

Spectre RMN du proton

1. Principe de la spectroscopie RMN

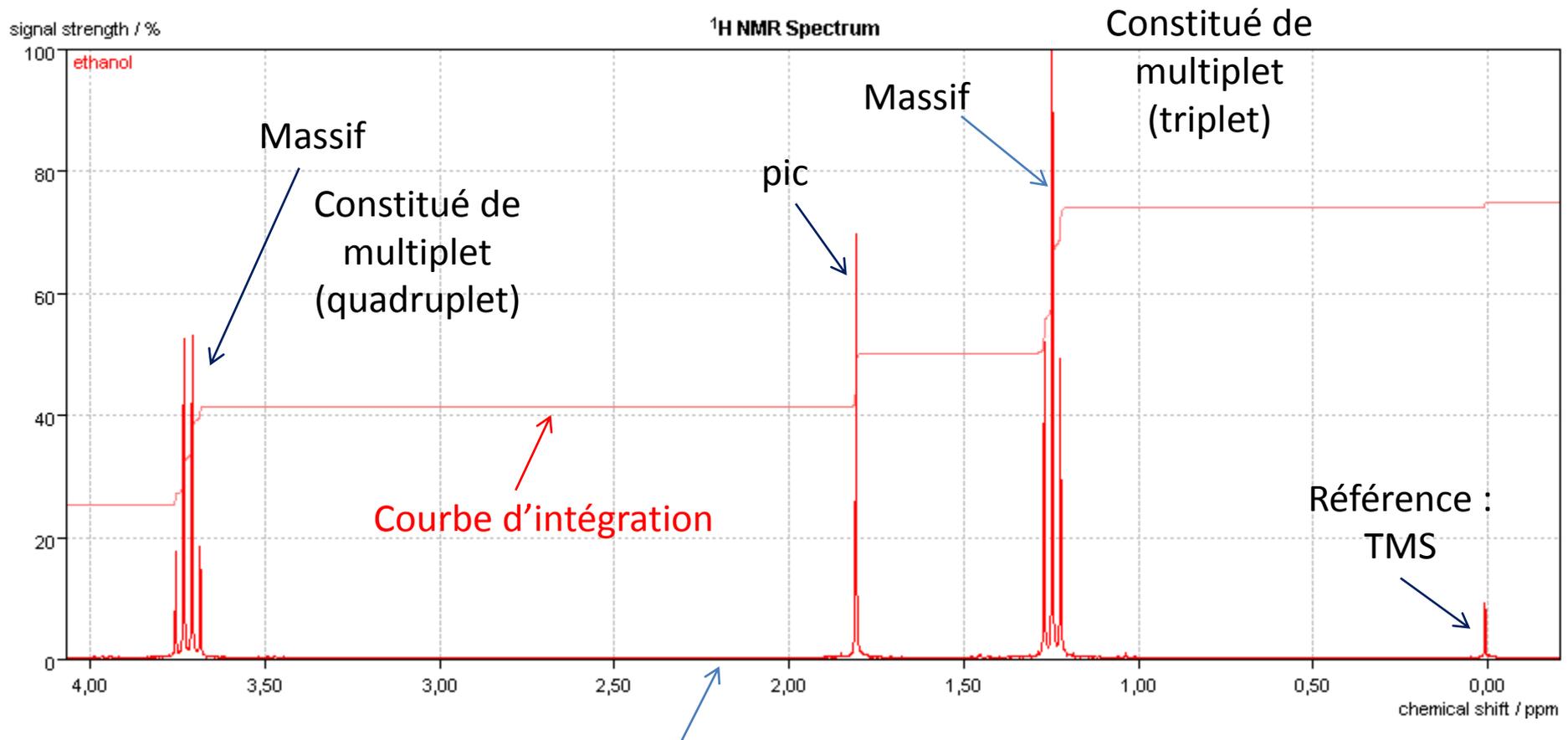
La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'identifier les **atomes d'hydrogène d'une molécule et informe sur leur environnement chimique.**

Un noyau d'atome d'hydrogène ^1H placé dans un champ magnétique peut absorber un quantum d'énergie lorsqu'il est exposé à certaines ondes électromagnétiques: la fréquence associée à ce quantum est appelée fréquence de résonance.

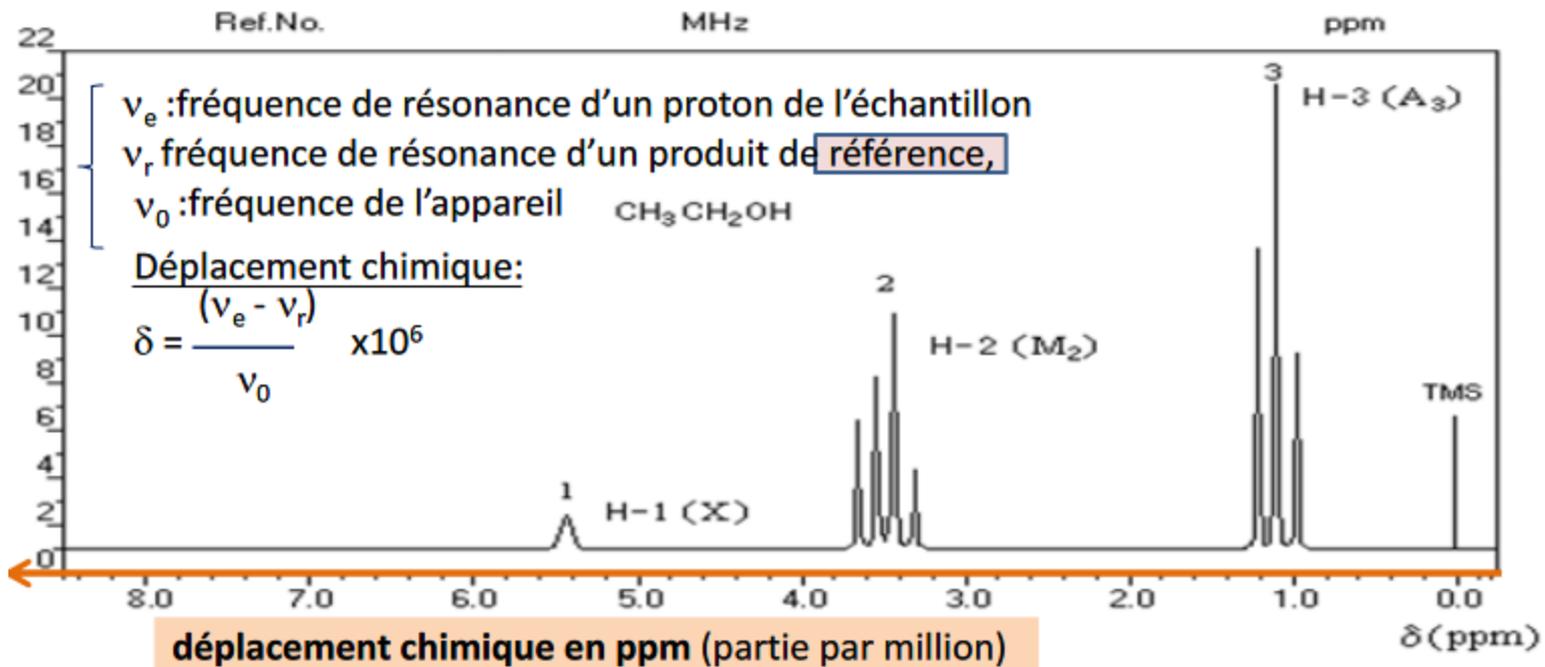
[Voir animation](#)

Introduction du vocabulaire

Spectre RMN de l'éthanol



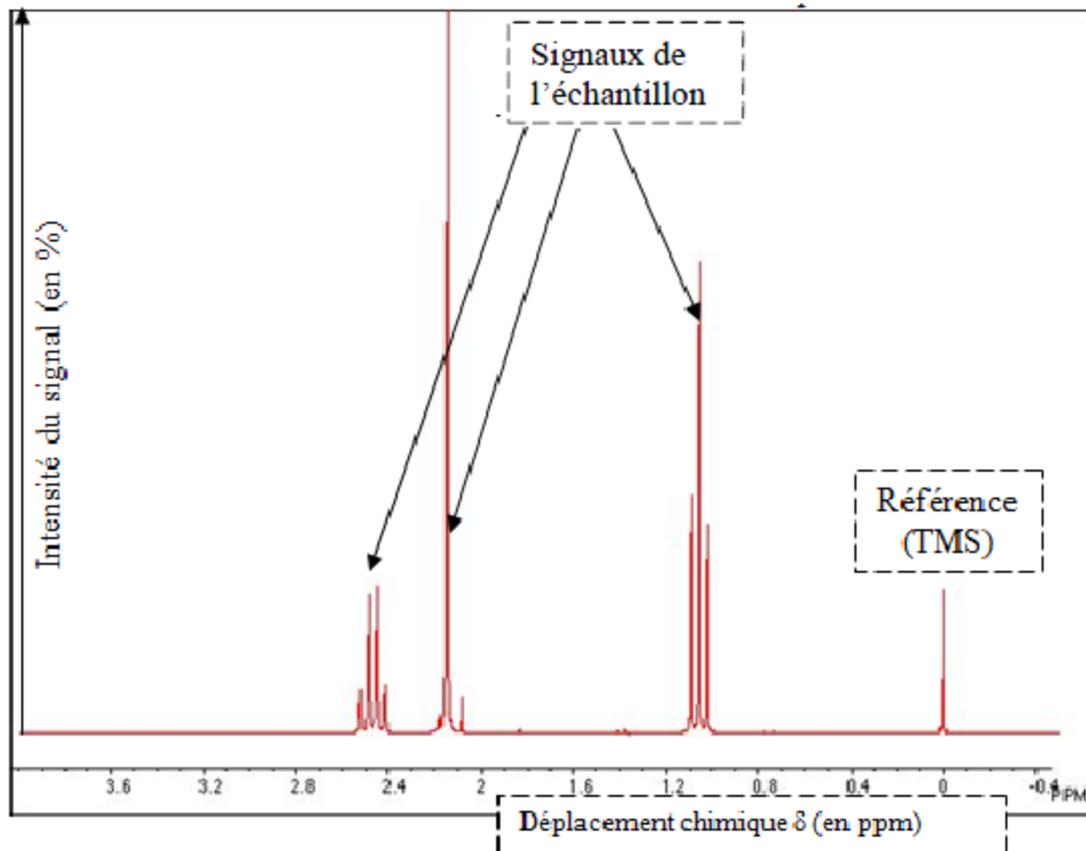
En abscisse : Déplacement chimique
(ou chemical shift) en ppm



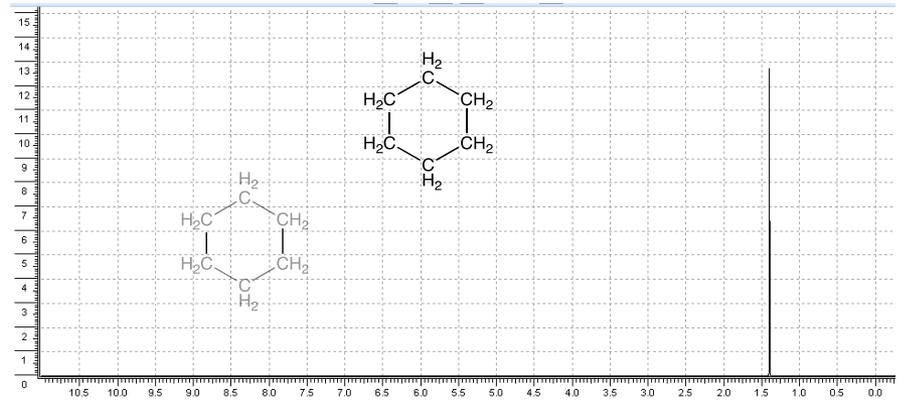
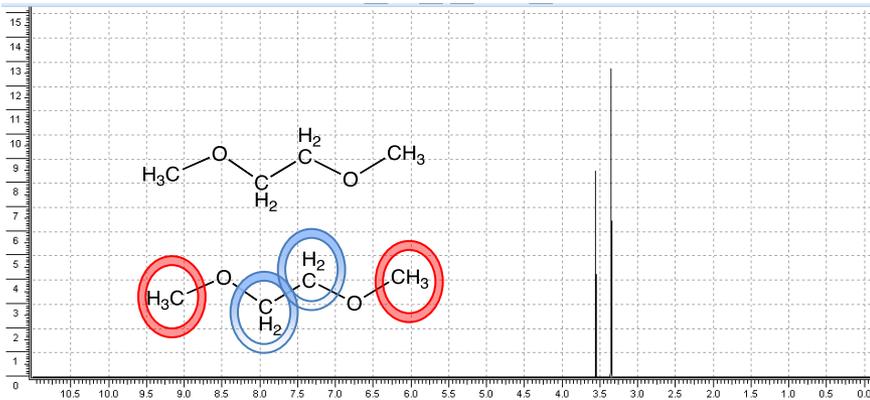
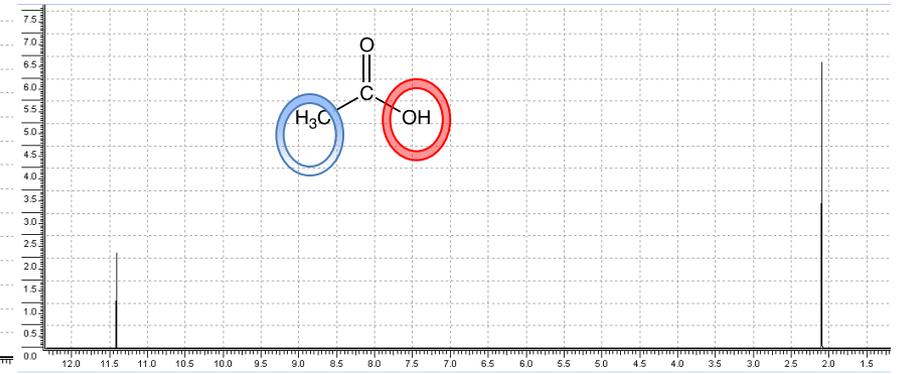
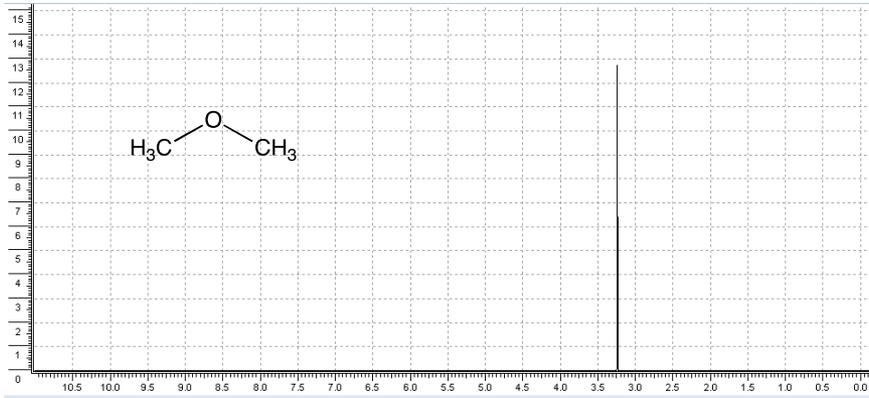
Lecture poly 1. principe de la spectroscopie RMN ET COMPLETER 2. SPECTRE RMN

