad E_2 = +\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \quad \text{avec} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{et} \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

La différence d'énergie vaut $E_2 - E_1 = \Delta E = \hbar \gamma B_0$:

- ΔE est très faible ;
- ΔE est proportionnelle au champ appliqué (valeur de B_0) ;
- ΔE dépend de la nature du noyau (valeur de γ).

Exemple : pour le proton, $\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ donc pour un champ magnétique B_0 variant de 2,5 à 11,5 T, on a ΔE variant de 0,7 à $3,2 \cdot 10^{-25} \text{ J}$.

Des noyaux dans l'état E_1 peuvent alors absorber de l'énergie (par exemple sous forme de photons) pour passer dans l'état E_2 : $\Delta E = E_2 - E_1 = \hbar \gamma B_0 = \frac{h \gamma B_0}{2\pi} = h \nu_0$

Soit $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ variant de 100 MHz à 500 Mhz (hautes fréquences).

Ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda_0 = c/\nu_0 \approx 1 \text{ m}$; on est dans le domaine des ondes courtes.

Résonance

Après absorption du rayonnement de fréquence ν_0 , les populations des deux niveaux s'égalisent, on dit qu'il y a saturation. Le retour à l'équilibre constitue la relaxation du système qui correspond à un retour à l'état initiale par un basculement de spin à l'origine d'un courant de cycle qui est mesuré par une bobine entourant l'échantillon et qui est enregistré par l'appareillage. L'intensité du signal est alors proportionnelle aux nombres de noyaux qui changent de spin à la fréquence de résonance.

Influence de l'environnement

En pratique, les noyaux sont toujours dans un environnement qui leur constitue un écran magnétique par rapport au champ extérieur appliqué B_0 .

Cet effet d'écran dépend :

- de l'environnement électronique du noyau ;
- de la place du noyau dans la molécule dont il fait partie ;
- du milieu dans lequel la molécule se trouve (solution, produit pur).

Dans le cas d'un atome d'hydrogène, donc un ensemble proton + électron, la situation est donc liée à l'environnement chimique, plus précisément à la nature de l'atome auquel il est lié et à l'influence des plus proches voisins.

Lorsque l'atome est placé dans le champ émis par l'aimant de l'appareil B_0 , son noyau est en fait soumis à un champ B_{effectif} qui dépend de son environnement chimique tel que $B_{\text{effectif}} = B_0 (1 - \sigma)$ avec σ qui est une constante positive, appelée constante d'écran qui caractérise l'environnement électronique (ou chimique) du noyau.

Les photons susceptibles d'être absorbés pour faire passer les noyaux du niveau E_1 au niveau E_2 ont donc une fréquence ν_0' légèrement plus faible que ν_0 :

$$\Delta E = h \nu_0 = \hbar \gamma B_0 \quad \text{et} \quad \Delta E' = h \nu_0' = \hbar \gamma (B_0)(1 - \sigma) \quad \text{soit} \quad (\nu_0)' = \nu_0(1 - \sigma) < \nu_0$$

L'écart est de quelques centaines de hertz au maximum (pour une valeur de 100 à 200 MHz !). C'est cependant ce petit écart qui va permettre de caractériser l'environnement chimique des noyaux étudiés.

Conclusion : on aura autant de fréquences absorbées ν_0' (notée ν_e par la suite) qu'il y a de noyaux ayant un environnement chimique différent.

Exemple : un proton lié à un oxygène ne présente pas la même constante d'écran qu'un proton lié à un carbone, ils n'absorberont pas à la même fréquence.

