

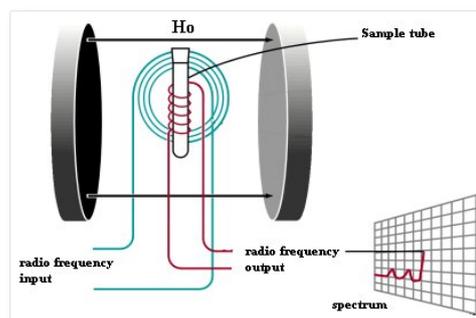
## S8 - La spectroscopie « RMN du proton »

*Historique : Le phénomène physique appelé Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a été découvert en 1938 par Isidor Isaac Rabi, un des pères fondateurs du CERN à Genève, qui obtiendra le prix Nobel pour cette découverte en 1944. La RMN du proton concerne les noyaux d'hydrogène  $^1\text{H}$ .*

### I. Principe de la RMN du proton

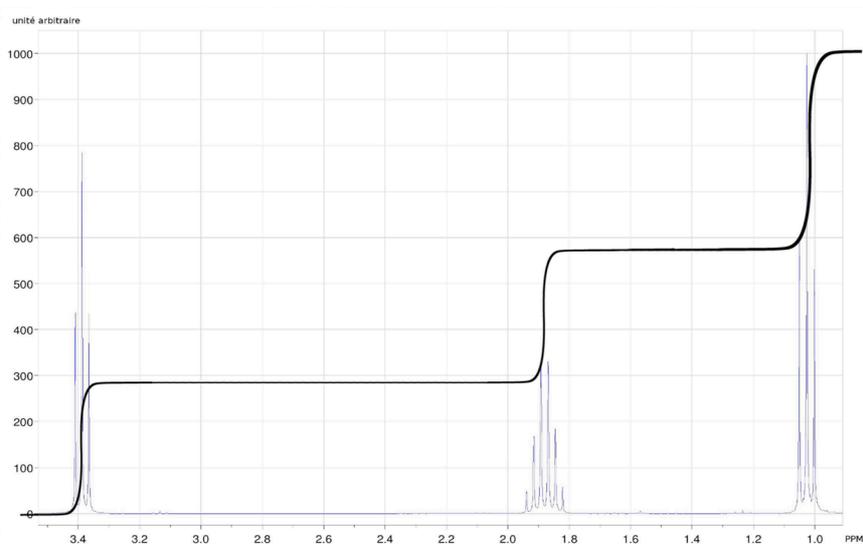
Le principe repose sur l'interaction entre le noyau de l'atome d'hydrogène (proton) et un champ magnétique. C'est une interaction à l'échelle du noyau de l'atome (et non à l'échelle des liaisons comme en spectroscopie IR).

Si un échantillon à analyser est soumis à un très fort champ magnétique (produit par des matériaux supraconducteurs), « le spin » de chaque noyau d'atome d'hydrogène s'aligne selon la direction du champ magnétique. En « sollicitant » ces noyaux à l'aide d'un second champ magnétique perpendiculaire au premier, ceux-ci vont transiter entre deux niveaux d'énergie et conduire, comme lors de toute transition d'un état d'énergie à l'autre, (cf UV-visible, IR) à l'émission d'une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , tel que  $\Delta E = h\nu_0$ . Ce signal émis est capté puis analysé par un ordinateur. Il renseigne sur l'environnement des atomes d'hydrogène.



Cette méthode permet d'aboutir à la détermination complète de la structure d'une molécule.

### II. Exemple d'un spectre RMN



### III. Comment lire un spectre RMN ?

Un spectre RMN se présente de la manière suivante :

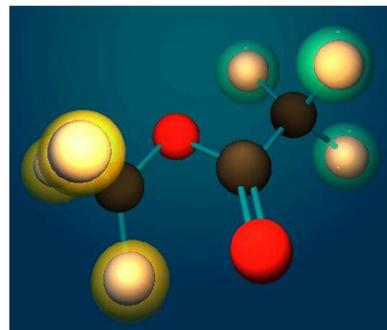
- 1- Sur l'axe des ordonnées, une unité arbitraire proportionnelle à l'intensité du signal.
- 2- Sur l'axe des abscisses, la fréquence de résonance convertie en une grandeur appelée « déplacement chimique ». Il est noté  $\delta$  et s'exprime en partie par million noté (ppm) et est caractéristique de l'environnement autour des atomes d'hydrogène.  
Des tables de déplacement chimique peuvent être utilisées pour orienter votre analyse du spectre RMN. ( Voir en fin de cours)
- 3- Des signaux simples ou multiples qui correspondent aux signaux des protons équivalents.
- 4- Une courbe dite « d'intégration »