II) ANALYSER UN SPECTRE

II.1.) Repérer les groupes de signaux du spectre



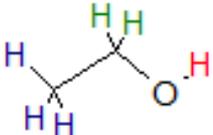
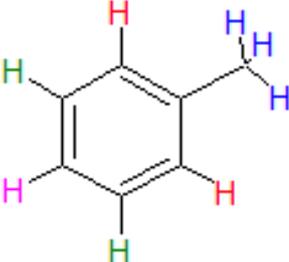
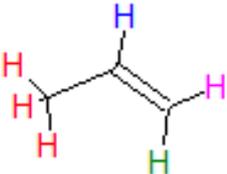
A quoi correspond un groupe de signaux ? : Un groupe de signaux correspond à ***des protons isochrones***



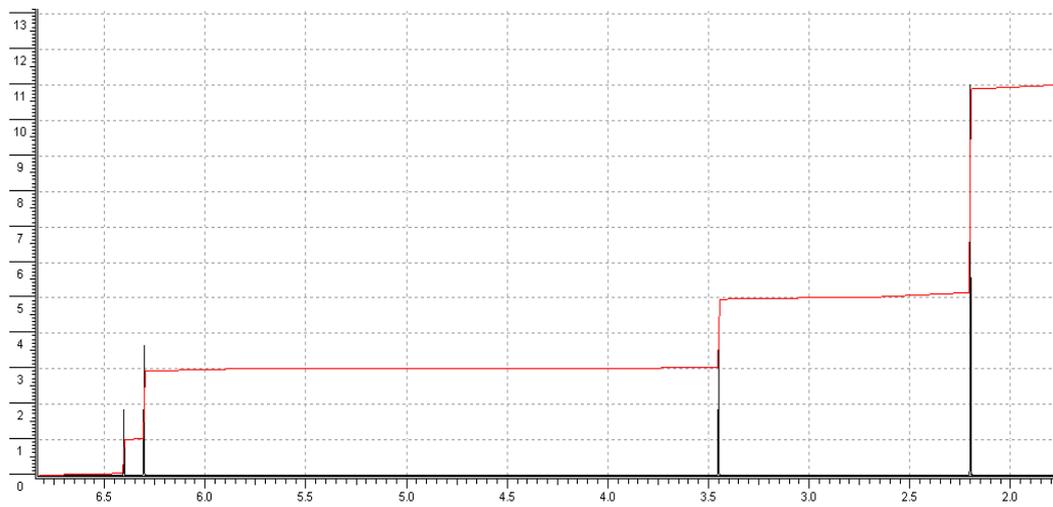
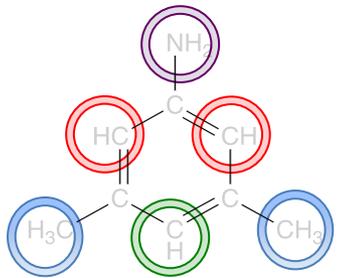
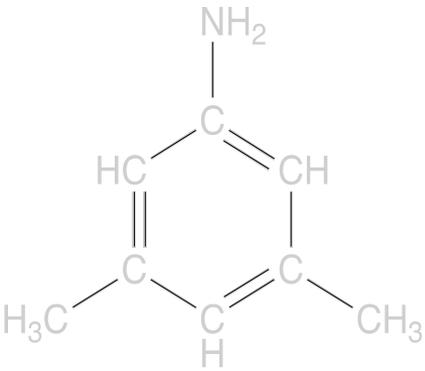
A quoi correspond un groupe de signaux ? : Un groupe de signaux correspond à ***des protons isochrones appelés protons équivalents.***

Repérer sur les spectres le nombre de pics et les types de protons

➤ Exemples .

Éthanol		<p>Il y a trois groupes de protons équivalents :</p> <ul style="list-style-type: none"> - le H du groupe hydroxyle -OH - les 2 H du groupe méthylène -CH₂- - les 3 H du groupe méthyle -CH₃
Toluène		<p>Il y a quatre groupes de protons équivalents :</p> <ul style="list-style-type: none"> - les 3 H du groupe méthyle -CH₃ - les 2 H du groupe phényle en position 1-2 du groupe méthyle - les 2 H du groupe phényle en position 1-3 du groupe méthyle - le H du groupe phényle en position 1-4 du groupe méthyle
Propène		<p>Il y a quatre groupes de protons équivalents :</p> <ul style="list-style-type: none"> - les 3 H du groupe méthyle -CH₃ - le H sur le deuxième atome de carbone double liaison - le H sur le premier atome de carbone de la double liaison - le H sur le premier atome de carbone de la double liaison. <p><i>Les deux protons sur le premier atome de carbone ne sont pas équivalents car leur environnement diffère du fait de l'impossibilité de rotation autour de la double liaison.</i></p>

combien de signaux sur le spectre ?

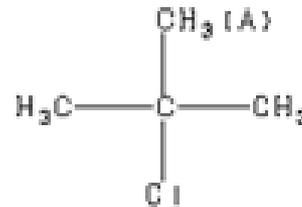
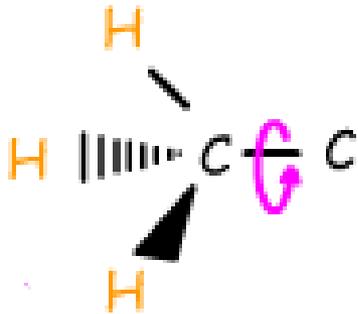


Explication

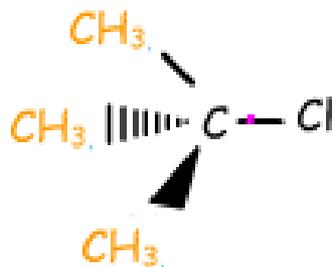
Considérons un méthyle CH_3 , il y a donc 3H.

De par la libre rotation C-C, chaque proton subit statistiquement un environnement moyen identique. Cela se traduit par un signal unique pour les trois atomes d'hydrogène du groupement méthyle

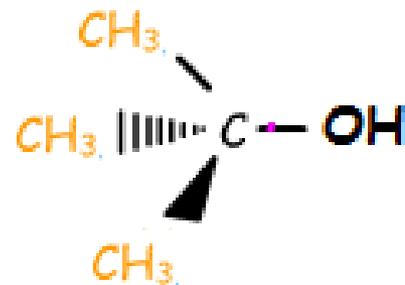
A température ambiante, il n'y a pas de conformation privilégiée qui différencie un hydrogène par rapport aux deux autres.



De la même façon, les trois méthyles ont le même environnement ; les 9H sont équivalents et donneront un seul signal.

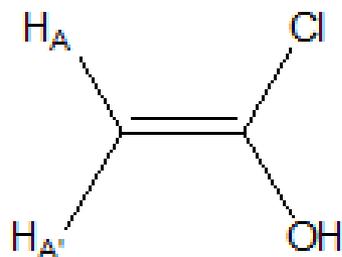
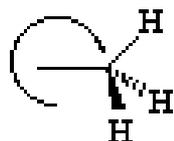


Il y a un autre H celui de la fonction alcool, il donnera donc un signal également. Il y a donc ici deux sortes de protons. C'est pourquoi on trouve deux signaux sur le spectre.



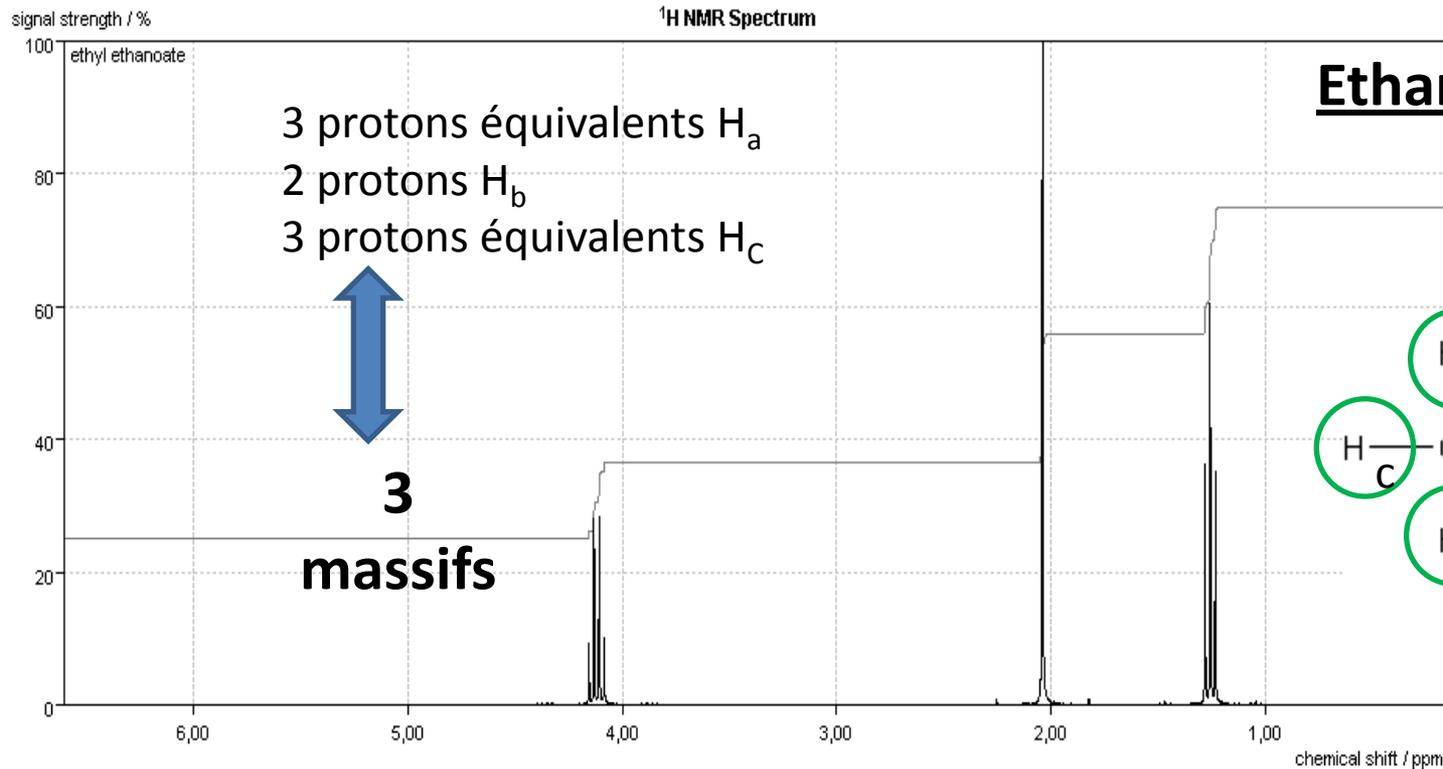
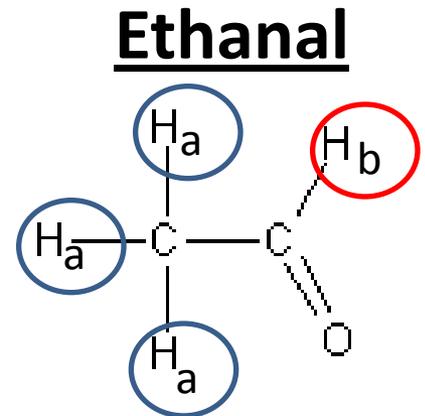
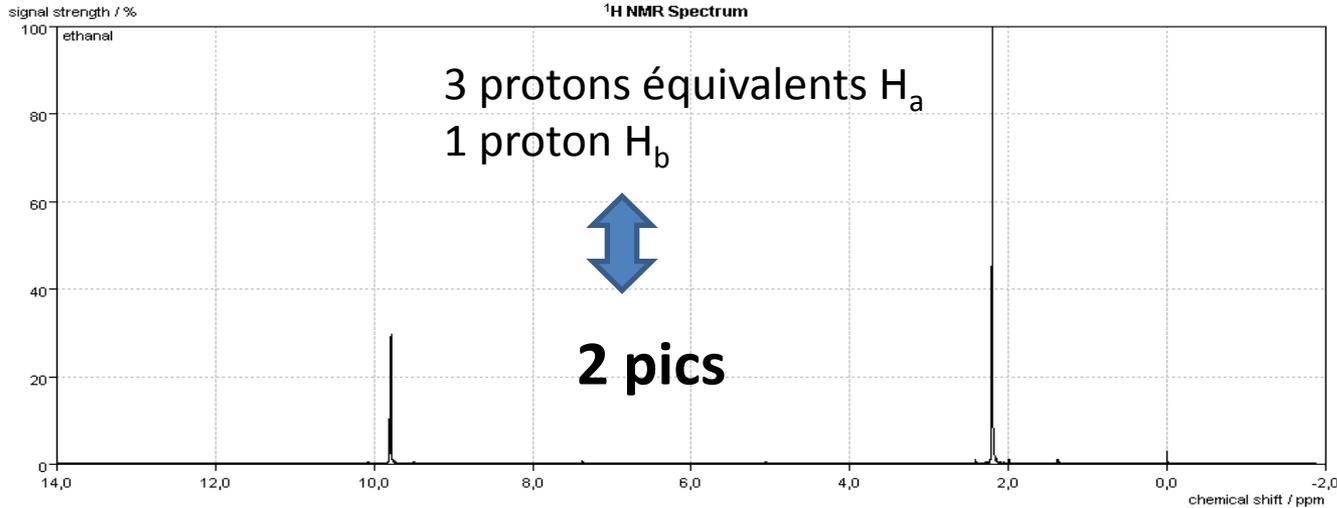
Une analyse plus fine montre qu'il ne suffit pas que les protons soient chimiquement équivalents pour que le couplage n'apparaisse plus. Ils doivent de plus être magnétiquement équivalents, c'est à dire présenter des couplages identiques avec tous les autres protons de la molécule.