Application à l'étude des structures chimiques ; spectres RMN

Déplacement chimique en RMN du proton

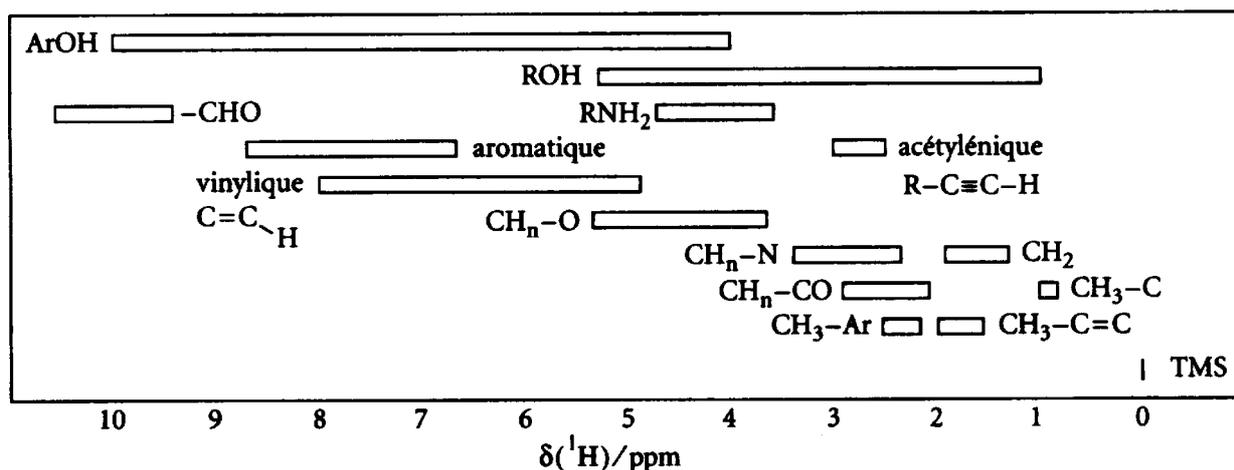
Pour ne plus dépendre de la fréquence ν_0 de l'appareil, on doit utiliser un étalon interne qui servira de référence et qui permettra de régler les appareils afin d'obtenir des spectres avec les mêmes caractéristiques. On fixe une fréquence de référence ν_{ref} , qui est celle des protons du tétraméthylsilane (TMS) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Le déplacement chimique est alors défini comme $\delta = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_e) \times 10^6 = \frac{(\nu_e - \nu_{\text{ref}})}{\nu_0} \times 10^6$; cette valeur est exprimée en ppm (partie par million à cause du 10^6) car les écarts sont très faibles.

Le déplacement chimique est un rapport de fréquence qui est indépendant de B_0 alors que ν_e , ν_{ref} et ν_0 le sont. Ses valeurs ne dépendront donc pas de l'appareil utilisé (de la valeur de B_0 appliqué).

Exemple : si $(\nu_e - \nu_{\text{ref}}) = 200$ Hz et $\nu_0 = 100$ MHz alors $\delta = \frac{(\nu_e - \nu_{\text{ref}})}{\nu_0} = \frac{200}{(100 \times 10^6)} \times 10^6 = 2$ ppm

Ci-dessous les valeurs de déplacement chimique des protons pour différentes fonctions chimiques.



Protons magnétiquement équivalents

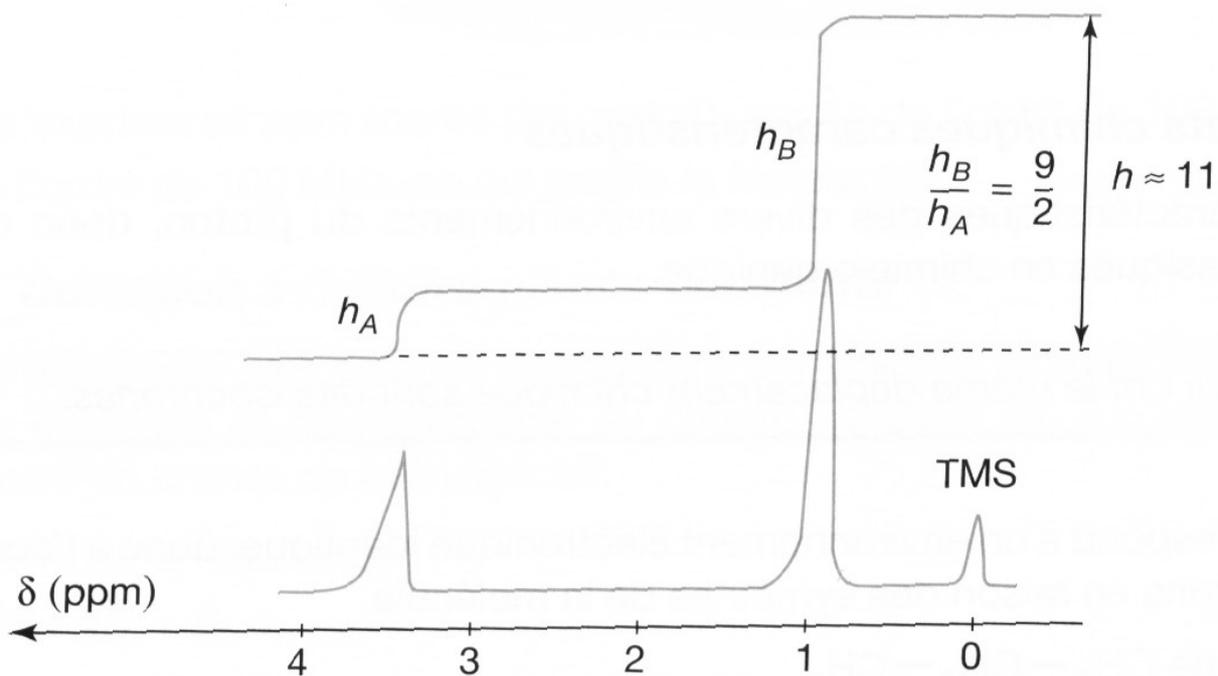
Si deux protons sont interchangeables, on dit qu'ils sont magnétiquement équivalents et ils ont le même déplacement chimique. Dans les faits, on les reconnaît si leur substitution par un autre atome donne pour chacun d'eux, des molécules identiques ou énantiomères. Ainsi, les deux H de CH_2Cl_2 , ou les quatre H de $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ sont équivalents.

