

COMPÉTENCES EXIGIBLES

- Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- Identifier les protons équivalents. Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins.
- Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.

I- PRINCIPE PHYSIQUE DE LA RMN

Objectif : *Les chimistes utilisent la spectroscopie RMN pour identifier les molécules organiques. Sur quel principe physique cette technique repose-t-elle ?*

Certains noyaux, comme le noyau ^1H de l'atome d'hydrogène (un proton), sont sensibles à la présence d'un champ magnétique. Ces noyaux ont un comportement magnétique analogue à celui d'aiguilles aimantées. Nous utiliserons cette analogie pour nous familiariser avec le phénomène de résonance magnétique nucléaire.

En l'absence de tout champ magnétique, une aiguille aimantée s'oriente de façon quelconque. En présence d'un champ magnétique, elle s'oriente dans la même direction et le même sens que ce champ magnétique. Pour modifier cette orientation, il faut apporter de l'énergie à l'aiguille aimantée, par exemple sous forme d'énergie mécanique en déplaçant l'aiguille manuellement.

Le phénomène est similaire avec les noyaux ^1H d'une molécule : leur propriété magnétique (appelée *spin*) analogue à celle d'une aiguille aimantée est orientée dans le même sens que le champ magnétique du spectromètre. Pour modifier cette orientation, il faut apporter au noyau ^1H un quantum d'énergie grâce à une onde électromagnétique de fréquence particulière, appelée *fréquence de résonance*. Ce phénomène s'appelle résonance magnétique nucléaire (RMN).

La fréquence de résonance d'un proton dépend de son environnement électromagnétique, c'est à dire de la présence de différents autres champs magnétiques dans son entourage, créés par les atomes voisins selon leur électronégativité.

La spectroscopie RMN utilise ce phénomène de résonance. Dans un spectromètre RMN, l'échantillon contenant l'espèce étudiée est soumis à un champ magnétique intense et est traversé par des ondes électromagnétiques. L'appareil mesure les fréquences de résonance des différents noyaux contenus dans l'espèce étudiée. Il les convertit en une grandeur appelée *déplacement chimique*, qui ne dépend pas du champ magnétique de l'appareil de mesure, contrairement à la fréquence de résonance. Plus le champ magnétique du spectromètre utilisé est intense, plus le spectre obtenu est précis.

La spectroscopie RMN peut être appliquée à d'autres noyaux, par exemple le carbone ^{13}C , le fluor ^{19}F , le phosphore ^{31}P ...

Aide : *Une résonance correspond à la forte sensibilité d'un système (électrique, mécanique,...) à certaines fréquences d'excitation. À l'intérieur d'un noyau atomique, elle résulte des transitions entre niveaux d'énergie.*

Questions :

1. Le phénomène de RMN implique-t-il le noyau et/ou les électrons de certains atomes ?
2. Quelle est la nature du champ utilisé pour observer le phénomène de RMN ?
3. Pourquoi le noyau cité dans le texte est-il intéressant pour l'utilisation de la RMN en chimie organique ?

La différence d'énergie ΔE entre les niveaux d'énergie d'un noyau d'atome d'hydrogène du méthane CH_4 dans un champ magnétique est proportionnelle à la valeur B du champ magnétique appliqué :

$$\Delta E = k \times B, \text{ avec } k = 2,82 \cdot 10^{-26} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}.$$

4. Calculer la fréquence de résonance ν d'un noyau d'hydrogène si $B = 4,70 \text{ T}$. A quel domaine de longueurs d'onde électromagnétique cette radiation appartient-elle ?

Rappel : le quantum d'énergie ΔE associé à une radiation de fréquence ν vaut $\Delta E = h \cdot \nu$, avec $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ constante de Planck.

II- ANALYSES DE SPECTRES RMN

II.1. Étude des signaux de résonance (première analyse)

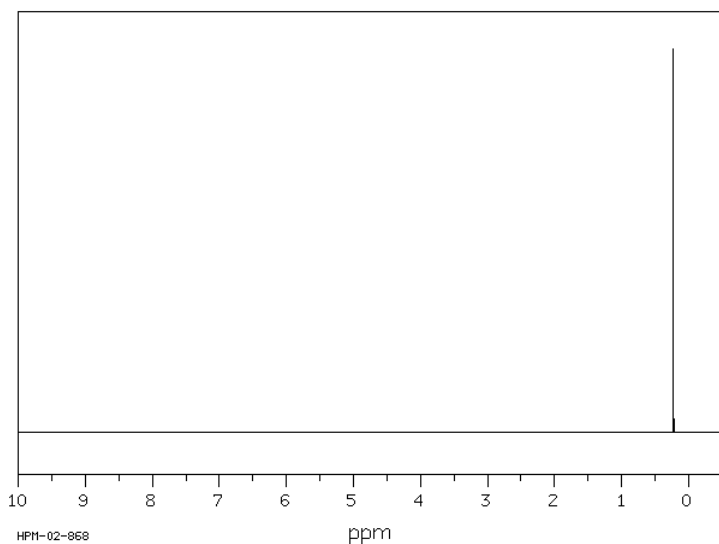
En page 2, on étudie six spectres RMN associés à six molécules différentes.