Exemple :

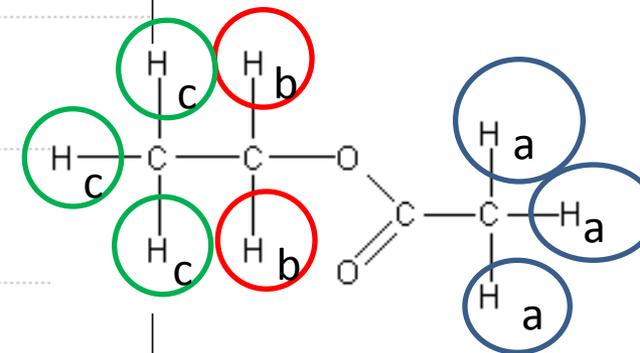


Les 3 H de CH₃ sont magnétiquement équivalents par rotation, par contre A et A' qui sont chimiquement équivalents ne le sont pas magnétiquement car leurs couplages à Cl (ou OH) sont différents.

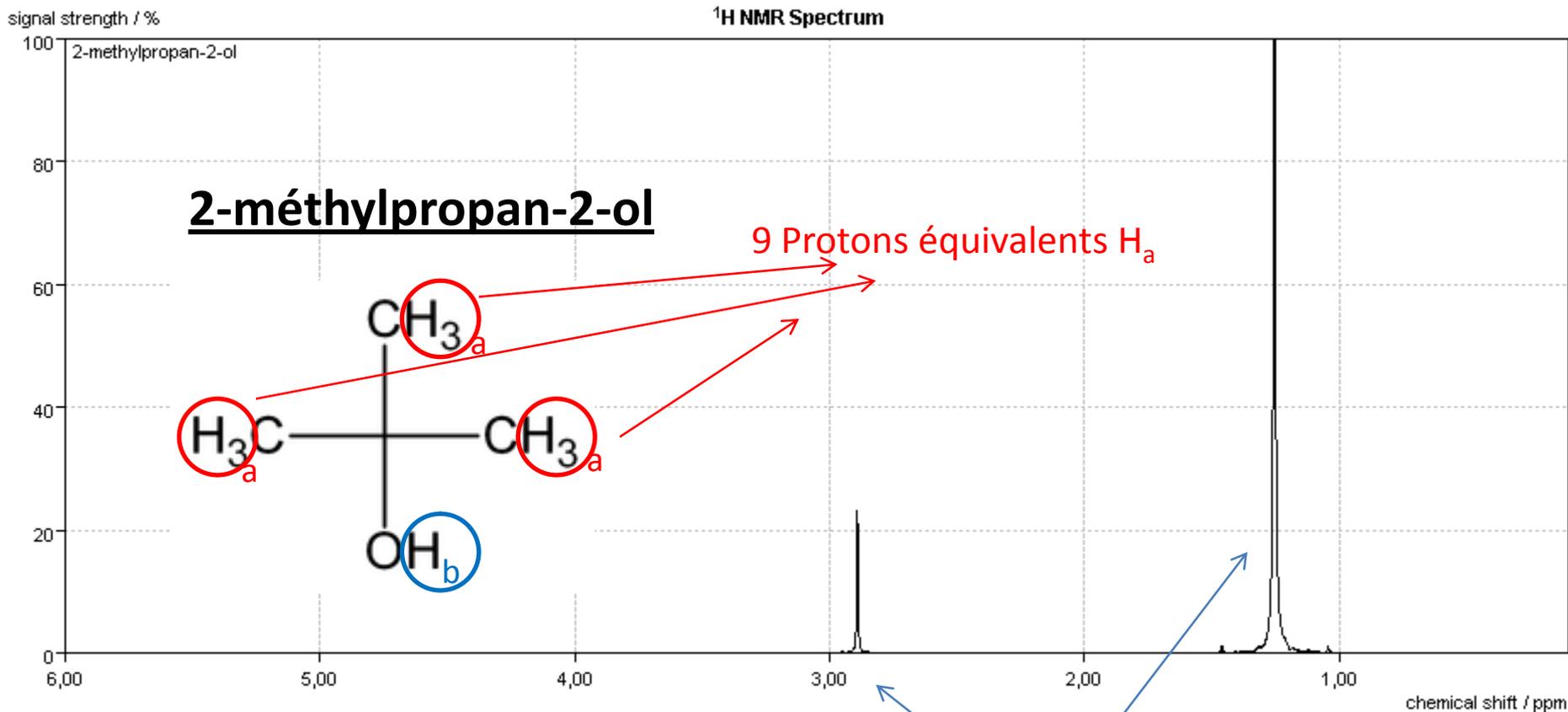
Protons équivalents et nombre de « pics »



Ethanoate d'éthyle



Protons équivalents et nombre de « pics »



9 protons équivalents H_a
1 proton H_b



2 pics

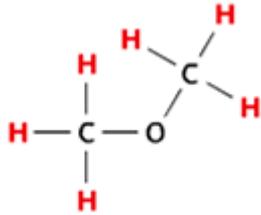
COURS : *Les protons isochrones sont chimiquement équivalents*

Atomes H équivalents

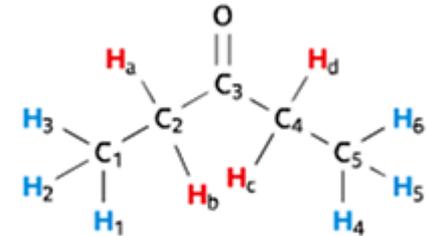
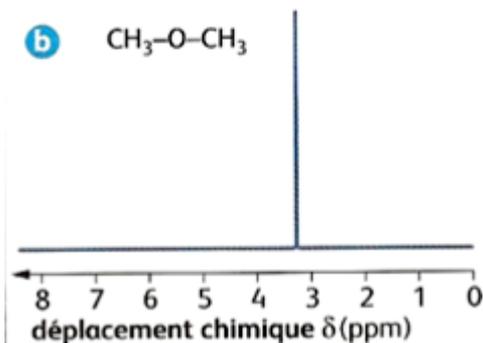
-Des atomes H portés par le même carbone

-Des atomes H portés par des atomes de carbone différents mais présentant une symétrie

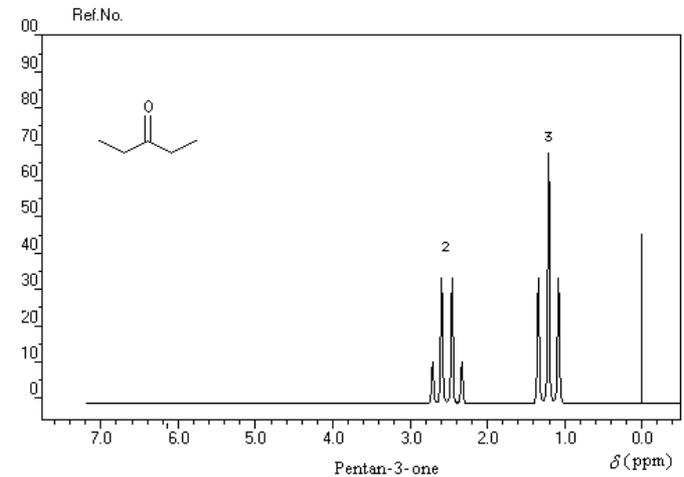
EXEMPLES :



- Tous les protons sont équivalents : un seul signal en RMN.



- Deux groupes différents de protons équivalents : deux signaux en RMN.



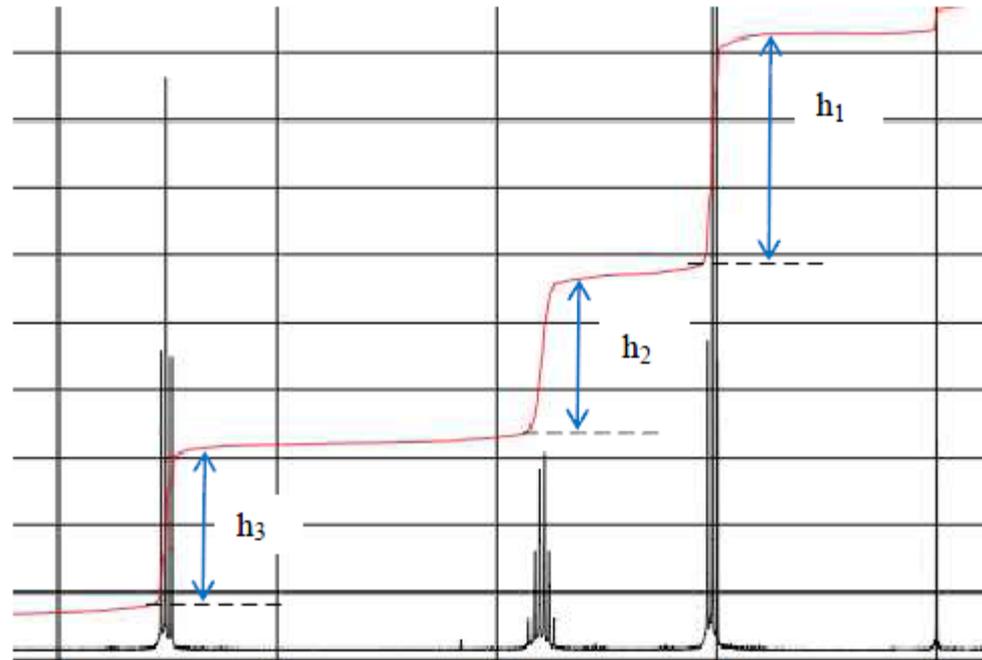
Des protons qui ont le **même environnement dans la molécule sont équivalents: ils ont le même déplacement chimique.**

Entourer les protons équivalents et compléter la photocopie

$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C} \\ \quad // \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{O} \quad \text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad // \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	

.2.) Déterminer pour chaque type de proton, le nombre de proton isochrones

Les pics apparaissant sur le spectre n'ont pas tous la même surface. **La surface relative du signal est proportionnelle au nombre de noyaux responsables du signal.**