Courbe d'intégration

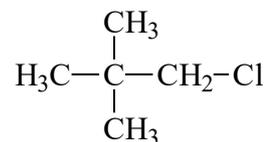
La surface d'un signal d'un groupe de protons magnétiquement équivalents est proportionnelle au nombre de protons qu'il représente.

Les différents paliers de la courbe d'intégration en escalier reflètent les différentes valeurs des intégrations obtenues pour l'aire de chacun des signaux détectés. Les hauteurs des différents paliers sont donc proportionnelles aux aires des signaux et donc aux nombres de protons équivalents.

Le rapport de ces différentes intégrations permet d'obtenir le rapport du nombre de protons appartenant à chacun des signaux observés.

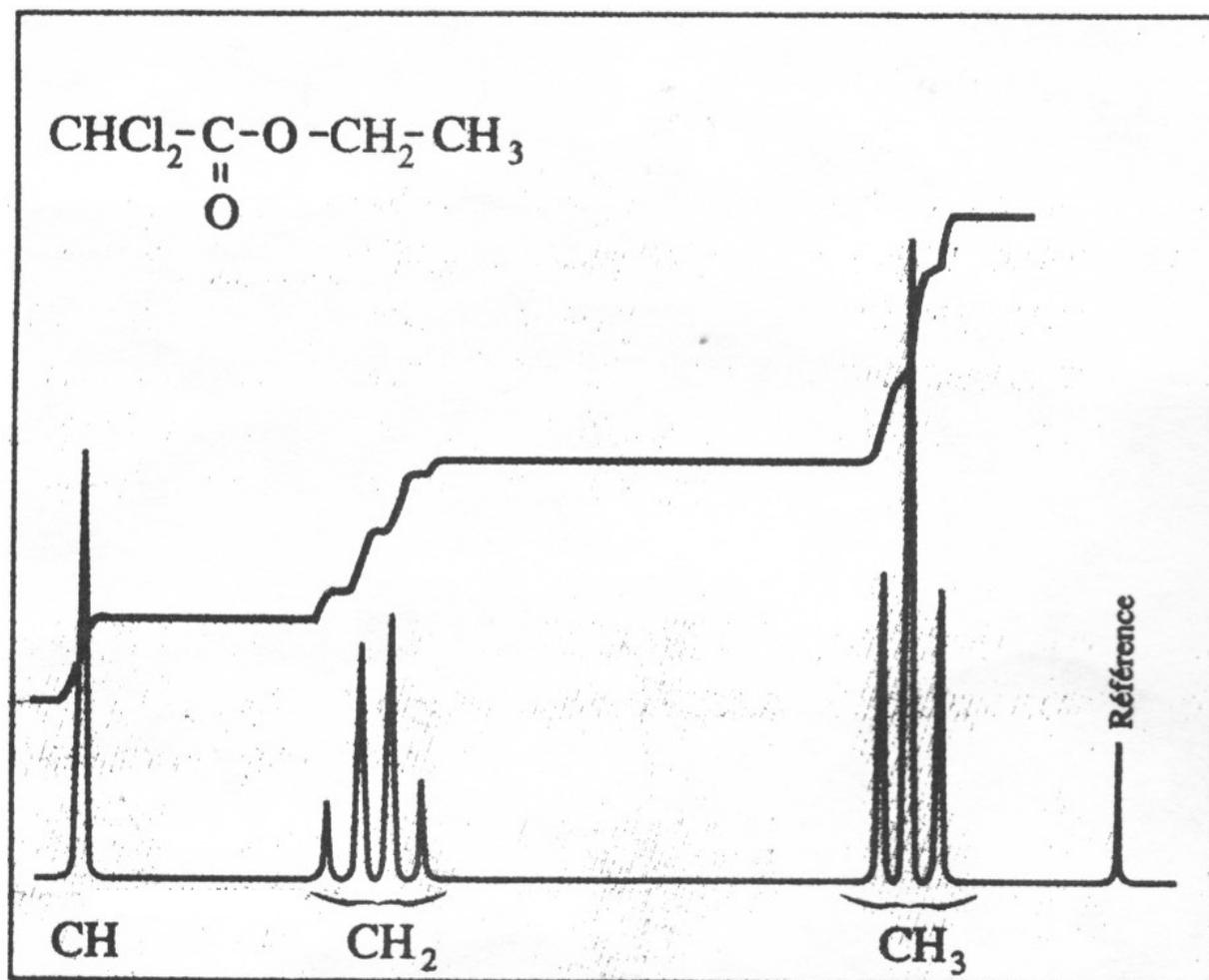


