

# SPECTROSCOPIES IR ET RMN : UNE AIDE À LA DÉTERMINATION DES STRUCTURES

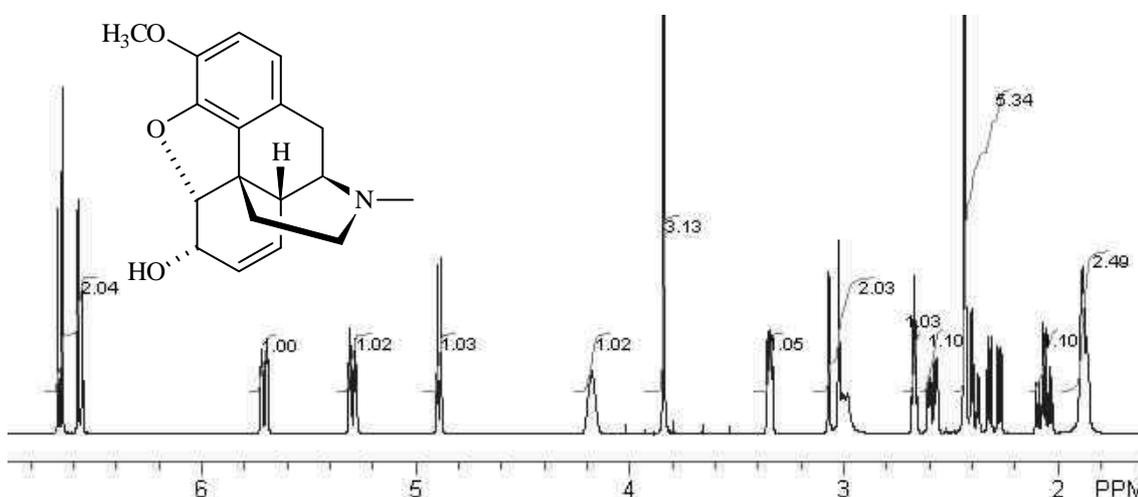
*La spectroscopie résulte de l'interaction entre la matière et une onde électromagnétique. Nous avons déjà utilisé en travaux pratiques la spectroscopie UV-visible qui met en jeu des transitions entre différents niveaux d'énergie électronique au sein des molécules.*

*La spectroscopie a pratiquement remplacé l' ancestrale étude qualitative des composés chimiques :*

- ⚡ elle permet la détermination de la structure sur des quantités de matière très faibles,
- ⚡ elle met en œuvre des méthodes non destructives,
- ⚡ la précision des déterminations est extrême.

*Nous nous limiterons ici à une présentation simplifiée des spectroscopies infrarouge (IR) et de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton, en tant qu'outils d'analyse et de détermination des structures moléculaires.*

*En pratique quotidienne, le chercheur utilise la spectroscopie de masse et la RMN (RMN du noyau d'hydrogène  $^1\text{H}$  mais aussi de l'isotope  $^{13}\text{C}$  du carbone).*



**Figure 1.1** – Spectre de RMN  $^1\text{H}$  de la codéine

## 1. DIFFÉRENTS TYPES DE SPECTROSCOPIES

Le tableau 1.1 rassemble quelques caractéristiques des différentes spectroscopies que le chimiste peut être amené à utiliser.

**Tableau 1.1** – Différentes méthodes spectroscopiques

	$\lambda$	$\nu$	<i>type de radiation</i>
RMN sous quelques teslas	0,1 à 100 m	3 à 3000 MHz	ondes radio et micro-ondes
vibrations-rotations	0,2 à 50 $\mu$ m	6 à 1500 GHz	infrarouge
transitions électroniques	> 10 nm	$< 3 \times 10^{16}$ Hz	UV proche, visible et IR proche
ionisation	0,3 à 30 nm	$10^{16}$ à $10^{18}$ Hz	rayons X ( <i>mous</i> pour les niveaux de valence, <i>durs</i> pour les niveaux profonds)

L'interaction matière-radiation se produit lorsqu'un photon d'énergie  $E = h\nu$  peut être absorbé par une molécule. Ce phénomène se produit à condition qu'il existe une transition possible entre deux niveaux énergétiques distants de  $E$ .

NOTE : le chercheur utilise couramment la « spectroscopie de masse », qui n'est pas une interaction matière-rayonnement, mais matière-matière. Sous l'effet du bombardement par des électrons accélérés, la molécule s'ionise et éventuellement se fragmente. Les fragments obtenus sont triés sous l'action conjuguée d'un champ électrostatique et d'un champ magnétostatique croisés, selon la valeur du rapport  $q/m$ . La spectroscopie de masse fournit des informations précises sur la masse molaire du composé et sa formule brute, mais surtout sur la nature et l'enchaînement des groupements qui la composent.

L'étude de l'interaction matière-rayonnement ne peut se faire convenablement que dans le cadre de la mécanique quantique. Néanmoins nous fournirons des éléments d'approche en mécanique classique, que nous utiliserons avec circonspection.

## 2. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

Cette technique s'intéresse aux vibrations des liaisons entre atomes, au sein d'une molécule. Il s'agit d'une spectroscopie d'absorption.

### 2.1. Exemple d'une molécule diatomique

Considérons une molécule diatomique non symétrique AB, comme par exemple CO ou HCl, pour laquelle les atomes ont des masses  $m_A$  et  $m_B$ . Nous négligeons le poids des atomes devant l'interaction qui assure la cohésion de la molécule. Nous nous plaçons dans le référentiel galiléen barycentrique.

Dans ce référentiel, l'énergie de la molécule est la somme des énergies de rotation et de vibration, de l'énergie électronique et de l'énergie de cohésion des noyaux. Toutes

choses égales par ailleurs, l'énergie de vibration d'élongation est fonction de la distance entre les deux noyaux, selon une expression complexe.