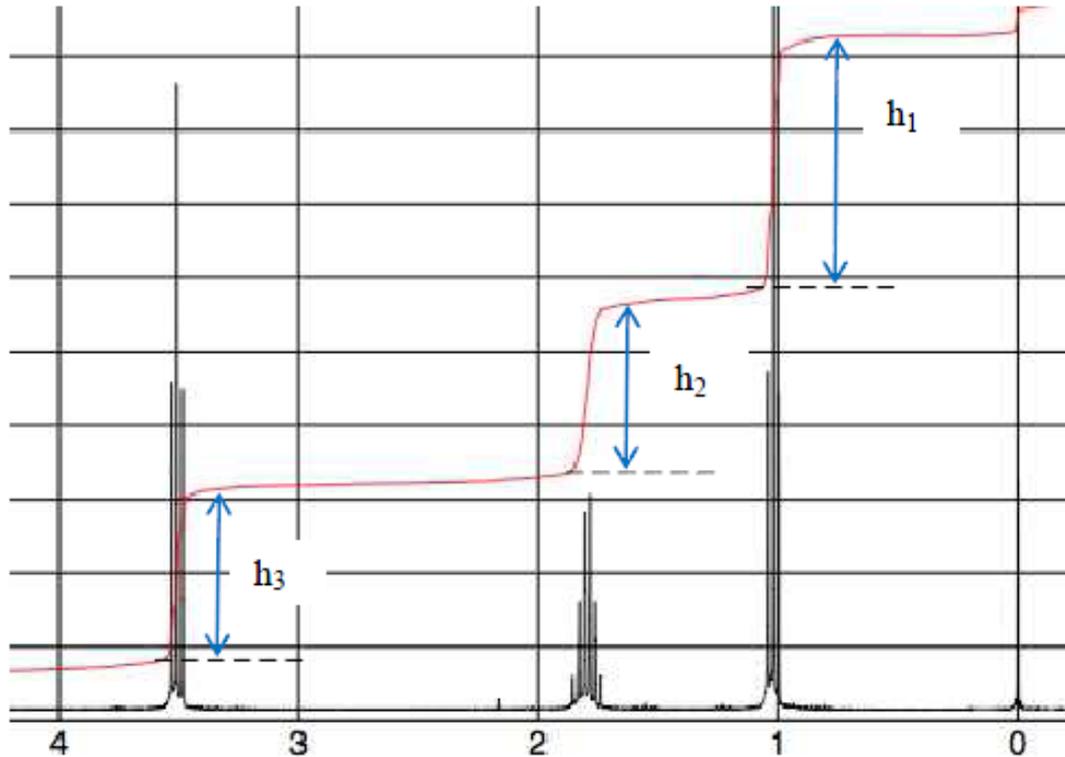
La hauteur du saut entre deux paliers successifs est proportionnelle à l'aire du signal correspondant.

Il est donc possible de connaître le nombre de protons qui fournissent chacun des signaux si on connaît le nombre total de protons.

Méthode : Déterminer la hauteur de chaque marche h_1 , h_2 , h_3 , h_4 et h_5 ; on sait que cette hauteur est proportionnelle au nombre n d'hydrogènes.

On peut alors déterminer le nombre d'hydrogènes à l'aide d'un produit en croix (On arrondit au nombre entier le plus proche)

Exemple du spectre R.M.N. ^1H du 1-Chloropropane $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$



Mesurer h_1 ; h_2 et h_3 :

$$h_1 = 2,2 ; h_2 = 1,5$$

$$h_3 = 1,5$$

d'où $h_1 + h_2 + h_3 = 5,2$ ce qui correspond à 7 protons (H)

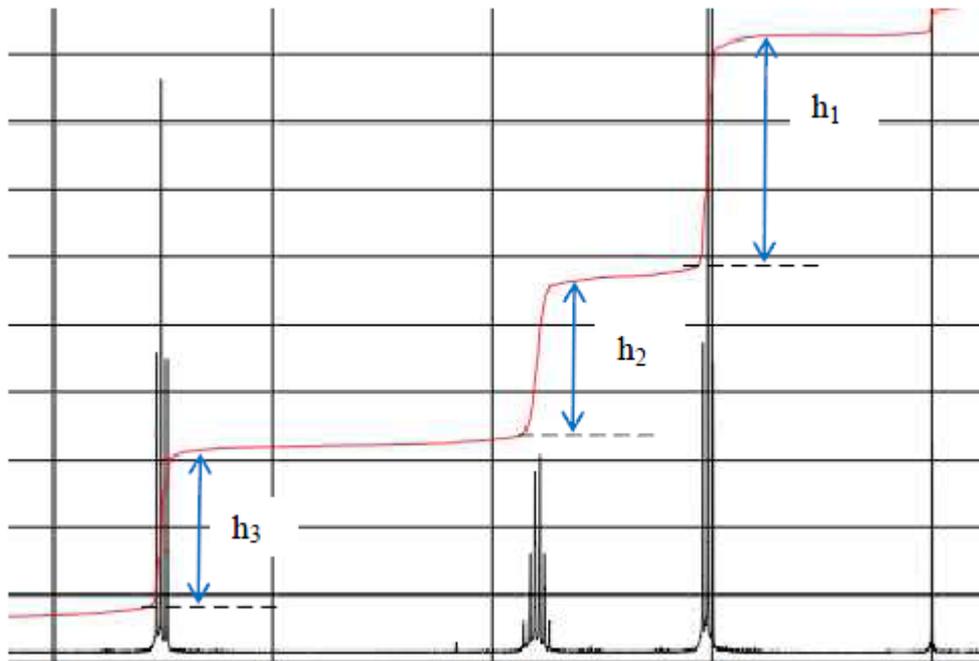
par conséquent

à h_1 correspond 3 protons ;

à h_2 correspond 2 protons

et à h_3 correspond 2 protons ;

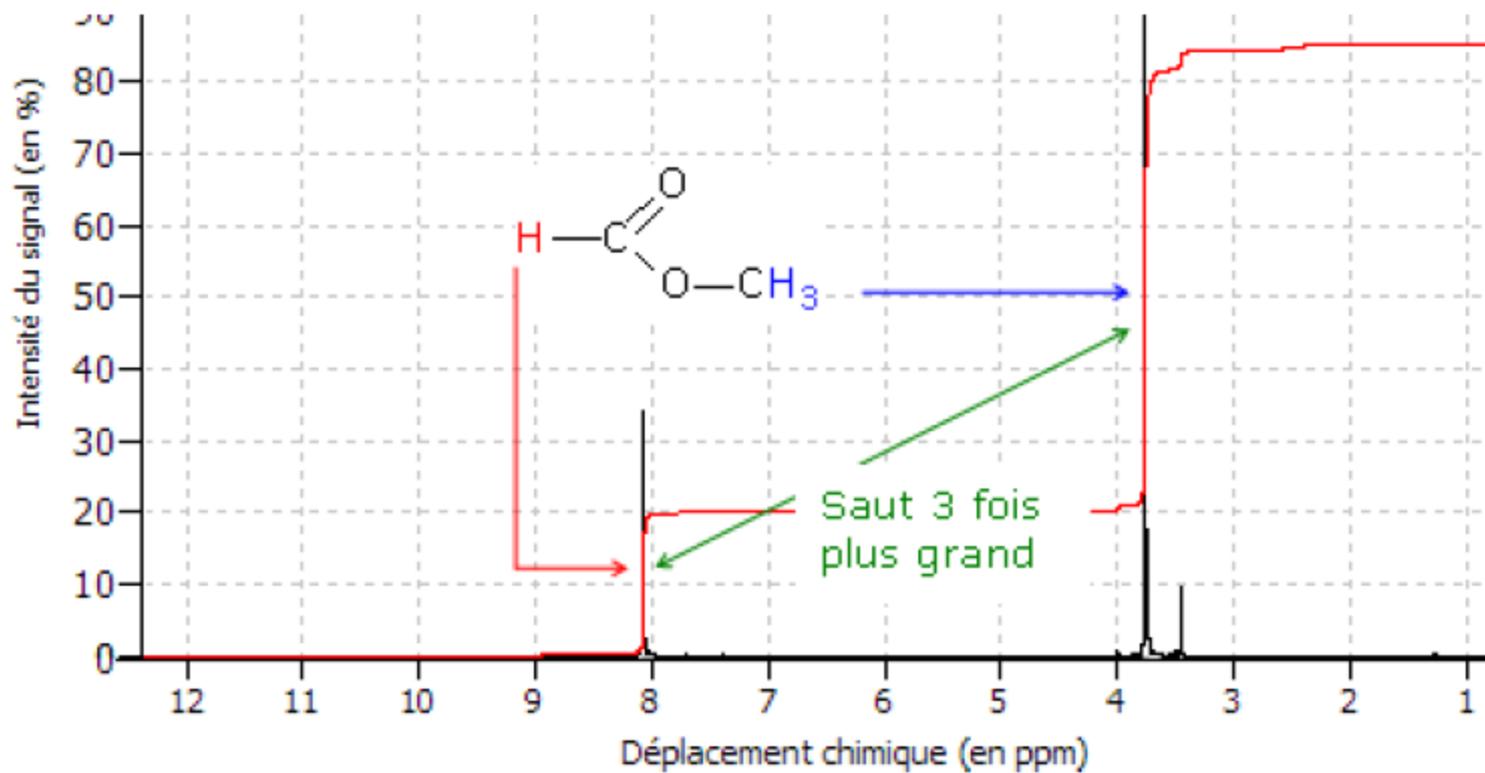
2



Plus rapide on compte les carreaux.... 3 pour h_1 2 pour h_2 et 2 pour h_3

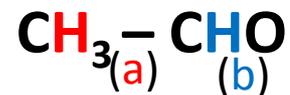
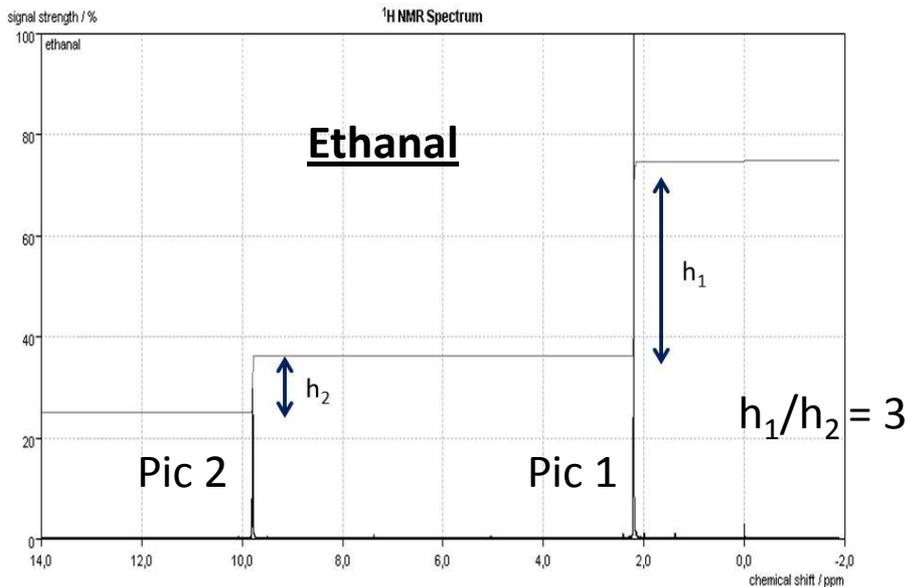
Soit 7 carreaux pour 7 protons....

Autre exemple



Spectre RMN du méthanoate d'éthyle

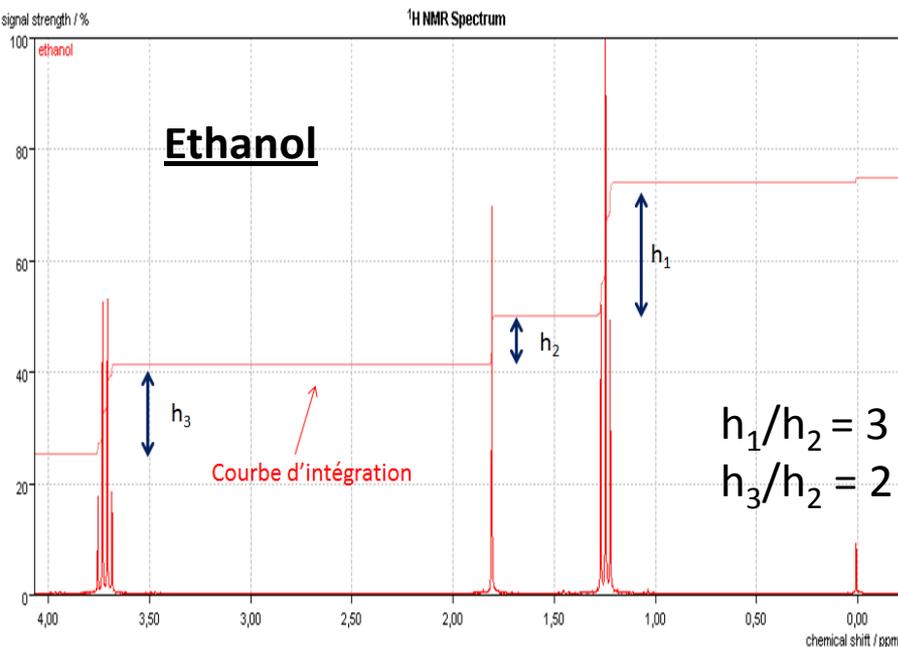
Comment utiliser la courbe d'intégration ?