Exemple et utilisation d'une courbe d'intégration pour le spectre RMN du 1-chloro-2,2-diméthylpropane ci-contre :



Couplage spin-spin

Exemple de spectre RMN avec couplage spin-spin



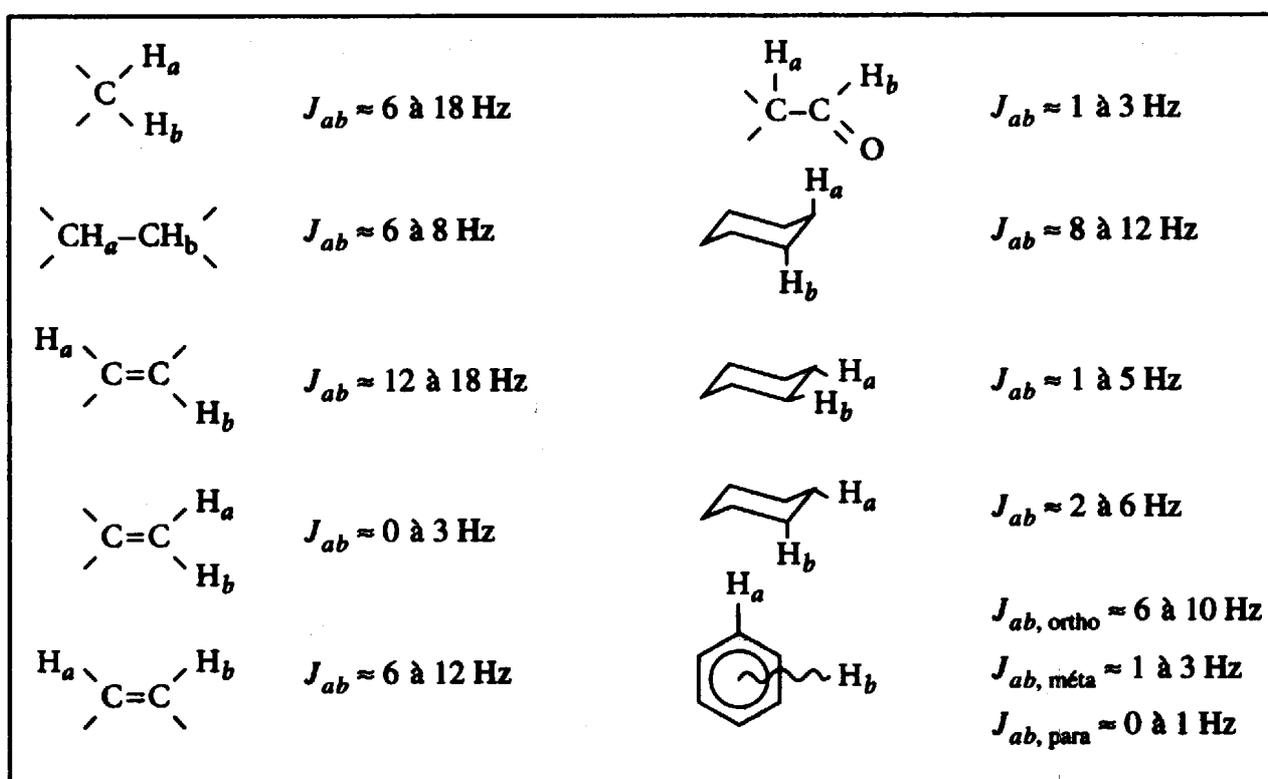
Principe du couplage spin-spin entre deux noyaux

Dans l'état fondamental les noyaux d'hydrogène ont autant de chances de présenter un spin $+1/2$ que de présenter un spin $-1/2$. Lorsqu'il est soumis aux effets d'un seul noyau voisin, le proton étudié peut donc se trouver dans deux situations d'égale probabilité. Il peut percevoir le proton voisin dans l'état de spin $m_s = +1/2$, ou dans l'état de spin $m_s = -1/2$. Il faut par conséquent prendre en considération l'interaction entre les spins des noyaux.