### **Modèle harmonique**

Dans ce modèle, nous effectuons un développement limité au second ordre de l'énergie de vibration de la liaison A – B, de longueur  $x$ , au voisinage de la position moyenne. Nous obtenons, en choisissant l'origine des énergies à la position moyenne  $x_m$  de la molécule :

$$\epsilon = \frac{1}{2}k(x - x_m)^2$$

- REMARQUE : l'absence de terme du premier ordre traduit le fait que l'énergie de vibration est minimale pour la position moyenne des noyaux.

Le système est donc, en première approximation, assimilable à un système de deux masses liées par un ressort harmonique de raideur  $k$ , situation que nous savons résoudre en mécanique classique. Nous savons alors que le système possède une fréquence de vibration fondamentale  $\nu_0$ , donnée par la relation :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où  $\mu$  est la masse réduite du système. Il est clair que, plus la liaison est forte, plus  $\nu_0$  sera élevée.

Si maintenant nous envoyons un ensemble de photons d'énergie  $h\nu$  sur les molécules AB, nous prévoyons *a priori* une unique absorption pour la fréquence  $\nu_0$ . Le spectre d'absorption, c'est-à-dire le graphe *transmittance* =  $f(\lambda)$ , devrait être constitué d'une seule raie.

- REMARQUE : la grandeur utilisée est plutôt le nombre d'ondes  $\sigma = \lambda^{-1} = \nu/c$ . L'unité est le  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\sigma$  variant entre 200 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **Confrontation à l'expérience**

En fait, l'expérience montre que les phénomènes sont beaucoup plus complexes et que le modèle harmonique est donc très insuffisant. En particulier, il ne peut rendre compte de la dissociation de la molécule quand l'énergie apportée est suffisamment élevée.

D'autre part, l'examen du spectre d'absorption enregistré par un spectrographe à faible résolution fait apparaître une bande large. Mais, si le spectre est enregistré par un spectrographe à haute résolution, on peut observer que la bande présente une structure fine en raies, résultant du couplage entre niveaux vibrationnels et rotationnels (le changement d'état vibrationnel peut s'accompagner d'un changement d'état rotationnel).

Seule la mécanique quantique permet de rendre compte des résultats : le spectre des niveaux d'énergie est *discret*, tant que l'énergie reste inférieure à l'énergie de dissociation de la molécule. Ainsi l'énergie de vibration de la liaison s'exprime sous la forme suivante :

$$E_{\text{vib}} = \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_0$$

$n$  est le nombre quantique de vibration,  $\hbar$  le quantum d'action ( $\hbar = h/2\pi$ ) et  $\omega_0$  la pulsation associée à la fréquence fondamentale de vibration.

D'autre part, le traitement quantique du problème fait apparaître des *règles de sélection* : seules certaines transitions sont « permises », la majorité étant « interdites ». Ne sont notamment autorisées que les transitions qui se déroulent avec modification du moment dipolaire de la molécule. Ainsi, les molécules symétriques ne donnent pas d'absorption. Il faut utiliser la spectroscopie de diffusion Raman, dont le principe et l'étude sont hors de notre programme, pour observer les transitions correspondantes.

## 2.2. Généralisation : molécules polyatomiques

### Exemple de la molécule d'eau

Le spectre IR de l'eau, enregistré avec un spectromètre basse résolution, fait apparaître entre autres trois bandes d'absorption assez intenses pour des nombres d'onde de  $3755,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3651,7 \text{ cm}^{-1}$  et  $1595 \text{ cm}^{-1}$ .

NOTE : en réalité, le spectre est beaucoup plus complexe.

Cette molécule peut, en première approximation, être assimilée à un ensemble de deux oscillateurs couplés [figure 1.2] :

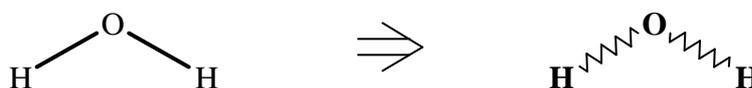


Figure 1.2 – Schématisation d'une molécule d'eau

Une analyse en termes de *modes propres de vibration* permet de rendre compte de la présence de ces 3 bandes.

### Modes propres de vibration

Dans une molécule polyatomique, les positions des  $p$  atomes sont décrites par un jeu de  $[3p]$  coordonnées. Dans le repère barycentrique, une molécule non linéaire possède  $[3p - 6]$  degrés de liberté internes, que nous appelons *modes propres* (ou *modes normaux*). Les six autres degrés de liberté sont les six mouvements d'ensemble de la molécule, à savoir les rotations autour des trois axes d'Euler et les translations le long des trois axes de coordonnées.

- REMARQUE : une molécule linéaire possède  $[3p - 5]$  modes propres car la rotation autour de son axe ne modifie pas sa structure.

Nous distinguons deux modes fondamentaux de vibration :

— l'élongation ou *stretching*, qui entraîne des modifications des longueurs de liaison,

- la déformation ou *bending*, qui entraîne des modifications des angles de liaison :
  - dans le plan : rotation plane (*rocking*) et cisaillement (*scissoring*),
  - hors du plan : balancement (*wagging*) et torsion (*twisting*).

Dans le spectre d'absorption d'une molécule non linéaire, nous devrions observer en tout  $[3p - 6]$  raies :  $[p - 1]$  raies correspondant aux vibrations d'élongation des  $[p - 1]$  liaisons et  $[2p - 5]$  raies correspondant aux vibrations de déformation angulaire de la molécule.

Revenons à l'exemple de la molécule d'eau. Cette molécule triatomique non linéaire possède  $3 \times 3 - 6 = 3$  modes propres : deux vibrations d'élongation et une vibration de déformation angulaire [figure 1.3].