3 protons équivalents $H_{(a)}$

1 proton $H_{(b)}$

Les protons $H_{(a)}$ sont associés au pic 1
Le proton $H_{(b)}$ est associé au pic 2



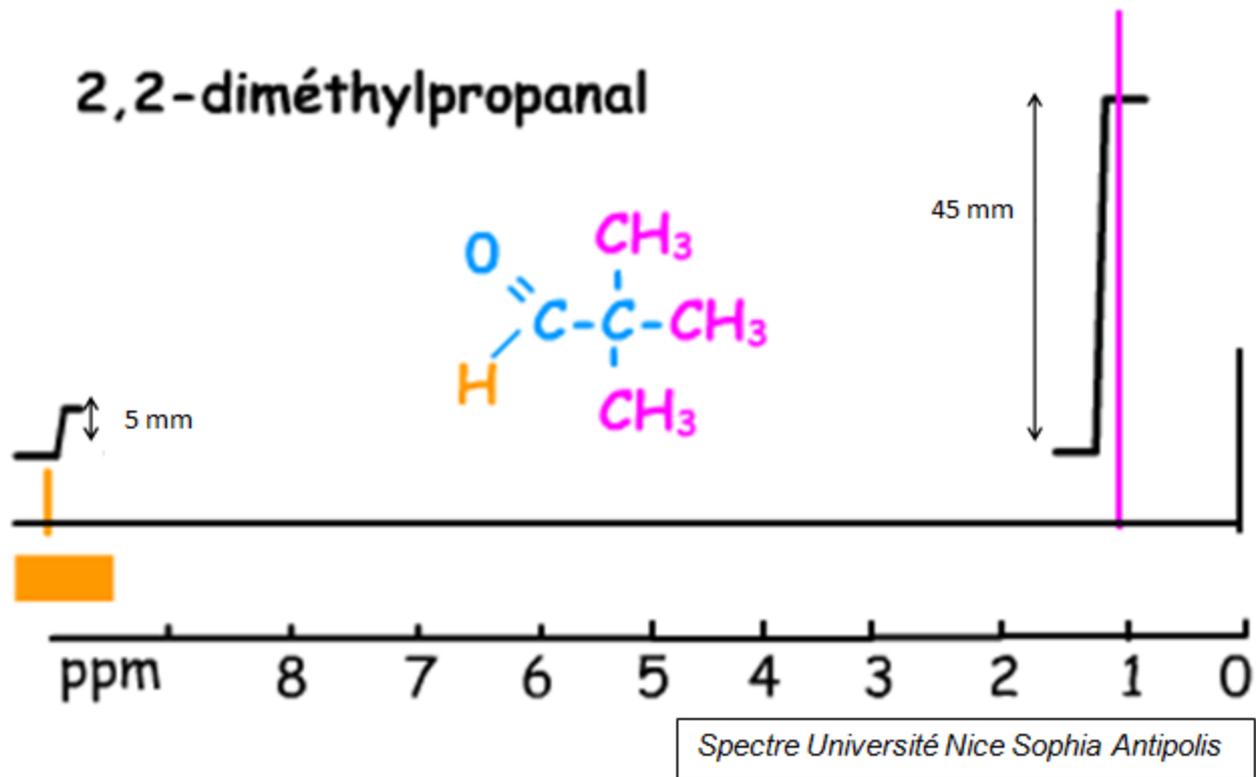
3 protons équivalents H_a

2 protons équivalents H_b

1 proton H_c

Les protons $H_{(a)}$ sont associés au massif 1
Le proton H_c est associé au pic 2
Les protons H_b sont associés au massif 3

Autre exemple



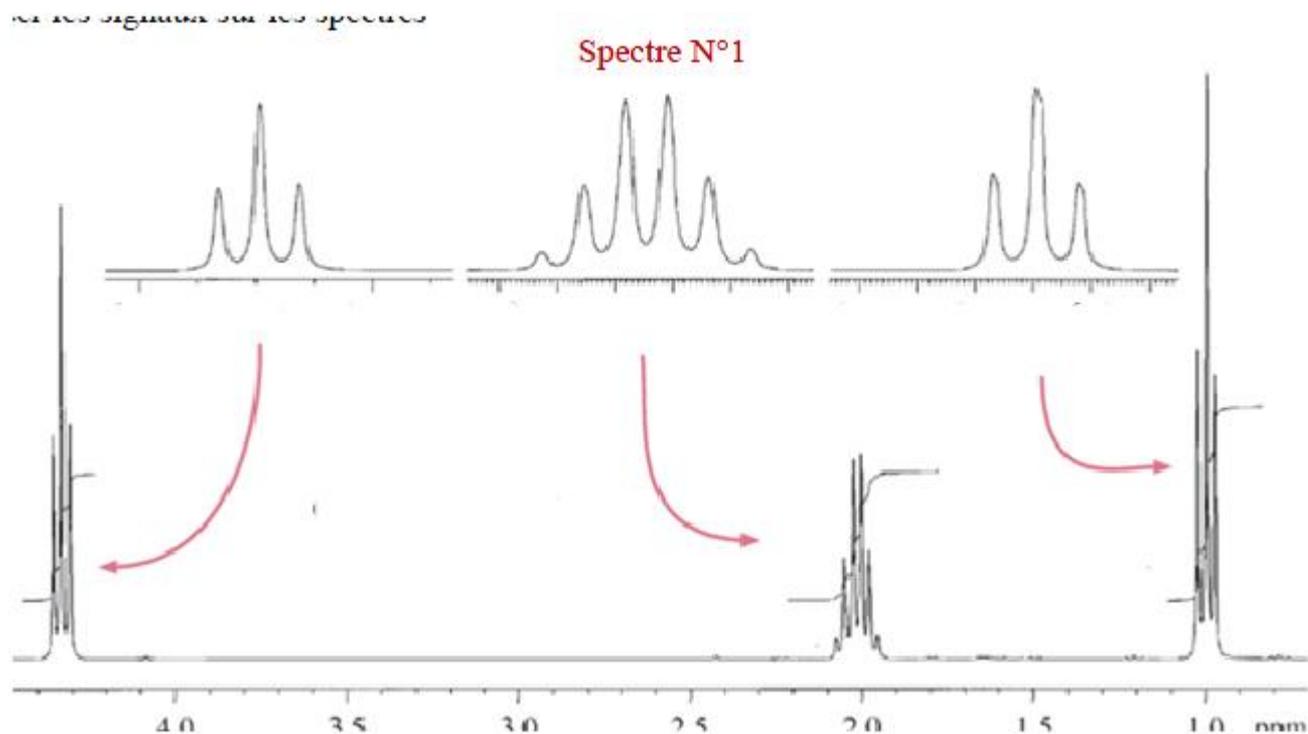
(

La hauteur du palier correspondant aux 3 groupes $-CH_3$ (9 protons) est de 45 mm .
Celle du palier correspondant au proton isolé est de 5 mm, soit bien les $1/9$ de 45 mm.

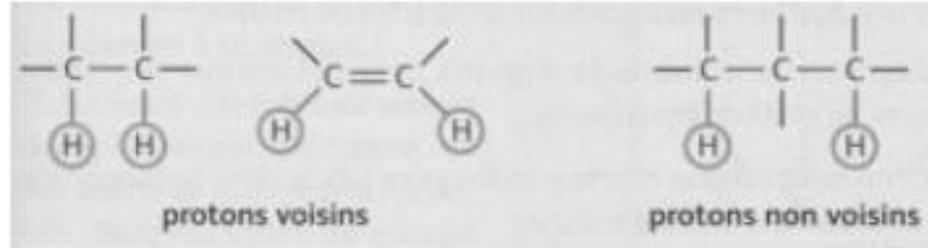
Compléter la photocopie

II.3) Comment utiliser la multiplicité d'un signal ?

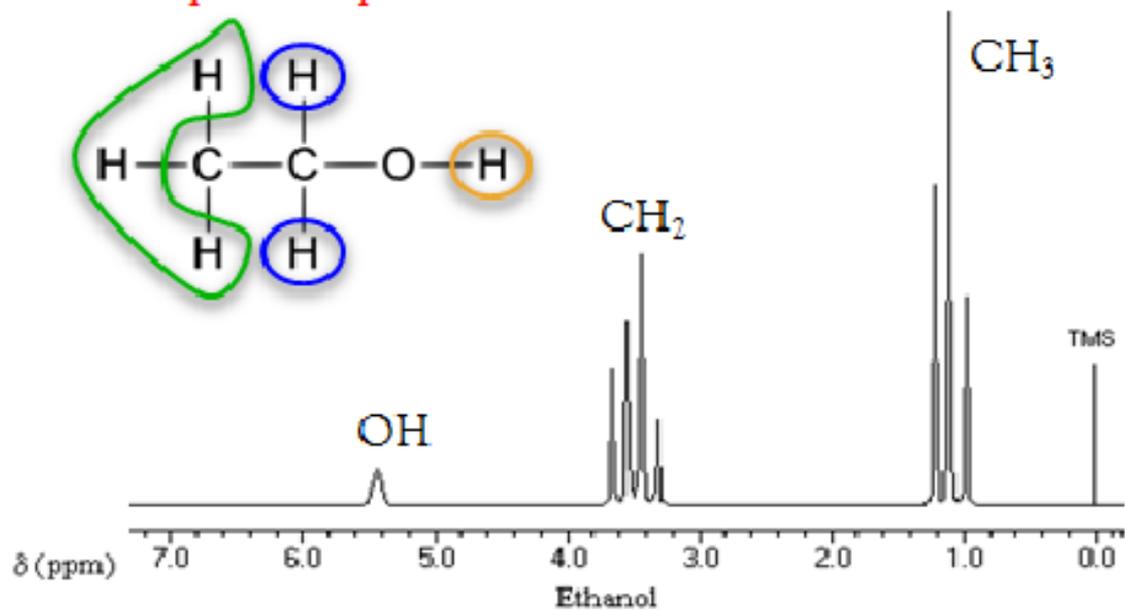
Le signal de résonance n'est pas toujours un pic fin et unique; il peut comporter plusieurs pics et est alors appelé **multiplet**. Cette **démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents**.



Deux protons sont dits **voisins** s'ils sont séparés par **trois liaisons, simples ou multiples**.

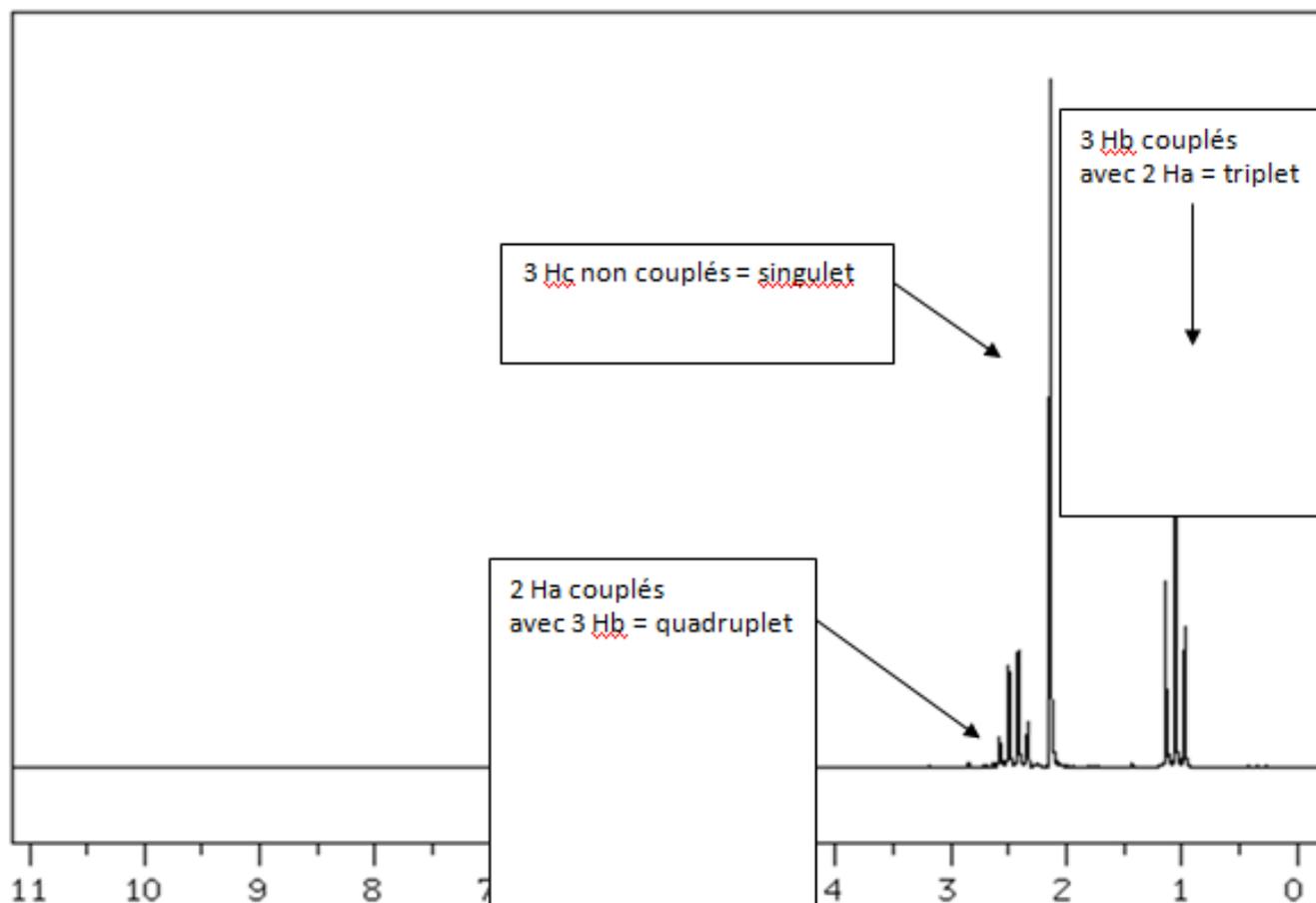
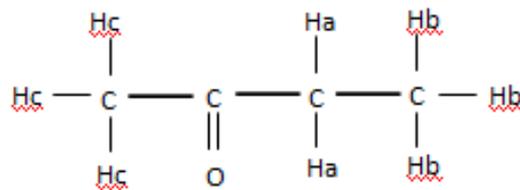
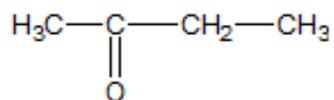