Celle-ci, appelée interaction spin-spin, se traduit par un dédoublement du signal de résonance. Les deux fréquences sont centrées sur ν_c . On définit la constante de couplage J entre les deux noyaux. Les deux nouvelles fréquences de résonance $\nu_+ = \nu_c + J/2$ et $\nu_- = \nu_c - J/2$ sont séparées de J Hertz.

Si on mesure les déplacements chimiques de ces deux signaux, on calcule la constante de couplage à partir de la fréquence de l'appareil : $J(\text{Hz}) = \Delta \nu = \frac{\Delta \delta (\text{ppm})}{10^6} \times \nu_0 (\text{Hz}) = \Delta \delta (\text{ppm}) \times \nu_0 (\text{MHz})$

Quelques constantes de couplage en RMN du proton



Quelques règles sur le couplage spin-spin

- Le couplage entre protons (magnétiquement) équivalents n'apparaît pas sur un spectre. Ainsi la propanone ne donne qu'un seul pic de résonance (un singulet) à $\delta = 1,95$ ppm, les 6 protons étant équivalents.
- Un proton porté par un hétéroatome n'est en général pas couplé à ses voisins. Par exemple, dans le méthanol, il n'y a pas de couplage entre le proton du groupe hydroxyle et les 3 protons équivalents du groupe méthyle. Le spectre est constitué de 2 singulets.
- De façon générale, le couplage entre protons diminue rapidement avec la distance : si deux protons sont séparés par plus de 3 liaisons, on peut considérer que $J \approx 0$ Hz, par exemple :

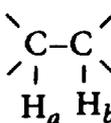
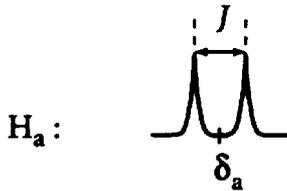
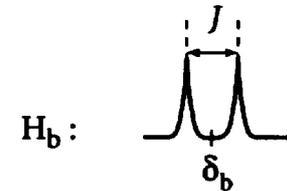
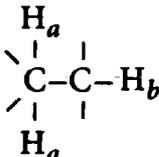
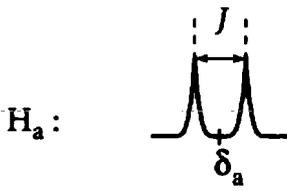
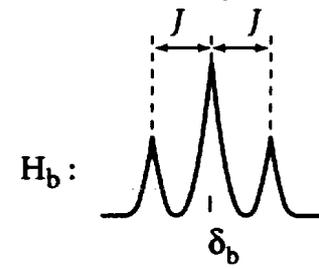
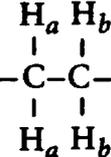
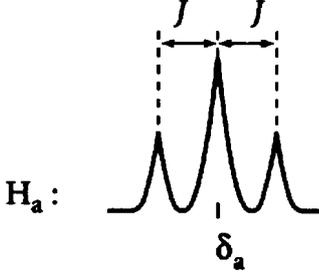
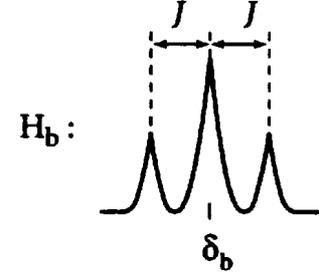
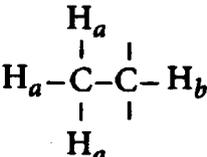
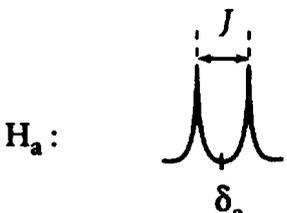
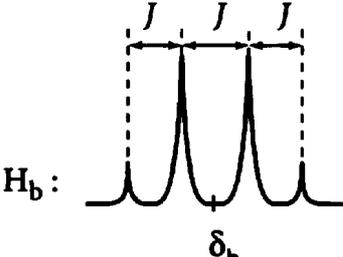
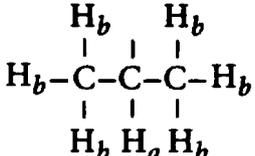
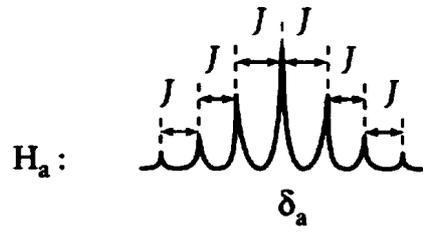
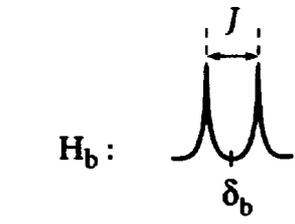