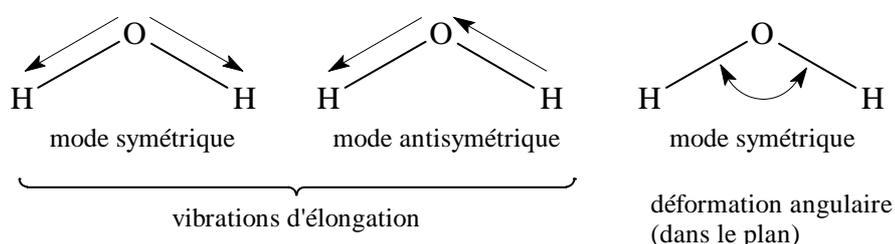


Figure 1.3 – Modes propres de vibration de l'eau

Nous distinguons :

- les vibrations d'élongation symétrique ou antisymétrique, observées pour des énergies relativement fortes, respectivement pour les nombres d'onde de  $3651,7 \text{ cm}^{-1}$  et  $3755,8 \text{ cm}^{-1}$ .
- les vibrations de déformation angulaire, à des niveaux d'énergie plus faibles.

☞ C'est un mode symétrique de vibration.

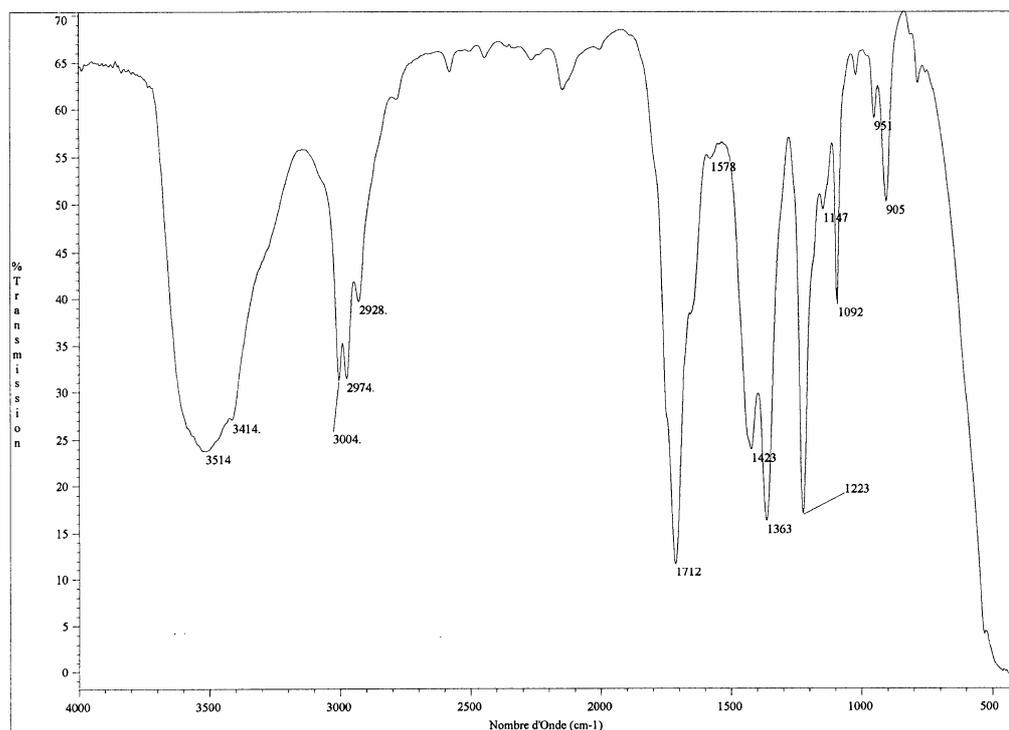
Pour l'eau, le seul mode normal de vibration angulaire est le cisaillement, avec fermeture ou ouverture de l'angle (H,O,H) ☞, observé pour un nombre d'onde  $\sigma = 1595 \text{ cm}^{-1}$ .

- REMARQUE : ces trois raies sont effectivement présentes dans le spectre, puisque les transitions correspondantes se traduisent par une modification du moment dipolaire de la molécule d'eau. Mais le spectre expérimental de l'eau est plus complexe encore : nous y observons des bandes de couplage entre ces différents oscillateurs et des harmoniques à des fréquences multiples de la fréquence fondamentale. En outre, pour d'autres molécules, certaines bandes sont invisibles, du fait d'une intensité trop faible, d'une superposition fortuite de raies ou de transitions interdites.

## 2.3. Allure d'un spectre IR

Retenons tout de suite que le spectre IR d'une molécule organique, comportant de nombreuses liaisons, est complexe et ne peut en général être complètement interprété.

À titre d'exemple, le spectre IR de la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one est représenté figure 1.4.



**Figure 1.4** – Spectre IR de la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one

Dans la gamme de balayage, l'usage est de distinguer essentiellement deux zones :

- ✚ la zone  $4000 - 1400 \text{ cm}^{-1}$  : nous y trouvons les bandes correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons couramment rencontrées dans les molécules,
- ✚ la zone  $1400 - 200 \text{ cm}^{-1}$  : nous y trouvons les bandes relatives aux vibrations de déformation angulaire, les harmoniques et les bandes de couplage entre oscillateurs. Cette partie du spectre est très difficile à analyser compte tenu du nombre de bandes observées et, caractéristique de la molécule, est appelée « empreinte digitale ».

Une table des absorptions caractéristiques est proposée en annexe de ce chapitre.