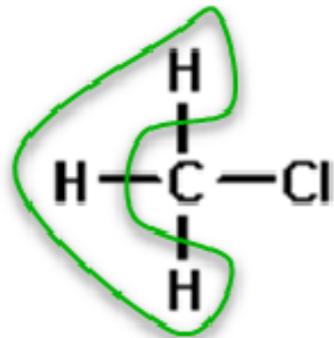
Trouver les uplets associés aux protons équivalents



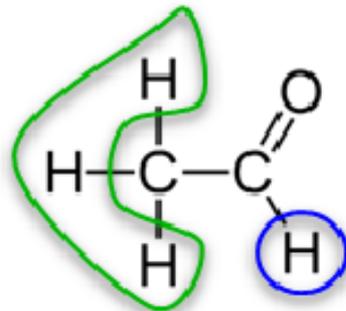
Multiplicité	Nom du multiplet	Nombre de protons voisins
1	Singlet	0
2	Doublet	1
3	Triplet	2

4. exemple : butanone

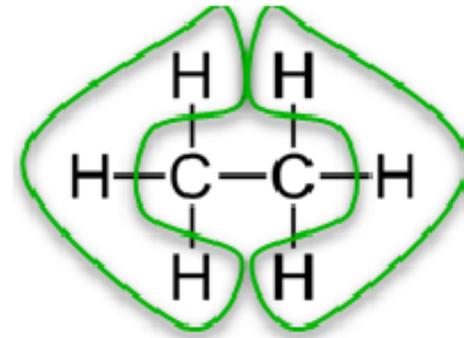




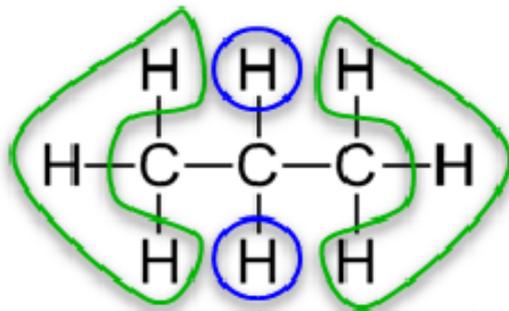
singulet



doublet quadruplet



singulet



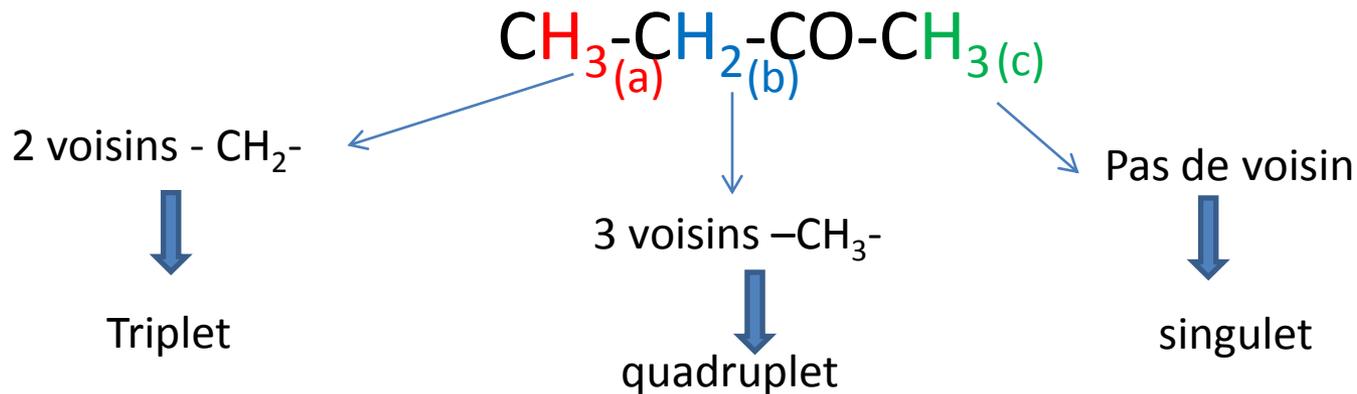
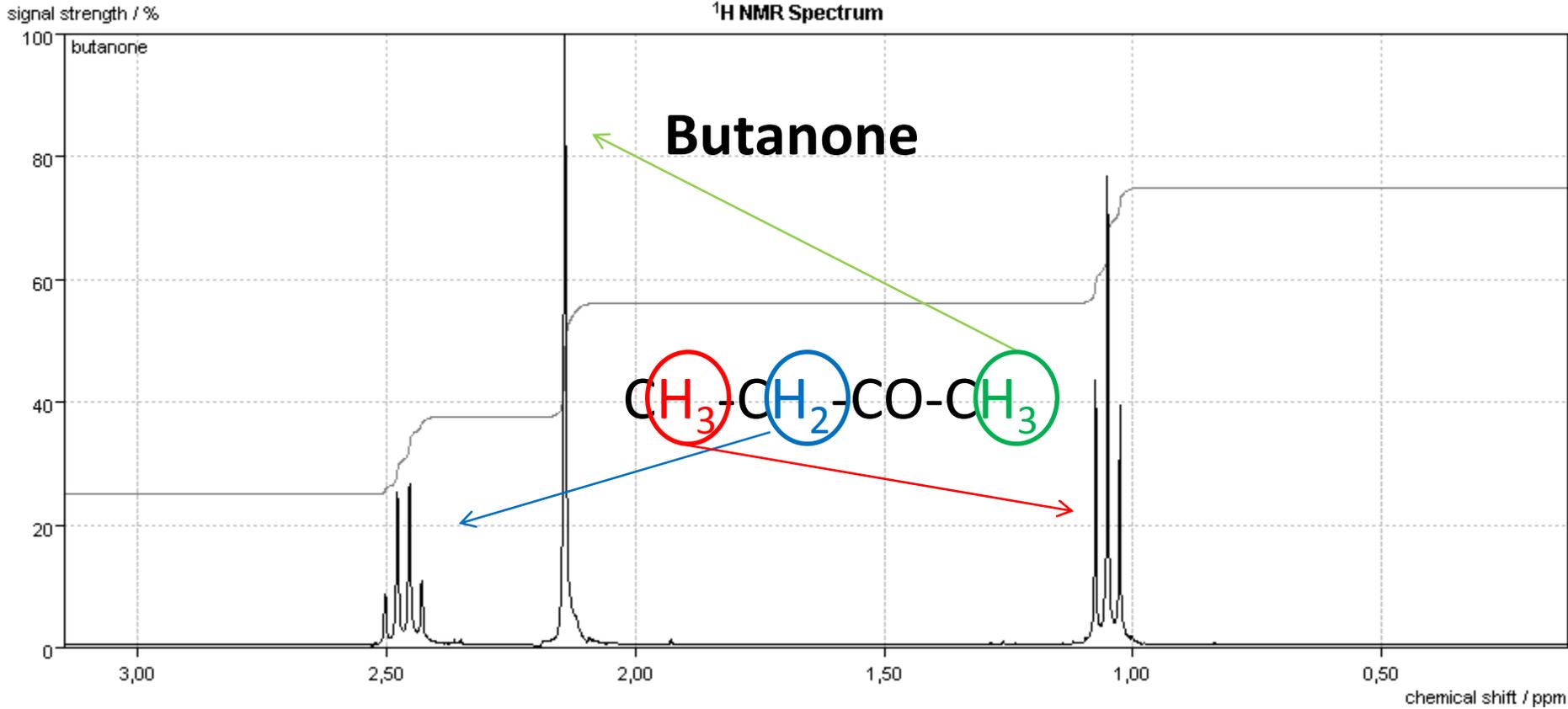
triplet

septuplet

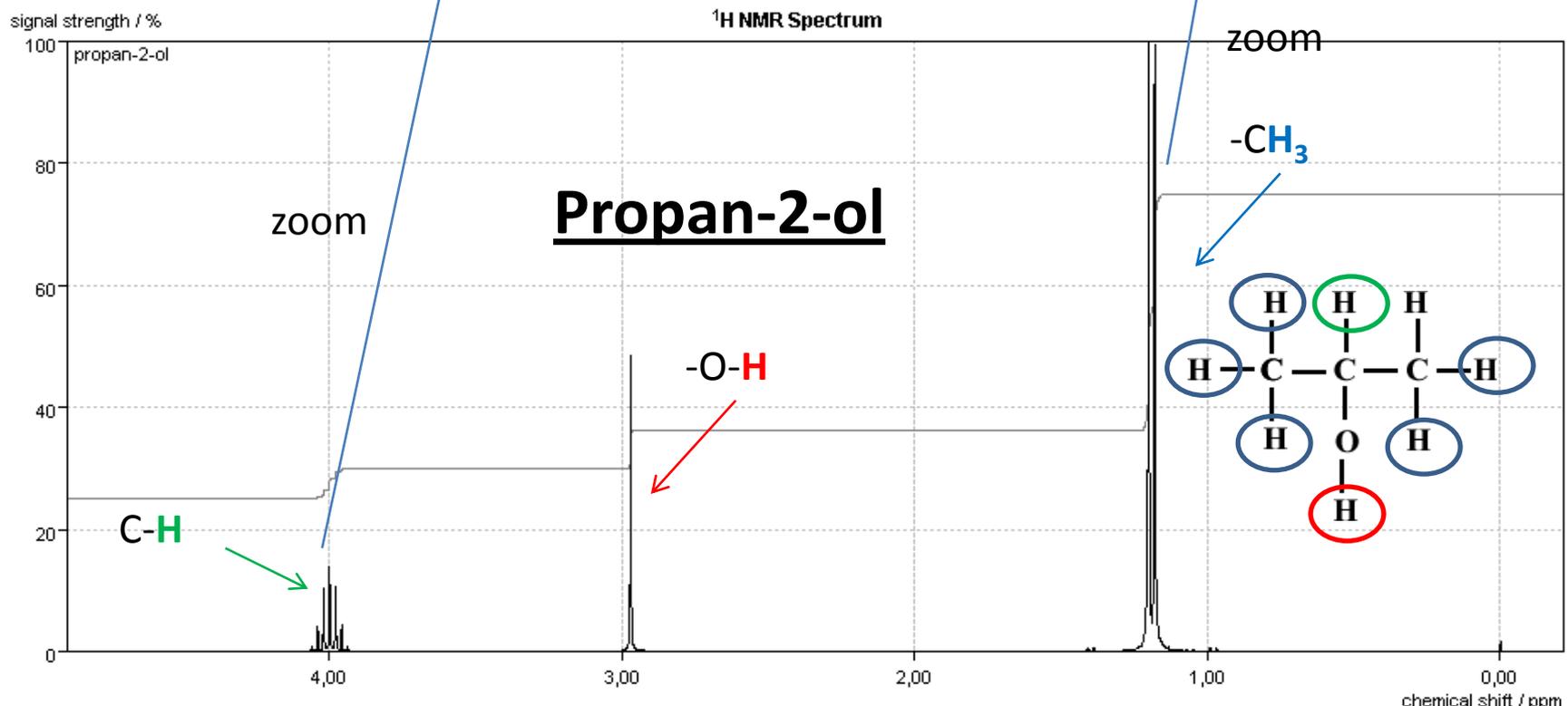
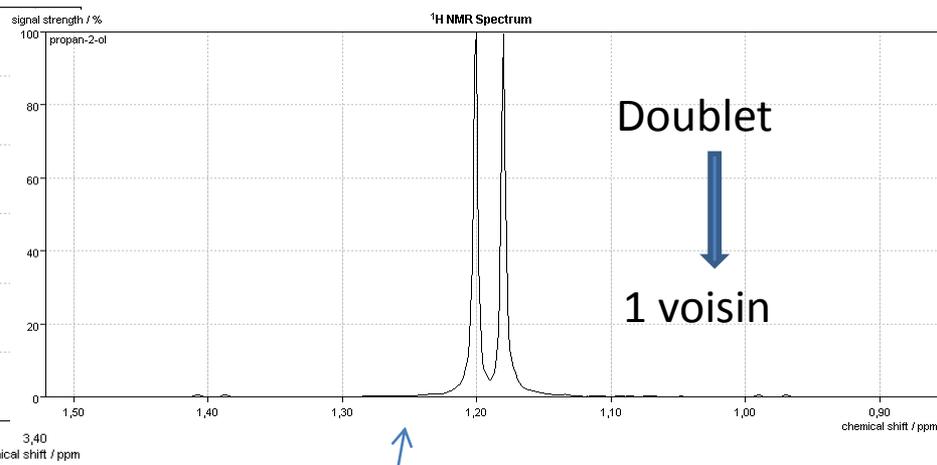
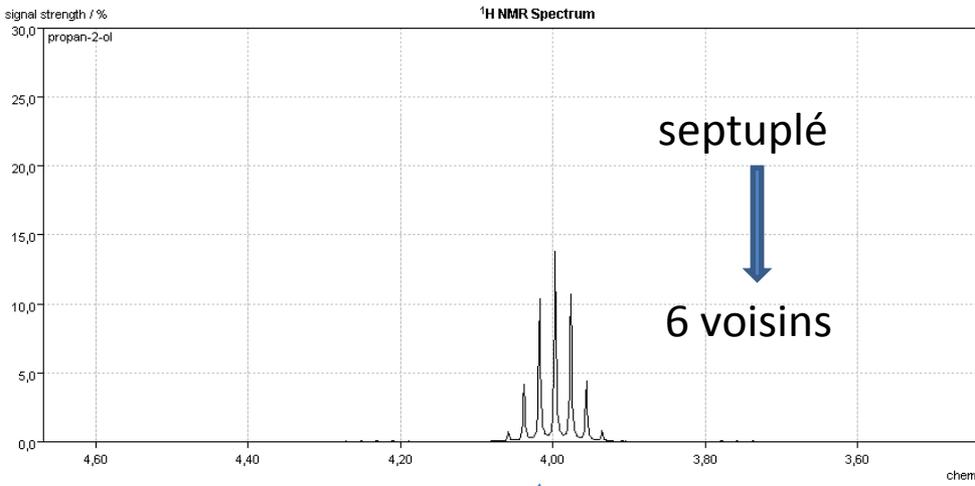
Multiplicité	Nom du multiplet	Nombre de protons voisins
1	Singulet	0
3	Triplet	2