Motifs de structure fine en RMN

Le cas de deux noyaux voisins peut se généraliser à des systèmes plus complexes ; pour cela, il faut considérer un certain nombre de règles de construction :

- la constante de couplage entre deux voisins est mutuelle, c'est-à-dire que $J_{a \rightarrow b} = J_{b \rightarrow a}$.
- **Règle n + 1** : la multiplicité du signal (multiplet) d'un proton dépend du nombre **n** de voisins magnétiquement équivalents qui sont couplés avec lui, le nombre de pic du signal est égal à **(n + 1)**.
- l'intensité relative des pics du multiplet, qui dépend des combinaisons des spins des **n** voisins magnétiquement équivalents, suit les valeurs des coefficients du binôme de Pascal **(a + b)ⁿ**.

L'interaction mutuelle spin-spin permet de définir des figures de couplage ci-dessous :

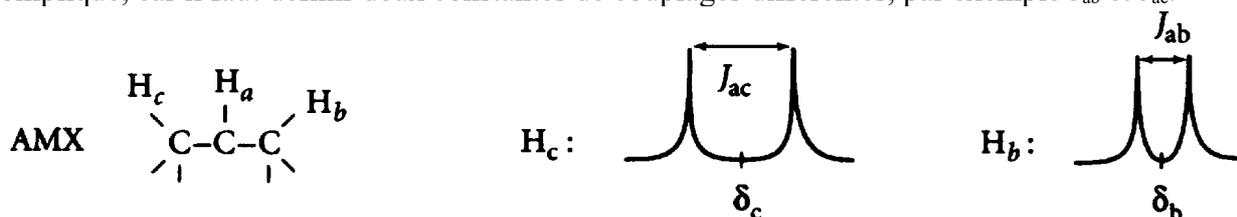
Couplage	structure	motifs de fragmentation	
AX		H_a : 	H_b : 
A ₂ X		H_a : 	H_b : 
A ₂ X ₂		H_a : 	H_b : 
A ₃ X		H_a : 	H_b : 
A ₆ X		H_a : 	H_b : 

Pour résumer on a ci-dessous les massifs les plus fréquents que l'on distingue en fonction de leur multiplicité :

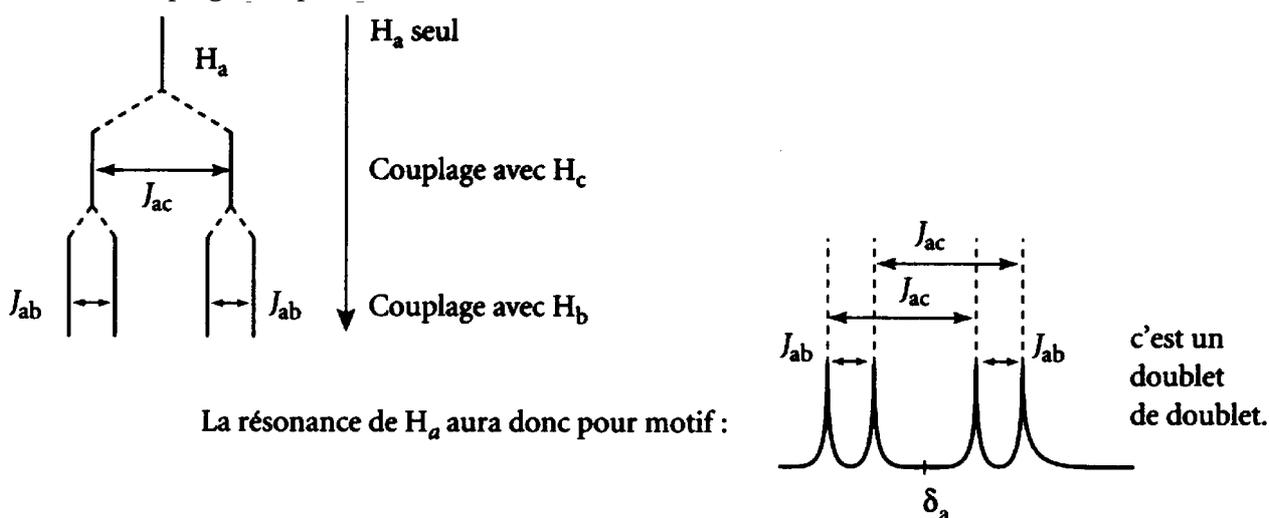
nombre de pics	1 pic	2 pics	3 pics	4 pics	7 pics
nombre de voisins	0 H	1 H	2 H	3 H	6 H
nom du multiplet	singulet	doublet	triplet	quadruplet	heptuplet
intensité relative	1	1 - 1	1 - 2 - 1	1 - 3 - 3 - 1	1 - 6 - 15 - 20 - 15 - 6 - 1