On ne fait apparaître que les signaux de résonance (pics fins) des noyaux d'hydrogène de la molécule.

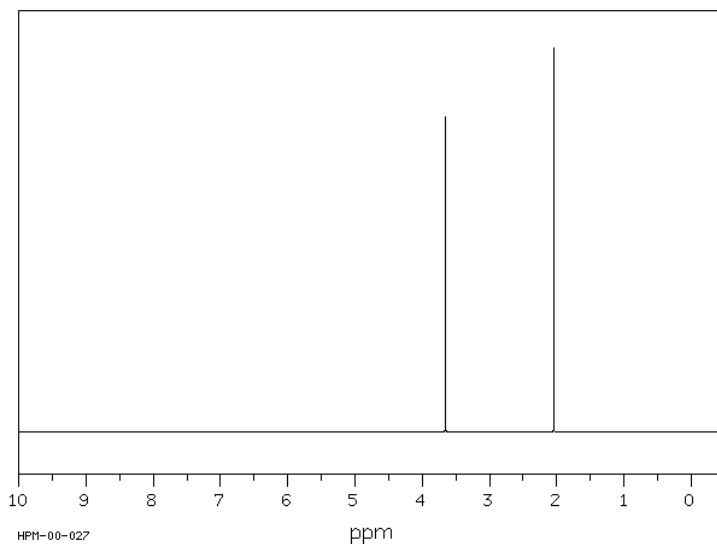
L'abscisse d'un spectre de RMN représente le **déplacement chimique** (décrit dans la 1^{ère} partie), noté δ (en ppm, parties par million, soit $\times 10^{-6}$). L'ordonnée n'est pas précisée. Elle n'apporte pas d'information particulière.

Donc, ce qui compte essentiellement sur un spectre RMN, c'est donc la position des pics.

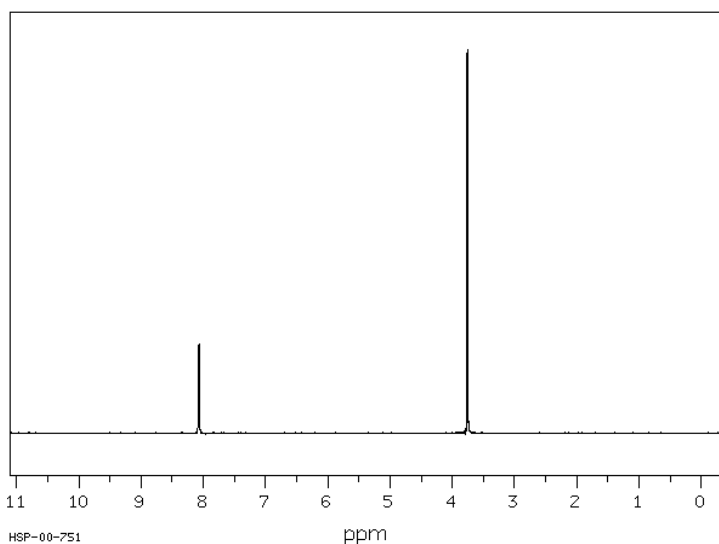
Étude des six spectres de RMN :



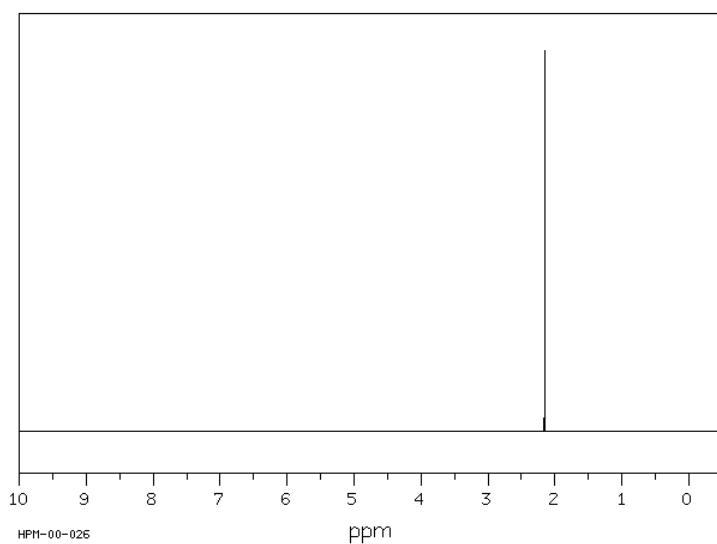
Doc 1 : Spectre RMN du méthane.