Compléter la photocopie

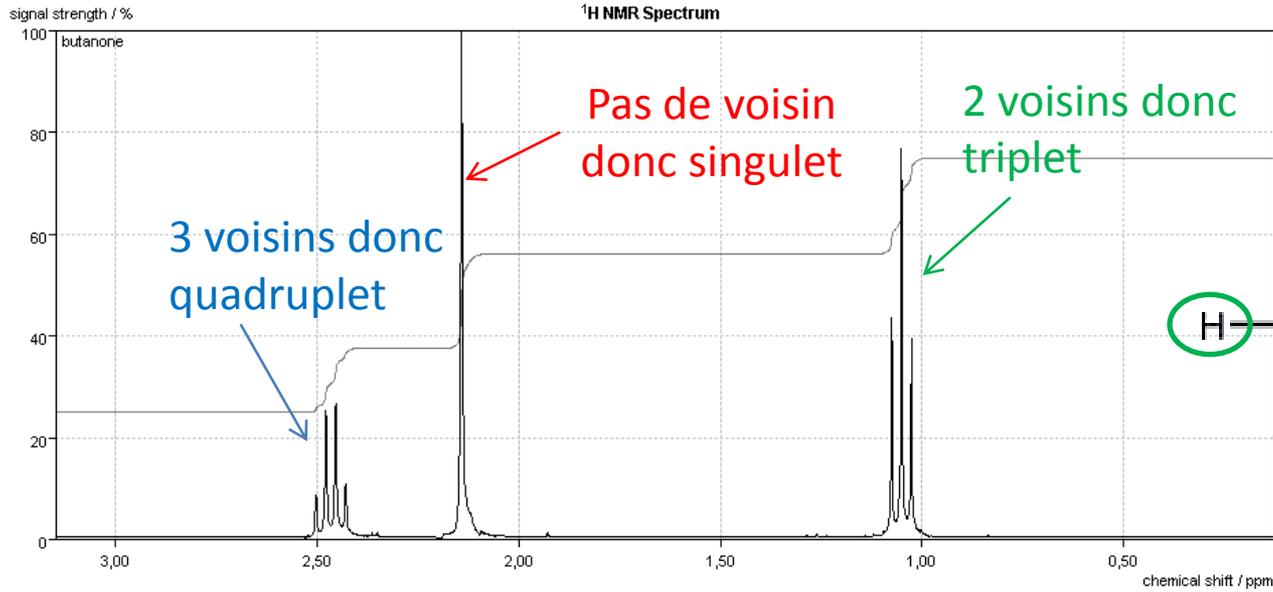
Comment utiliser la multiplicité d'un signal ?



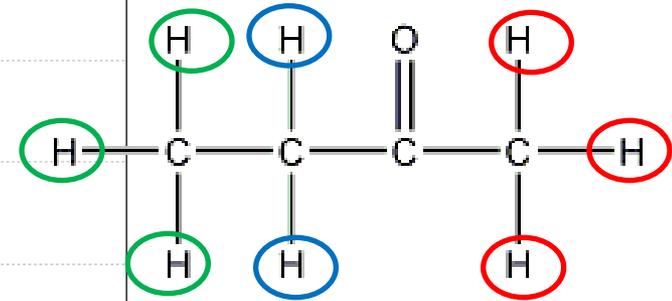
Comment utiliser la multiplicité d'un signal ?



Comment utiliser la multiplicité d'un signal ?

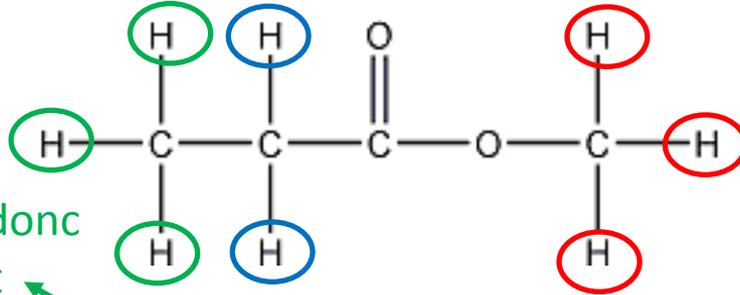


Butanone



Comment utiliser la multiplicité d'un signal ?

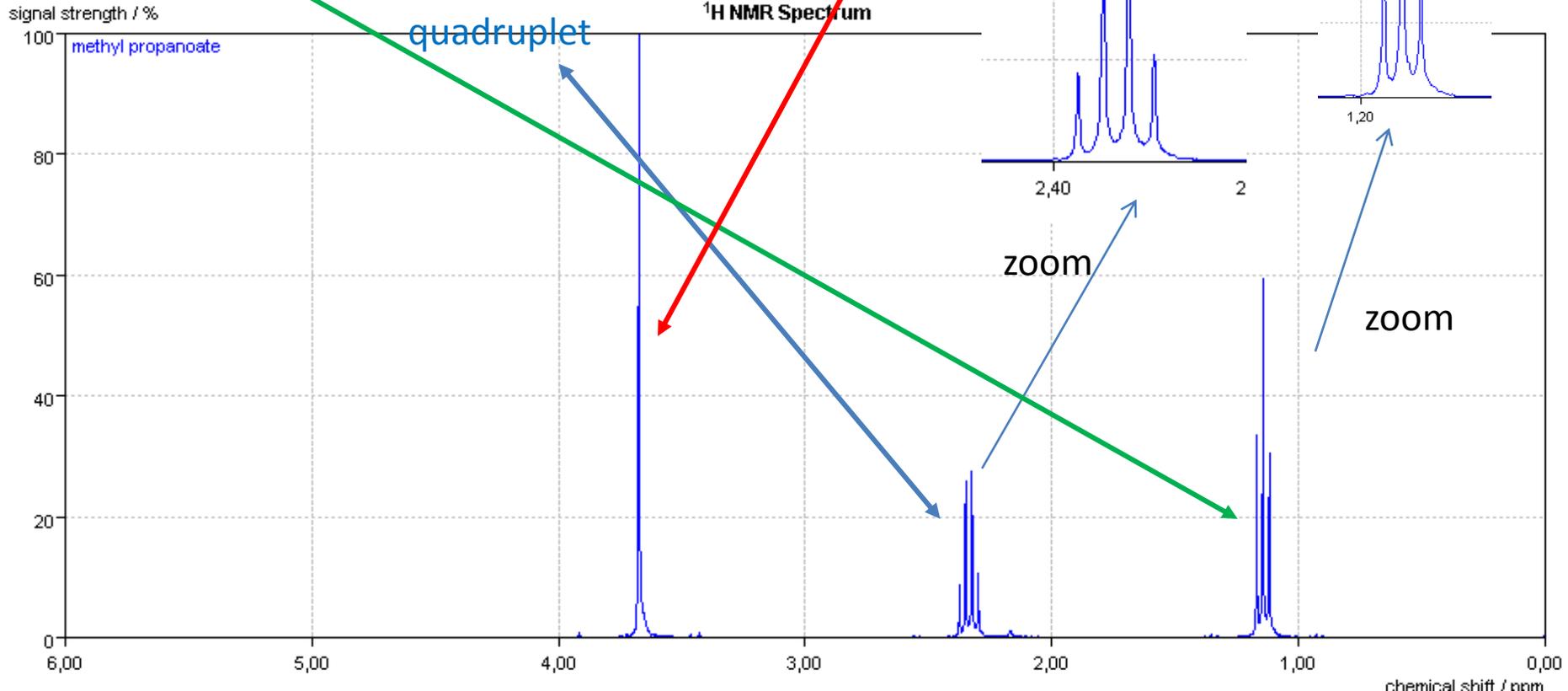
Propanoate de méthyle



2 voisins donc triplet

3 voisins donc quadruplet

Pas de voisin donc singlet



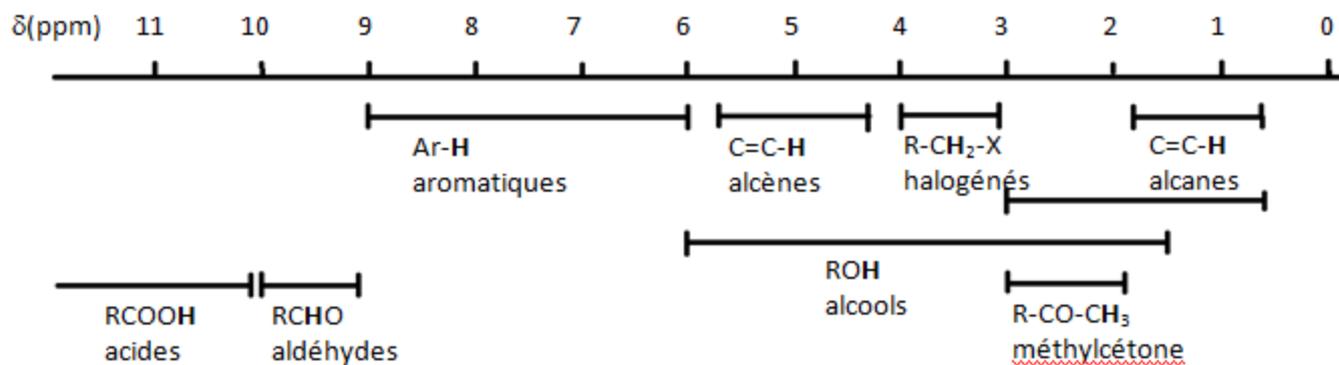
Méthode d'analyse d'un spectre RMN

En général, avant d'étudier un spectre RMN, on a **étudié le spectre IR et déterminé les groupes caractéristiques présents dans la molécule.**

Ensuite, voici une méthode pour analyser un spectre RMN :

- 1. Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.**
- 2. Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associés à chaque signal.**
- 3. Analyser la multiplicité de chaque signal pour dénombrer les protons voisins pour chaque groupe de protons équivalents.**
- 4. Utiliser une table de valeurs de déplacements chimiques pour vérifier la formule de la molécule obtenue à l'issue des étapes précédentes ou pour identifier la formule de la molécule s'il reste des ambiguïtés.**

On donne le tableau indicatif suivant (pas à retenir) :



δ (ppm)			
Nombre de protons équivalents			
Multiplicité			
Nombre de protons voisins			
Hypothèse			

2.2 - Effet de blindage

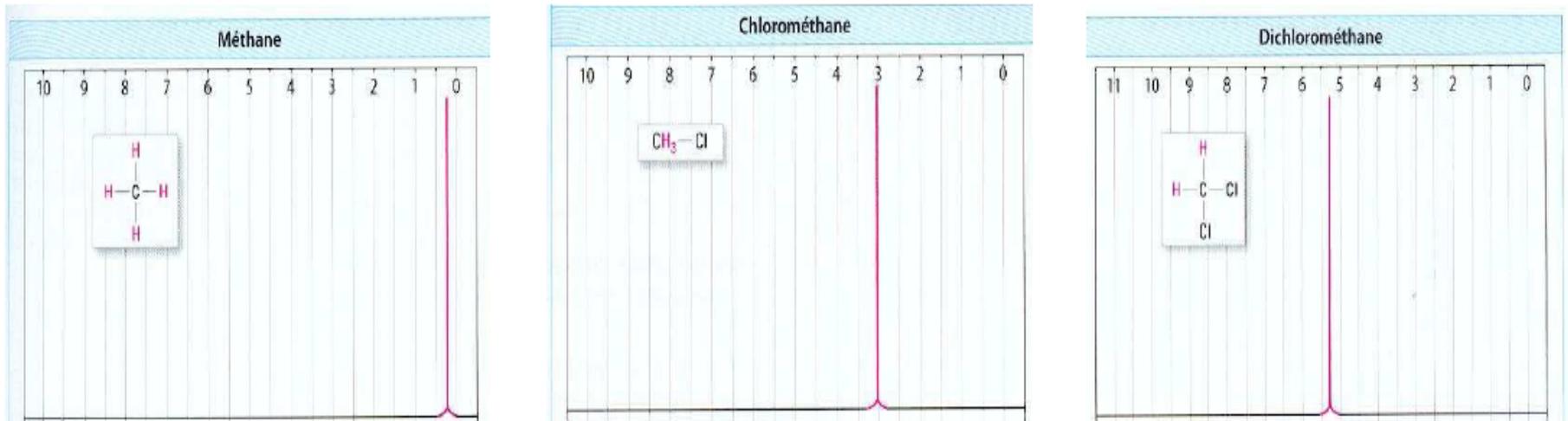
Les électrons d'une molécule sont en mouvement permanent et diminuent l'effet du champ magnétique extérieur : c'est l'effet d'écran ou blindage.