Couplages avec plusieurs protons non équivalents

Si un proton est couplé avec deux protons non équivalents, alors la figure de couplage se complique, car il faut définir deux constantes de couplages différentes, par exemple J_{ab} et J_{ac} .



Pour obtenir le motif de fragmentation de la résonance de H_a , on applique successivement les différents couplages de plus fort au moins fort. Donc ici :



N.B. : si $J_{ab} = J_{ac}$ alors le doublet de doublet devient un triplet, c'est comme si les deux hydrogènes non équivalents H_a et H_b étaient « équivalents » ; il faudra donc faire attention à cette éventualité dans l'interprétation des spectres.

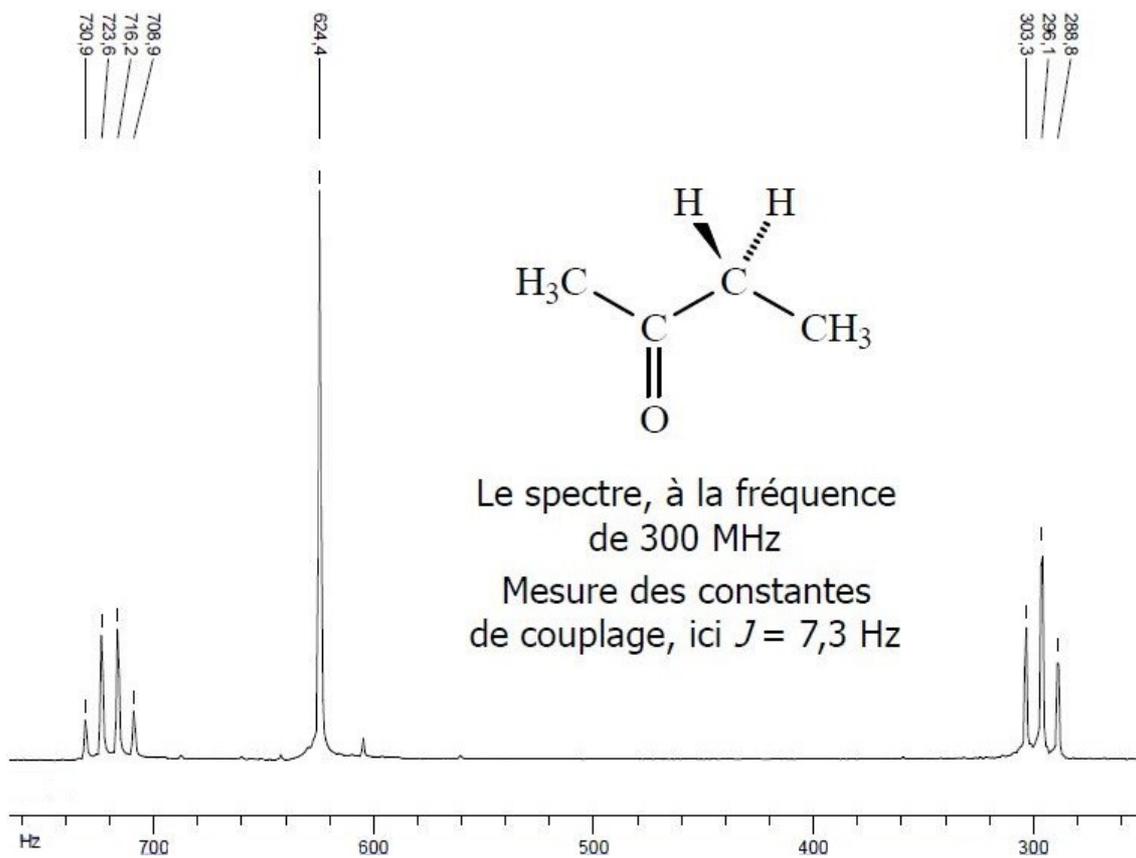
Mesure d'une constante de couplage

Si le spectre est donné avec une échelle en Hz (**spectre 1**), il suffit de prendre les fréquences en Hz des pics du multiplet et de faire la différence de celles de deux signaux successifs d'un même massif :