### **Quelques vibrations caractéristiques d'élongation**

- ✚ La liaison O–H, présente dans les alcools, les acides carboxyliques et les phénols donne une bande large vers  $3500 \text{ cm}^{-1}$ . La forme et la position de la bande sont sensibles à la dilution et à la nature du solvant, par suite de l'existence de liaisons *hydrogène* qui modifient l'énergie de la liaison O–H.
- ✚ La liaison C–H donne une bande fine entre  $2800 \text{ cm}^{-1}$  et  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , mais cette zone apporte peu d'informations, compte tenu de la fréquence d'existence de ces liaisons dans les molécules organiques ! Signalons deux absorptions caractéristiques : la liaison C–H du groupe *formyle* CHO d'un aldéhyde, qui absorbe vers  $2800 \text{ cm}^{-1}$  et la liaison  $[\text{H}-\text{C}] \equiv \text{C}$  dans un alcyne terminal, vers  $3300 \text{ cm}^{-1}$ .

- ⚡ La liaison triple  $C \equiv N$ , présente dans les nitriles, donne une bande fine vers  $2250 \text{ cm}^{-1}$ . De même la liaison triple  $C \equiv C$  non symétrique, présente dans les alcynes, absorbe vers  $2150 \text{ cm}^{-1}$ .
- ⚡ La liaison double  $C=O$  du groupement carbonyle donne une bande fine vers  $1700 \text{ cm}^{-1}$  pour les aldéhydes, les cétones et les esters, vers  $1800 \text{ cm}^{-1}$  et au-delà pour les chlorures d'acide et les anhydrides. La conjugaison diminue le nombre d'onde d'absorption d'environ  $30 \text{ cm}^{-1}$ .
- ⚡ Les liaisons doubles  $C=C$  dans les cycles aromatiques et les alcènes non symétriques (groupe vinylique) donnent des bandes fines vers  $1600 \text{ cm}^{-1}$ .
- ⚡ La liaison simple  $C-O$  présente dans les esters, les époxydes, les éthers et les alcools donne une bande fine entre  $1000 \text{ cm}^{-1}$  et  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , difficilement identifiable avec certitude.

⚡ Du fait de la diminution de la force de la liaison carbonyle, ce qu'il est possible de modéliser par l'écriture de formules mésomères.

### **Empreinte digitale**

Seule la comparaison avec un spectre de référence permet une identification aisée. Néanmoins se retrouvent dans cette zone certaines vibrations de déformation caractéristique, notamment pour les cycles aromatiques substitués et pour les alcènes *Z* ou *E*.

La lecture d'un spectre infra-rouge permet donc de vérifier rapidement l'absence ou la présence de groupes caractéristiques dans une molécule. Mais elle ne permet pas l'identification d'une molécule inconnue, sauf par superposition avec un spectre de référence. Elle permet éventuellement de suivre une cinétique (par le suivi de l'apparition ou de la disparition d'une bande) et de se dispenser des tests qualitatifs.

## **3. SPECTROSCOPIE DE RMN<sup>(4)</sup> DU NOYAU D'HYDROGÈNE**

### **3.1. Les bases physiques de la RMN**

#### **Existence du moment magnétique de spin nucléaire**

Comme nous l'avons indiqué, la RMN met en évidence les transitions entre niveaux d'énergie des moments magnétiques de spin nucléaire en présence d'un champ magnétique. Il n'est possible de faire une étude complète qu'en mécanique quantique, ce qui dépasse notre programme. En particulier, nous admettons sans démonstration l'existence de ce spin nucléaire qui apparaît pour des noyaux comportant des nombres de neutrons et de protons dont un au moins n'est pas un nombre pair.

De nombreux isotopes possèdent ainsi un moment magnétique de spin nucléaire :  $^1_1\text{H}$  (l'isotope le plus abondant de l'hydrogène, plus de 98,98 %),  $^{13}_6\text{C}$  (1,1%

<sup>(4)</sup> La RMN a été découverte en 1945 indépendamment par F. Bloch, N. W. Hansen et M. Packard à l'université de Stanford (USA) d'une part, et par E. M. Purcell, R. V. Pound et H. C. Torrey à l'université d'Harvard (USA). Ces travaux furent couronnés par le Prix Nobel de Physique 1952, attribué conjointement à F. Bloch et E. M. Purcell.

d'abondance isotopique),  $^{19}_9\text{F}$ ,  $^{14}_7\text{N}$ , etc. Tous peuvent donner lieu à des transitions nucléaires dans un champ d'induction magnétique approprié.

NOTE : conformément au programme, nous nous limitons à la RMN du noyau d'hydrogène  $^1_1\text{H}$  (communément appelée « RMN du proton »). Indiquons néanmoins que la RMN de l'isotope  $^{13}_6\text{C}$  fournit une grande quantité d'informations sur la structure des molécules.

L'existence du moment magnétique de spin nucléaire est liée à l'existence d'un moment cinétique intrinsèque du noyau noté  $\vec{I}$ . La norme de ce vecteur et sa projection  $I_z$  sur un axe de référence noté Oz sont quantifiées selon les règles générales de quantification d'un moment cinétique :

$$\|\vec{I}\| = \hbar \sqrt{I \cdot (I + 1)} \qquad I_z = \hbar \cdot m_I$$

⚠ Il n'y a donc pas de RMN de l'isotope courant du carbone.

—  $I$  est le nombre quantique de spin nucléaire, entier ou demi-entier. Il vaut, par exemple,  $1/2$  pour  $^1_1\text{H}$ ,  $^{19}_9\text{F}$  ou  $^{13}_6\text{C}$ ,  $1$  pour  $^2_1\text{H}$  ou  $^{14}_7\text{N}$ ,  $3/2$  pour  $^{11}_5\text{B}$  ou  $^{35}_{17}\text{Cl}$ ,  $5/2$  pour  $^{17}_8\text{O}$ ,  $3$  pour  $^{10}_5\text{B}$  et  $0$  pour  $^{12}_6\text{C}$  ⚠.

—  $m_I$  peut prendre  $2I + 1$  valeurs :  $m_I \in \{-I, -I + 1, \dots, I - 1, I\}$

La valeur de  $I$  est déterminée par le caractère pair ou impair des nombres de protons et de neutrons dans le noyau, selon des règles complexes. Il est notamment nul quand le nombre de protons et le nombre de neutrons sont tous deux pairs.