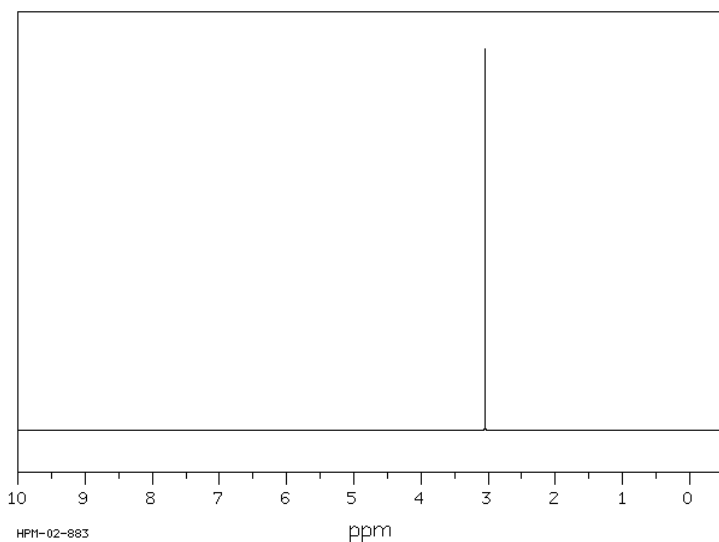
Doc 2 : Spectre RMN de l'éthanoate de méthyle.



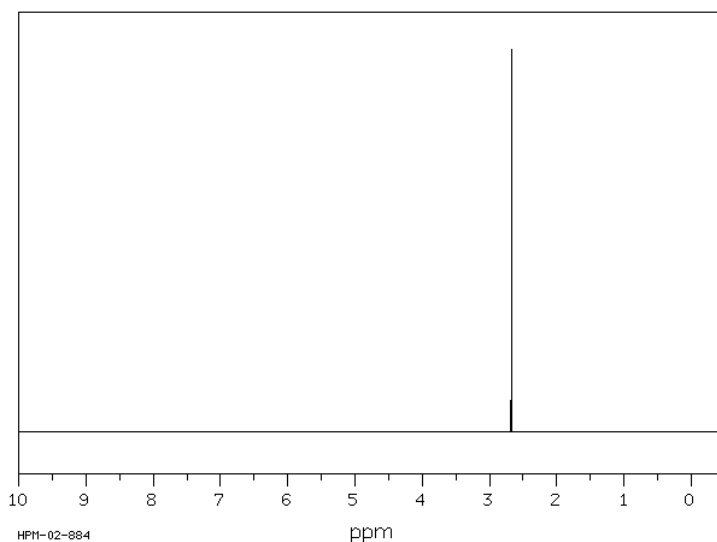
Doc 3 : Spectre RMN du méthanoate de méthyle.



Doc 4 : Spectre RMN de la propanone.



Doc 5 : Spectre RMN du chlorométhane.



Doc 6 : Spectre RMN du bromométhane.

Questions :

5. Donner la formule brute du méthane.
6. Combien de pics le spectre RMN du méthane présente-t-il (**doc 1**) ? Que peut-on en déduire sur les différentes fréquences de résonance des protons dans le méthane ?
7. Donner la formule semi-développée de l'éthanoate de méthyle. Observer son spectre (**doc 2**) et conclure.
8. Donner la formule semi-développée du méthanoate de méthyle. Observer son spectre (**doc 3**) et émettre une hypothèse concernant la hauteur des pics.
9. Donner la formule topologique puis la formule semi-développée de la propanone. Combien de pics pourrait-on attendre ? Observer son spectre (**doc 4**) et donner une définition des *protons équivalents*.
10. Comparer les spectres du méthane (**doc 1**), du chlorométhane, et du bromométhane (**doc 5 et 6**). Faire une phrase de conclusion.