### IV. Les protons équivalents

Des protons équivalents sont représentés par le même signal sur le spectre. Des protons sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique.

**On considère des protons comme équivalents s'ils sont portés par le même atome de carbone, ou s'ils sont portés par deux (ou plusieurs) atomes de carbone qui ont le même environnement.**

Par exemple, dans l'acétone, de formule  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  les deux groupes de 3 protons sont équivalents alors que dans la molécule  $\text{CH}_3\text{OCOCH}_3$  ci-contre, les deux groupes de 3 protons ne sont pas équivalents.



### V. La courbe d'intégration

La courbe d'intégration du spectre RMN nous renseigne sur le nombre de **protons équivalents** responsables d'un signal. **La hauteur de chaque « palier » est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsable du signal.**

Pour connaître le nombre de protons équivalents responsables d'un signal (un pic ou un ensemble de pics), il suffit de mesurer à la règle :

- la hauteur globale de la courbe d'intégration
- la hauteur de chaque palier



Puis, en connaissant le nombre de protons de la molécule grâce à la formule brute, on peut en déduire le nombre de protons équivalents pour chaque signal.

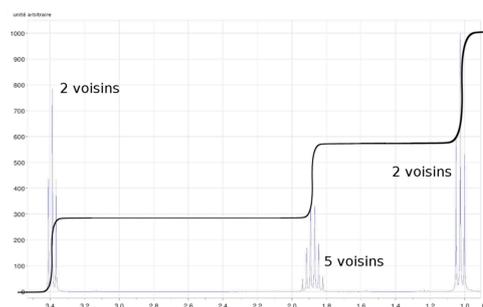
### VI. Les protons voisins

Deux protons sont dits voisins s'ils sont portés par des atomes de carbone liés entre eux.

## VII. Multiplicité des signaux du spectre

Sur un spectre RMN, un signal peut comporter un seul pic (on parle de signal simple) ou plusieurs pics (on parle de signal multiple).

Si un proton (ou groupe de protons) équivalent(s) dispose de  $n$  voisins, alors son signal est un multiplet soit  $n+1$  pics. (Règle des  $n+1$  uplets)



Exemples :

- Si un proton (ou groupe de protons) équivalent(s) ne dispose pas de voisin, alors son signal est un singulet (1 pic).
- Si un proton (ou groupe de protons) équivalent(s) dispose de deux protons voisins, alors son signal est un triplet (3 pics).

## VIII. Pour aller plus loin...

### L'échange chimique...

Quand le proton est lié à un hétéroatome (atome autre que le carbone et l'hydrogène), comme dans la fonction hydroxyle -O-H, le proton porté par l'atome d'oxygène ne donnera qu'un seul pic sur le spectre. (Idem pour les fonctions organiques suivantes : acide carboxylique, amine et amide)

### Blindage/déblindage...

La fréquence de résonance du proton dépend de son voisinage. Plus l'atome d'hydrogène est à proximité d'un atome électronégatif (oxygène, halogènes,...) ou d'un groupe électroattracteur, plus il est déblindé et plus son déplacement chimique  $\delta$  est élevé par rapport à un proton placé à côté d'un groupement alkyl de type méthyl (-CH<sub>3</sub>), éthyl (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), ...

## VIII. Pour conclure

La spectroscopie RMN est un moyen utile, couteux et non destructif qui permet de déterminer ou justifier la structure d'une molécule. Elle est donc un complément aux autres techniques spectroscopiques (UV-Visible, IR).

Pour un proton donné, l'influence principale sera le groupement chimique auquel il est attaché

→ déplacement chimique  $\delta$  = « idée » du groupement chimique

Table des déplacements chimiques des protons