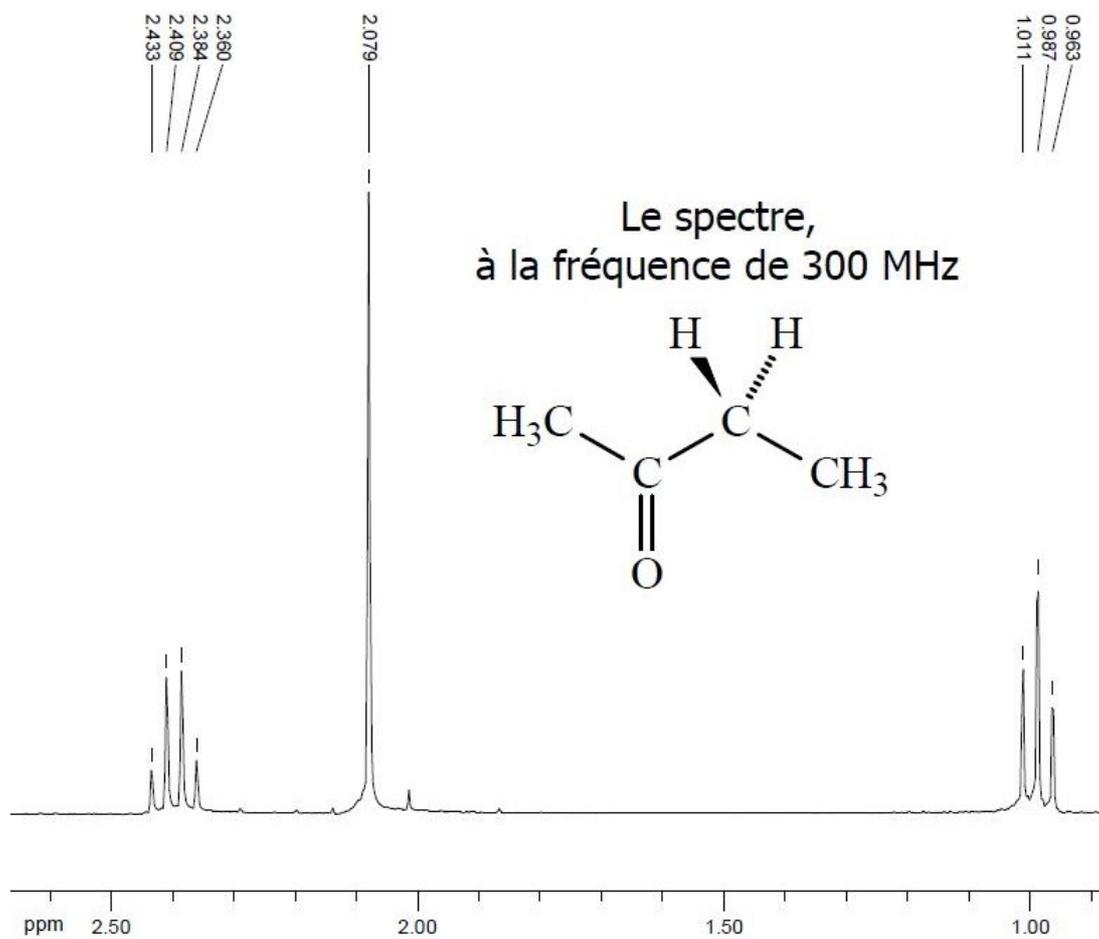
730,9 - 723,6 = 723,6 - 716,2 = 716,2 - 708,9 = 7,3 ± 0,1 Hz pour le quadruplet
 et 303,3 - 296,1 = 296,1 - 288,8 = 7,3 ± 0,1 Hz pour le triplet.

Si le spectre est donné avec une échelle en ppm (**spectre 2**), il faut prendre les déplacements chimiques en ppm des pics du multiplet, faire la différence de ceux de deux signaux successifs d'un même massif et multiplier par la fréquence de l'appareil ν_0 en MHz :

2,433 - 2,409 = 2,409 - 2,384 = 2,384 - 2,360 = 0,024 ± 0,001 ppm => $J = 7,2$ Hz pour le quadruplet
 et 1,011 - 0,987 = 0,987 - 0,963 = 0,024 ppm => $J = 7,2$ Hz pour le triplet.



Spectre 1



Spectre 2