II.2. Étude de la courbe d'intégration (seconde analyse)

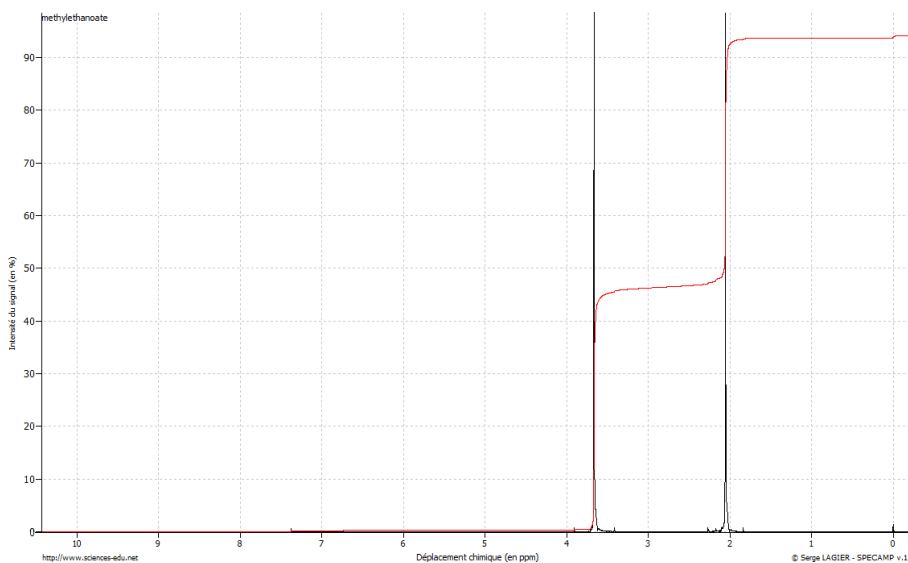
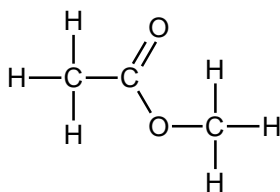
Les spectres de RMN sont souvent accompagnés d'une courbe supplémentaire appelée **courbe d'intégration**.

Cette courbe est formée de paliers. **La hauteur d'un saut entre deux paliers est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.**

La connaissance de la courbe d'intégration permet de préciser la structure de la molécule comme le montrent les exemples ci-dessous.

Exemple :

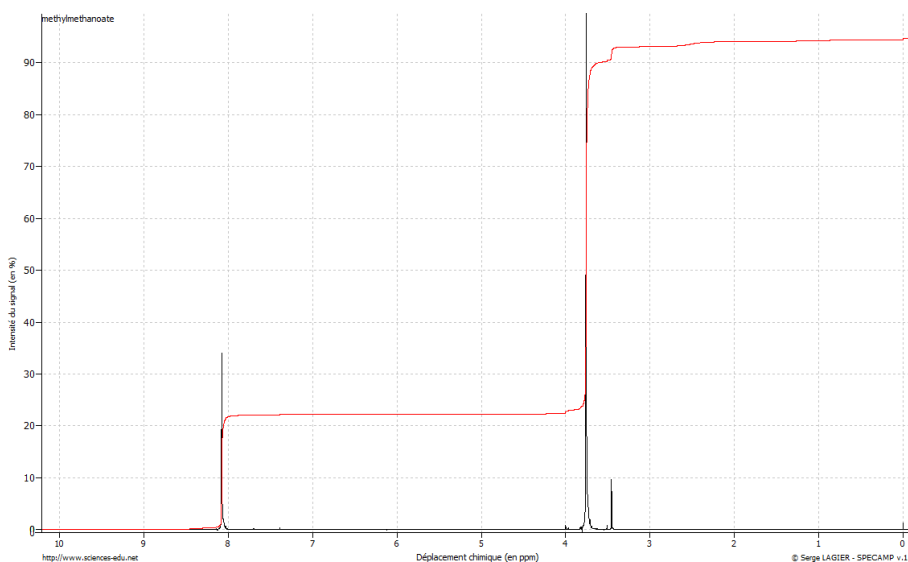
Étude de l'**éthanoate de méthyle** de formule :



Application :

Spectre RMN du **méthanoate de méthyle** :

11. Donner la formule brute du méthanoate de méthyle.
12. Expliquer la forme du signal et de la courbe d'intégration à partir de la formule semi-développée.



II.3. Étude de la multiplicité des signaux (troisième analyse)

Le signal de résonance n'est pas toujours un pic fin et unique. Il peut comporter plusieurs pics et alors on l'appelle **multiplet**. Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre **protons voisins non équivalents**. On parle alors de **couplage**.