Dans le cas qui nous intéresse, celui du proton  $^1_1\text{H}$ ,  $m_I$  peut prendre les valeurs  $-1/2$  et  $+1/2$ . Il y a donc deux orientations possibles pour la projection du moment de spin, *a priori* équivalentes en l'absence de champ magnétique.

➤ REMARQUE : par souci de simplification,  $m_I$  sera par la suite noté  $m$ .

Le moment magnétique  $\vec{\mu}$  associé au moment cinétique de spin est défini par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

$\gamma$  est le rapport gyromagnétique. Sa valeur est  $2,675 \times 10^8 \text{ T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  pour l'isotope  $^1_1\text{H}$ .

### Niveaux d'énergie dans un champ d'induction magnétique

En présence d'un champ noté  $\vec{B}_0$ , porté par l'axe Oz dont l'orientation est maintenant définie par la direction du champ, le noyau isolé de moment magnétique  $\vec{\mu}$  acquiert une énergie  $E$  dont la valeur est donnée par la relation :  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ . Compte tenu des relations précédentes, il vient :

$$E = -\mu_z \cdot B_0 = -m \gamma \hbar B_0$$

Il est clair que les deux valeurs de  $m$  correspondent à deux niveaux énergétiques différents – distants de  $\Delta E = \gamma \hbar B_0$  – qui, selon la statistique de Boltzmann, vont être différemment peuplés. Si le système de moments magnétiques reçoit un quantum d'énergie  $h\nu_0$ , une transition entre les niveaux sera observée à condition que la relation suivante soit satisfaite :

$$\Delta E = h\nu_0 = \hbar \gamma B_0$$

➤ REMARQUE : compte tenu des ordres de grandeur, la différence de peuplement des niveaux est très faible, avec une très légère préférence pour le niveau

inférieur : à une température de 300 K, la différence relative de population est de l'ordre de 3 pour 100 000. La spectroscopie RMN est donc une spectroscopie d'émission et non, comme les spectroscopies UV-visible et IR, une spectroscopie d'absorption.

La spectroscopie de RMN est donc une méthode assez peu sensible, mais la sensibilité est d'autant plus importante que la norme du champ magnétique est élevée, ce qui justifie – entre autres, voir plus loin – la « course » aux champs de valeur élevée (actuellement, le spectromètre le plus performant au monde possède un aimant délivrant un champ de 21,14 T).

Si un échantillon de noyaux identiques reçoit un ensemble de radiations de fréquences différentes, il est observé une absorption unique pour la fréquence  $\nu_0$  définie par la relation précédente, qui vaut, pour un noyau d'hydrogène isolé, 300 MHz pour un champ d'intensité  $B_0 = 7,05 \text{ T}$ . La grandeur caractéristique du spectromètre est, selon l'usage, la fréquence correspondante  $\nu_0$ , au lieu de la norme du champ.

Bien entendu, les noyaux passant dans l'état de plus haute énergie doivent se désexciter par des phénomènes de *relaxation*, afin d'éviter la saturation du niveau et la disparition du signal. Le temps de relaxation  $\tau$  est de l'ordre de quelques secondes, dans le cas le plus général de la relaxation dite « spin-spin ». Si  $\tau$  augmente par suite d'une baisse de la température ou si d'autres modes de relaxation interviennent, les raies s'élargissent considérablement. Il se trouve que, par chance, les raies liées aux transitions magnétiques pour les noyaux d'hydrogène sont très fines, dans la plupart des cas.

La réponse du spectromètre est proportionnelle au nombre de noyaux qui résonnent à une fréquence donnée. Le système informatique couplé à l'appareil permettant de mesurer l'aire du signal et, éventuellement de tracer une courbe dite *courbe d'intégration*, nous obtenons, à un facteur de proportionnalité près, le nombre de noyaux correspondant au signal.

### 3.2. Notion de déplacement chimique

Dans la majorité des composés chimiques sont présents différents types d'atomes d'hydrogène. L'expérience montre alors, si l'étude est réalisée avec un spectromètre à basse résolution, autant de massifs (et, généralement, non de raies) que d'atomes d'hydrogène différents.

Si la résolution de l'appareil augmente, on constate que ces massifs sont résolus en signaux formés de raies relativement fines, du moins pour la RMN du noyau  $^1\text{H}$ . La figure 1.5 représente ainsi le spectre de RMN  $^1\text{H}$  d'un composé relativement simple, le 4-aminobenzoate d'éthyle. La figure 1.1 présente le spectre haute résolution de la codéine, molécule bien plus complexe.

La fréquence de résonance dépend donc de la nature de l'atome d'hydrogène et, plus précisément, de son environnement électronique. C'est cette caractéristique qui donne à la RMN sa puissance d'analyse.