Dans une molécule, lorsqu'un proton est proche d'un atome électronégatif, les électrons entourant le proton sont déplacés vers cet atome et la densité électronique autour du proton est faible. L'effet d'écran est donc faible et le champ magnétique ressenti sera important : on dit que le proton est *déblindé*.

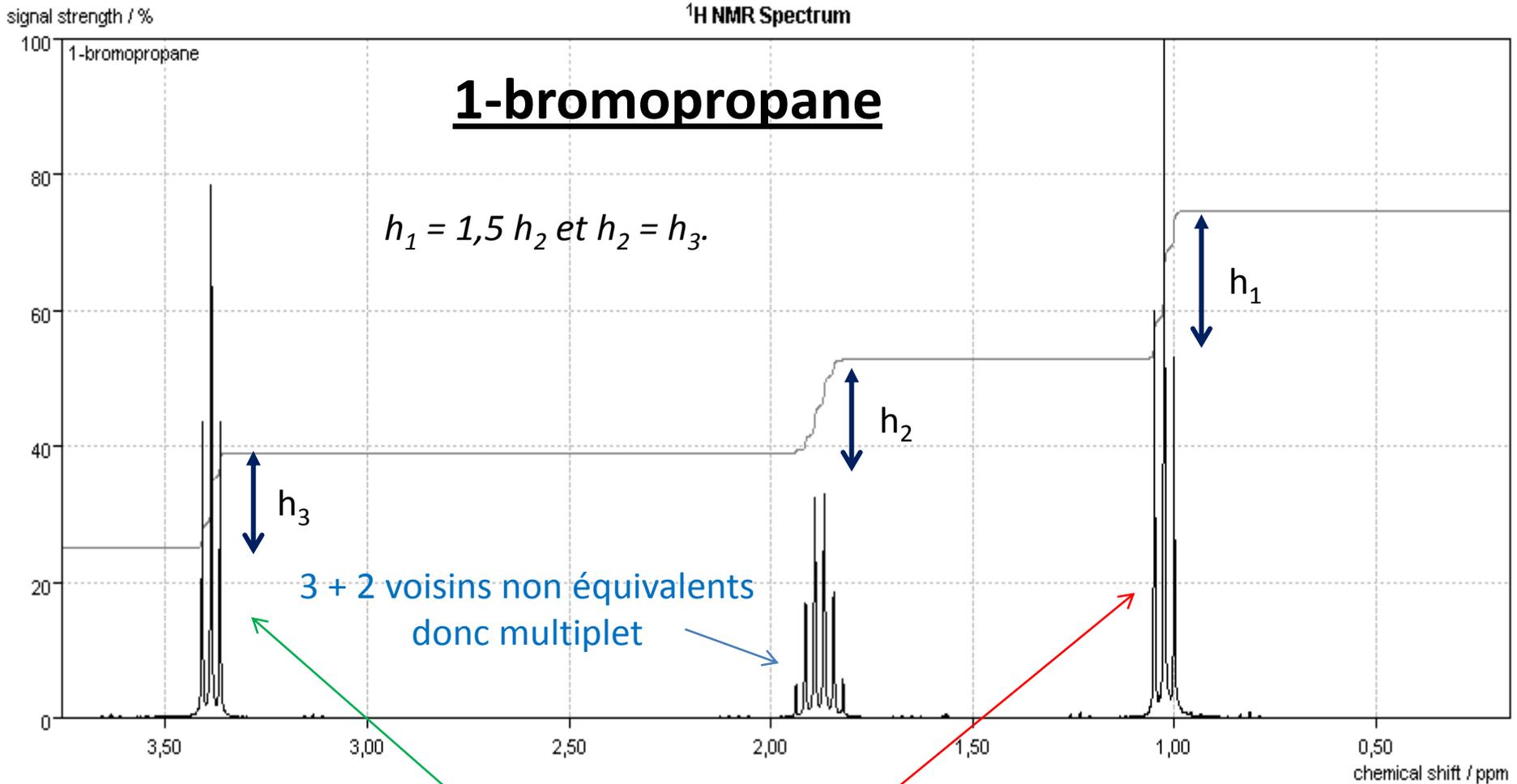
Plus un proton est déblindé, plus il ressent un champ magnétique intense et plus sa fréquence de résonance est grande, donc plus son déplacement chimique est important.

La présence d'une double liaison provoque le même effet.

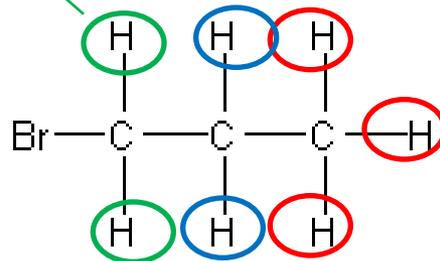
A partir des spectres RMN ^1H suivants, expliquer l'influence de la présence d'un atome plus électronégatif sur le déplacement chimique d'un noyau d'atome d'hydrogène situé à proximité de celui-ci.



Comment relier une molécule à un spectre ?

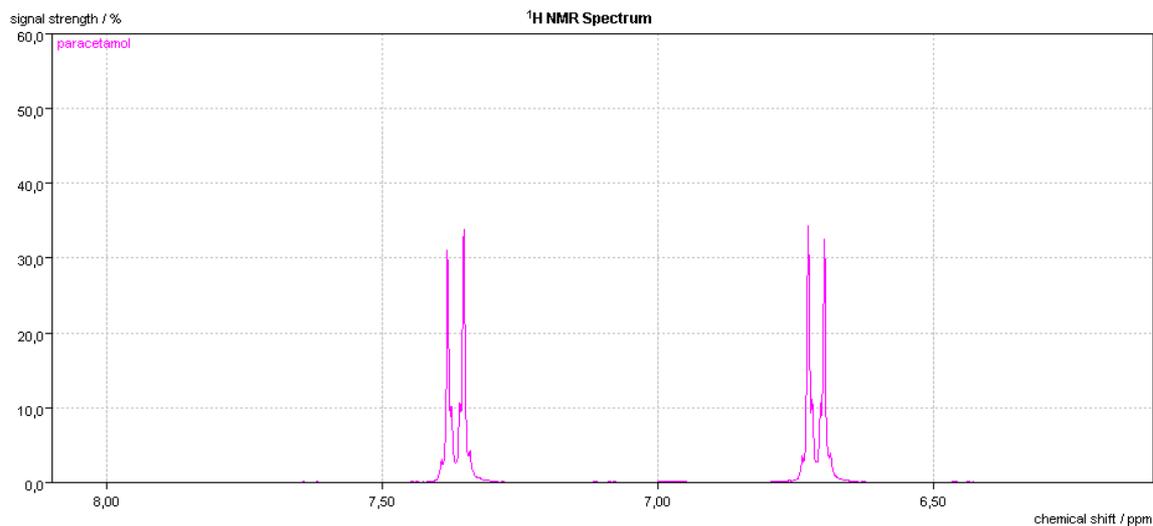
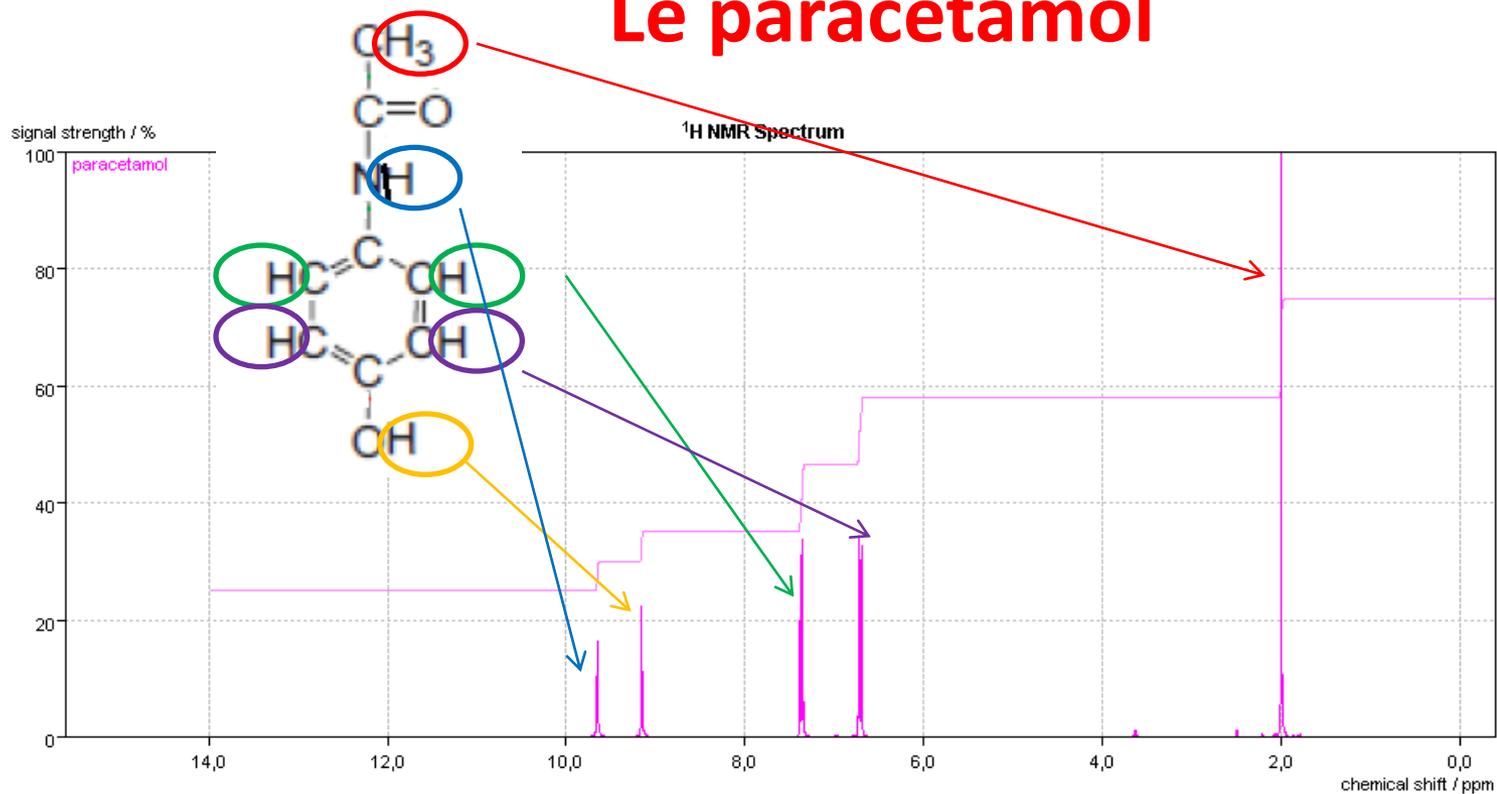


2 voisins donc triplet
Déplacement
chimique à 3,4 ppm

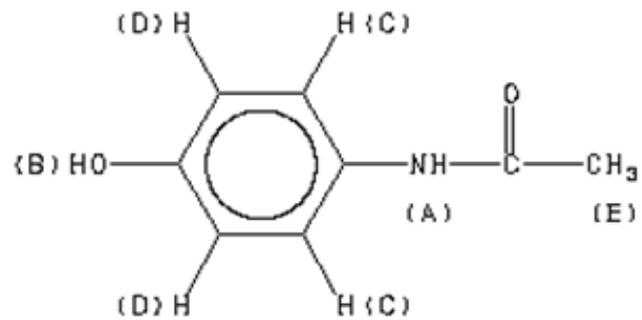


2 voisins donc triplet
Déplacement chimique 1 ppm

Le paracétamol



Zoom sur les massifs 2 et 3



Assign.	Integration	Shift (ppm)
A	*1	9.66
B	*1	9.14
C		7.350
D		6.688
E		1.987

Paracétamol