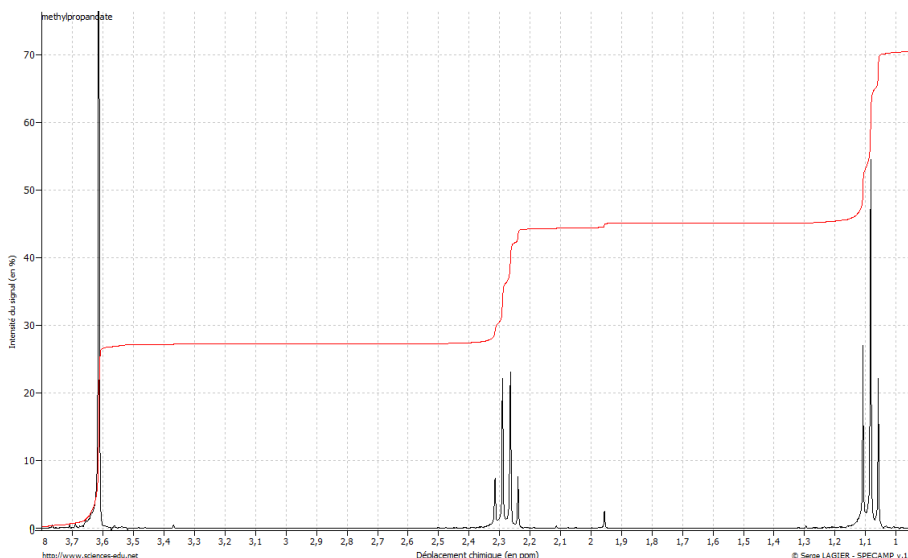
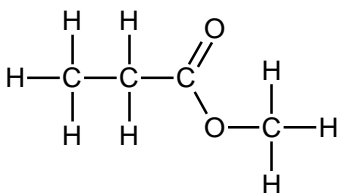
Deux protons sont dit voisins s'ils sont séparés par 3 liaisons (simples ou multiples).

À noter :

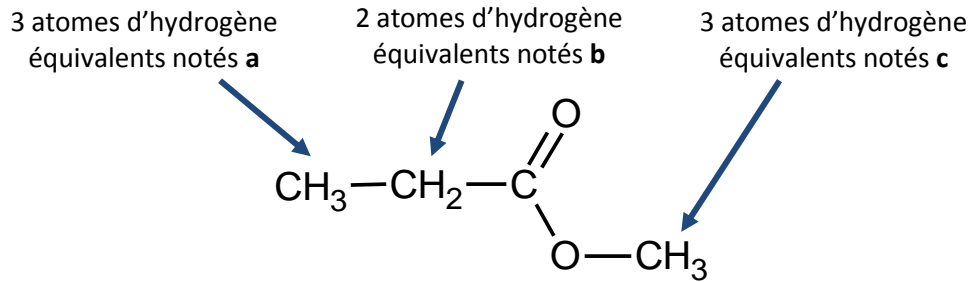
Les protons des groupes **hydroxyle**, **carboxyle** et **amine** ne peuvent se coupler. Ils apparaissent toujours sous la forme de **singlet**.

Exemple :

Étude du **propanoate de méthyle** de formule :



Doc. 7 : Groupes d'atomes d'H équivalents :



Doc.2 : Atomes voisins (entourés) :

Ils sont séparés par trois liaisons (simples ou doubles).

Exemples :



13. Noter les déplacements chimiques associés au quadruplet, au triplet et au singulet.

Si un groupe d'atomes H n'a pas d'atomes voisins, alors son signal est un pic fin et unique (singlet).

14. Attribuer le pic à 3,6 ppm au groupe d'atomes responsables de ce signal.

15. Quels sont les deux groupes d'atomes voisins dans la molécule de propanoate de méthyle ?

16. À partir de vos connaissances antérieures, pourquoi peut-on attribuer le signal à 2,3 ppm aux noyaux des atomes d'hydrogène **b** ? En déduire le groupe d'atomes responsables du signal à 1,1 ppm.

17. **Conclusion :** multiplicité d'un signal

| Groupes d'atomes H | a | b | c |
|---------------------------------------|---|---|---|
| Déplacement chimique | | | |
| Nb de pics dans le signal | | | |
| Nombre d'atomes H équivalents voisins | | | |

Proposer une règle simple entre le nombre d'atomes d'hydrogène voisins d'un noyau d'hydrogène et le nombre de pics du signal de ce noyau.