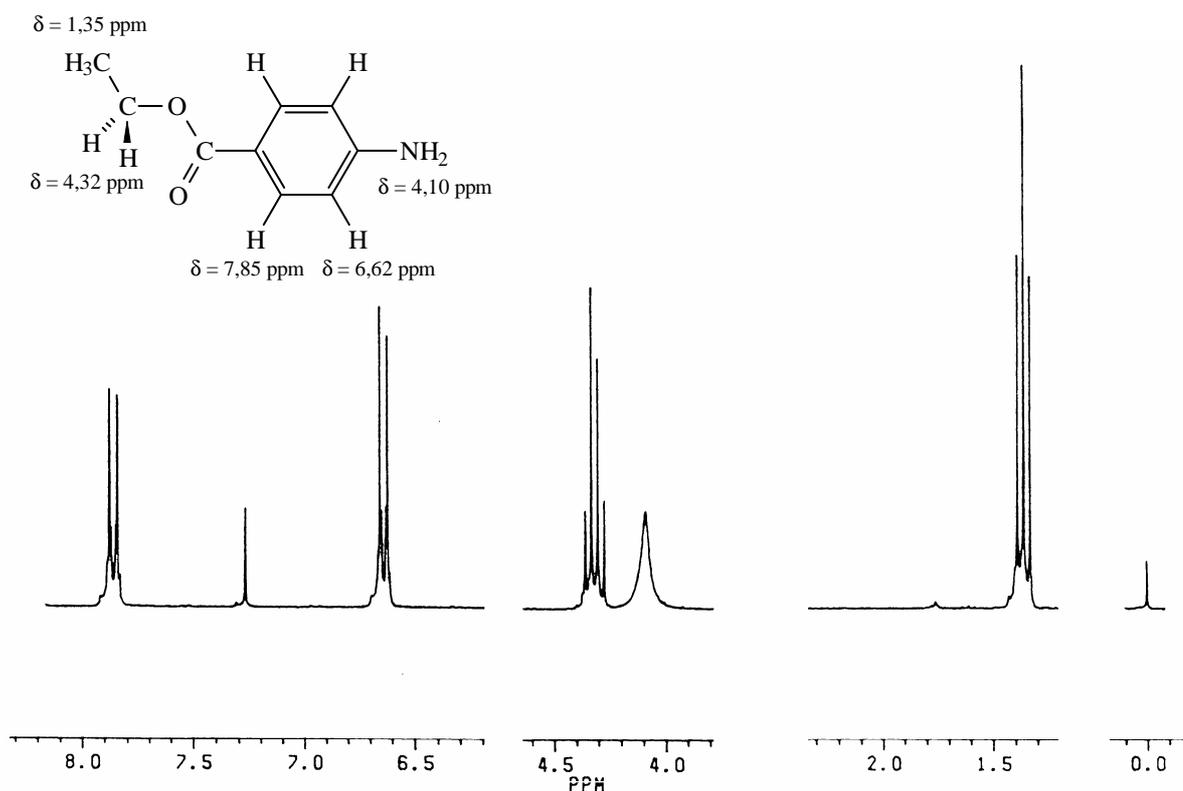


Figure 1.5 – Spectre de RMN du 4-aminobenzoate d'éthyle (enregistré à 200 MHz)

NOTE : en RMN du carbone 13, l'intégration n'est pas possible car l'aire du signal n'est pas proportionnelle au nombre de noyaux résonnant à une fréquence donnée.

### Champ local

Raisonnons d'abord sur l'exemple d'un *atome* isolé. Le mouvement des électrons autour du noyau est associé au diamagnétisme de la matière. En présence d'un champ magnétique extérieur, il entraîne l'apparition d'un champ magnétique induit qui, conformément aux lois de l'électromagnétisme, s'oppose au champ inducteur qui lui a donné naissance.

Un noyau ressent donc un champ local  $\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{induit}}$ , dont la norme est inférieure à celle de  $\vec{B}_0$ . Si nous posons  $\vec{B}_{\text{induit}} = -\sigma \vec{B}_0$ , alors la norme du champ local ressenti par le moment magnétique s'exprime sous la forme  $B = B_0 \cdot (1 - \sigma)$ . Le nombre  $\sigma$ , grandeur positive, est appelé *constante d'écran*. Son ordre de grandeur, pour un atome d'hydrogène, est de  $20 \times 10^{-6}$ . Plus la valeur de  $\sigma$  est élevée, plus le noyau est dit *blindé*.

Si nous travaillons à champ magnétique extérieur  $\vec{B}_0$  constant, la fréquence de résonance du moment magnétique devient  $\nu = \gamma B / 2\pi$  soit  $\nu = \nu_0 (1 - \sigma)$ . Elle est donc légèrement abaissée.

Dans une molécule, les phénomènes sont un peu plus complexes. La valeur de la constante d'écran d'un noyau est liée à la nature de l'environnement électronique immédiat du noyau considéré,  $\sigma$  pouvant être de signe positif (noyau dit *blindé*) ou négatif (noyau dit *déblindé*). Ainsi, l'étude des fréquences de résonance des différents

noyaux permet de préciser la structure de la molécule et ces derniers sont donc des sortes de sondes présentes dans les molécules.

### **Echelle $\delta$ de déplacement chimique**

La fréquence de résonance d'un noyau déterminé est fonction du champ magnétique excitateur (ou, ce qui revient au même, de la fréquence  $\nu_0$ ) et de son environnement électronique. Pour que la position des signaux sur le spectre soit indépendante du champ appliqué (ou de la fréquence  $\nu_0$ ), il est d'usage de mesurer et de recenser, non pas les fréquences *absolues* de résonance, mais des fréquences *relatives* par rapport à une fréquence de référence  $\nu_{\text{réf}}$ .

☞ en cas de blindage intense souvent dû à des phénomènes d'anisotropie magnétique liée à la distribution d'électrons  $\pi$  délocalisés dans la molécule.

Comme la différence de fréquences de résonance entre noyaux d'hydrogène fortement blindés et fortement déblindés est relativement faible — de l'ordre d'un millier de Hz — par rapport aux fréquences  $\nu_0$  courantes — de 200 à 800 MHz —, nous multiplions la fréquence relative par un facteur  $10^6$ , ce qui détermine l'échelle  $\delta$  des *déplacements chimiques*, exprimés en *ppm* (parties par millions) :

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{\text{réf}}}{\nu_0}$$

$\delta$  varie usuellement de 0 à 12 ppm pour les noyaux d'hydrogène dans les molécules neutres, mais peut prendre des valeurs négatives ☞.

☞ ou 2,2-diméthyl-2-siloxapropane en nomenclature systématique.

La référence est choisie de façon à donner un signal de forte intensité (qui est proportionnelle au nombre de noyaux résonnant à une fréquence donnée), le plus blindé possible, pour ne pas « encombrer le spectre ». De plus, le composé de référence doit être inerte, soluble dans les solvants usuels, assez volatil, non toxique et peu coûteux. Il a ainsi été choisi de façon pratiquement universelle, en RMN du noyau d'hydrogène (et aussi du carbone), le *tétraméthylsilane* ☞ ou TMS dont la formule est  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ . Les fréquences de résonance sont par conséquent toujours données en termes de valeur du déplacement chimique  $\delta$ , exprimé en ppm relativement au TMS.

- REMARQUE : les noyaux d'hydrogène de ce composé ont par conséquent un déplacement chimique nul.

NOTE : l'usage expérimental du TMS tend à disparaître, la référence interne est souvent le résidu de trichlorométhane ( $\delta = 7,26$  ppm, observé sur le spectre de la figure 1.5) qui subsiste dans le trideutérochlorométhane, solvant classiquement utilisé pour l'enregistrement des spectres. Mais les déplacements chimiques sont toujours calculés par rapport au TMS.

### **Valeur du déplacement chimique des noyaux d'hydrogène**

☞ Ainsi se justifie le choix du TMS comme référence, le silicium étant parmi les éléments les moins électro-négatifs en chimie organique usuelle.

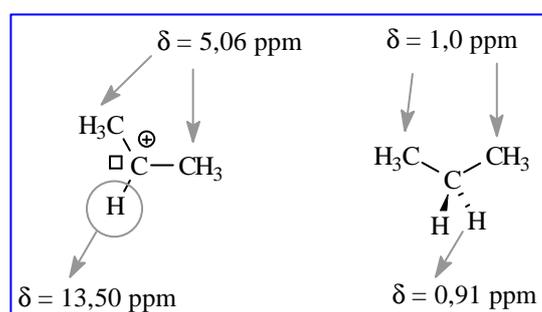
La valeur du déplacement chimique d'un noyau est impossible à prévoir avec précision. Indiquons simplement que, de façon générale, plus le proton est proche d'un groupe électronégatif, plus la valeur de son déplacement chimique est élevée ☞ (fort déblindage, dû au « dépeuplement » du noyau de ses électrons). Le tableau 1.2. donne ainsi les valeurs du déplacement chimique des atomes d'hydrogène dans divers dérivés du méthane. La corrélation entre la valeur de  $\delta$  (et donc du blindage) et celle de l'électronégativité (selon Pauling) du substituant est évidente.

**Tableau 1.2**— Influence de l'électronégativité du substituant sur le déplacement chimique

	F-CH <sub>3</sub>	Cl-CH <sub>3</sub>	Br-CH <sub>3</sub>	I-CH <sub>3</sub>	H-CH <sub>3</sub>	Si-(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Li-CH <sub>3</sub>
$\delta(\text{H})/\text{ppm}$	4,13	2,84	2,45	1,98	0,13	0,00	- 1,3
électronégativité	4,0	3,0	2,8	2,5	2,1	2	1,9

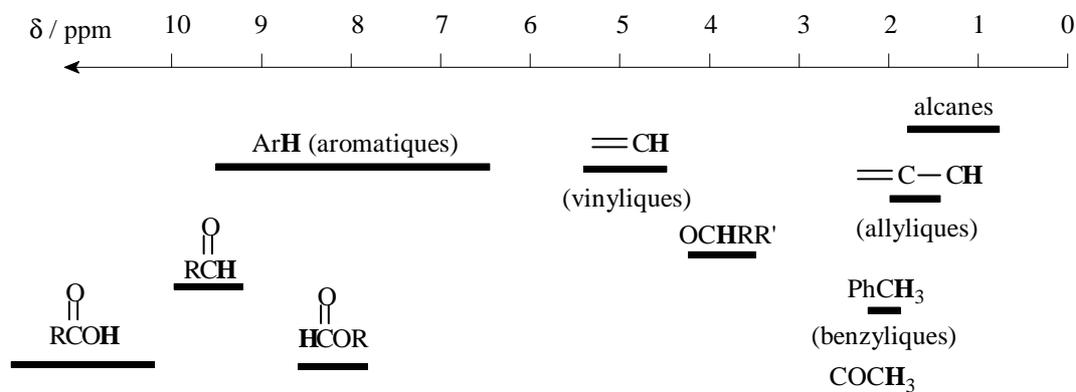
Signalons aussi que certains phénomènes d'anisotropie de la distribution électronique entraînent soit un déblindage élevé (qui est rencontré par exemple pour les alcènes, les aldéhydes – dans le groupe formyle – ou les composés aromatiques), soit un fort blindage. Enfin, le changement de solvant peut, lui aussi, entraîner une notable modification du déplacement chimique.

L'exemple présenté ci-contre met en évidence de façon très nette l'influence de la densité électronique présente au voisinage d'un noyau d'hydrogène sur la valeur du déplacement chimique correspondant. La charge positive présente sur l'atome de carbone central de l'ion carbénium entraîne une diminution très forte de la densité électronique au voisinage de l'atome d'hydrogène qu'il porte. Le déplacement chimique de ce dernier est donc très élevé ( $\delta = 13,5 \text{ ppm}$ ) par suite de la diminution du champ induit résultant de la circulation électronique. Il est notamment à comparer à celui des noyaux d'hydrogène en position 2 dans le propane (de l'ordre de 1 ppm).



Bien entendu, cet effet se répercute sur les noyaux d'hydrogène des groupes méthyle, mais de façon affaiblie par la plus grande distance vis-à-vis de la charge positive.

De même, dans l'éthyllithium  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{Li}$ , le déplacement chimique des noyaux d'hydrogène H(1) vaut  $-0,99 \text{ ppm}$  alors que celui des noyaux H(2) vaut  $1,33 \text{ ppm}$ , à comparer à la valeur  $\delta = 0,88 \text{ ppm}$  dans l'éthane.

**Figure 1.6** – Table simplifiée de valeurs de déplacement chimique

La figure 1.6 rassemble les ordres de grandeur des valeurs des déplacements chimiques pour les noyaux les plus courants. Le lecteur trouvera en annexe, en fin de chapitre, une table de valeurs typiques de déplacement chimique (en ppm / TMS)

pour des noyaux d'hydrogène dans les environnements classiques, ainsi que quelques valeurs de  $\delta$  pour des composés courants.

### 3.3. Notion d'isochronie

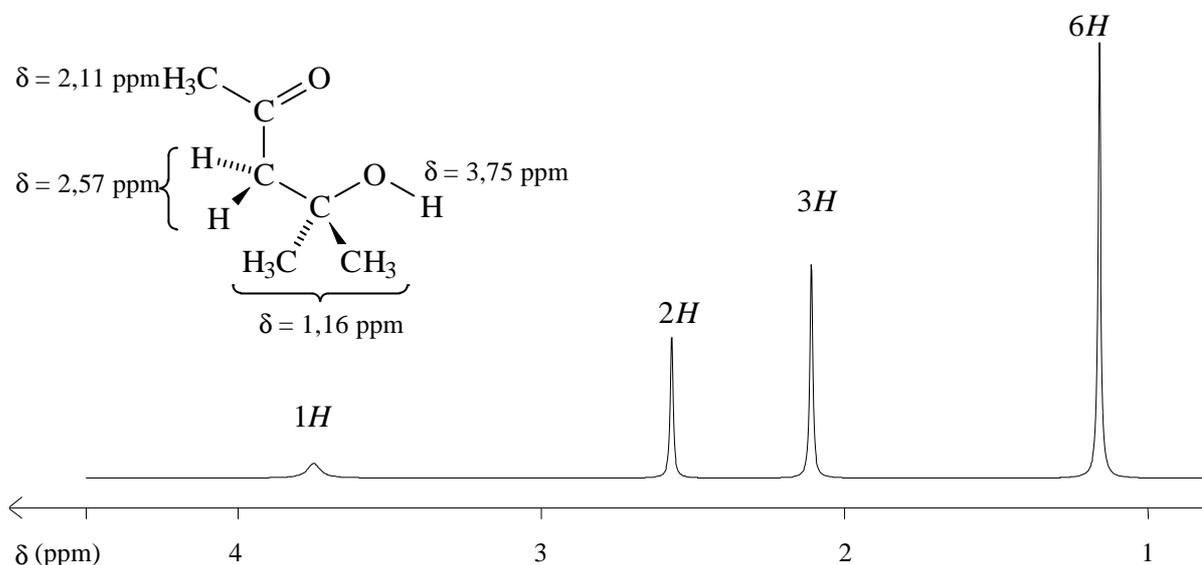


Figure 1.7 – Spectre de RMN de la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one

Considérons le spectre RMN  $^1H$  de la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one [figure 1.7]. Nous observons que les signaux sont formés de raies simples. L'attribution des signaux aux différents noyaux d'hydrogène est aisée, compte tenu des informations données par la courbe d'intégration.

NOTE : ce spectre est simulé à partir des valeurs expérimentales indiquées sur la figure. Il est parfaitement conforme au spectre expérimental, enregistré à une fréquence de 200 MHz.

Si chaque groupe de noyaux donne un signal unique, c'est par suite de l'équivalence en moyenne des différents noyaux au sein de chaque groupe méthyle et méthylène et l'absence d'interaction importante entre les différents groupes de noyaux.

#### Isochronie

**Des noyaux qui résonnent *rigoureusement* à la même fréquence (quelle que soit la fréquence d'excitation) sont dits *isochrones* et ont donc le même déplacement chimique.**

Deux noyaux (ou plus) peuvent être fortuitement isochrones, mais le cas le plus fréquent d'isochronie est *l'équivalence chimique* des noyaux, phénomène qui est dû à l'existence d'éléments de symétrie dans la molécule. Ainsi, deux noyaux d'hydrogène sont *chimiquement équivalents* si leurs environnements électroniques sont identiques. Ils subissent alors le même blindage.

Comment savoir si deux noyaux sont chimiquement équivalents ? Nous les remplaçons l'un après l'autre par un autre atome, du deutérium par exemple. Si les remplacements effectués conduisent à deux composés différents, alors les deux

noyaux ne sont pas chimiquement équivalents. Dans le cas contraire, ils sont dits *homotopiques*.

NOTE : si l'opération précédente conduit à deux composés énantiomères, les deux protons sont dits *énantiotopiques* et sont équivalents en environnement achiral, mais différents en environnement chiral. Si les composés obtenus sont diastéréoisomères, les deux protons sont anisochrones et sont dits *diastéréotopiques*. Les spectres de molécules comportant des noyaux diastéréotopiques sont souvent difficiles à interpréter, leur allure est imprévisible et leur étude détaillée n'est pas à notre programme. Nous en rencontrerons en exercice.

Un autre phénomène couramment observé est l'isochronie *moyenne*, résultant d'un échange rapide entre protons, *a priori* différents, par exemple par une rotation autour d'un axe. Le spectrographe se comporte alors comme un appareil photographique à faible temps de pose, qui observe une valeur moyenne entre différentes situations en évolution rapide.

La figure 1.8 présente deux situations d'isochronie : les trois noyaux d'hydrogène homotopiques du groupe méthyle donnent un signal unique, puisque l'échange conformationnel rapide, par rotation autour de l'axe C—O, les rend équivalents en moyenne. Les deux noyaux énantiotopiques du groupe méthylène donnent eux-aussi un signal unique puisqu'échangeables par réflexion sur le plan contenant les atomes de carbone, de brome et de chlore.

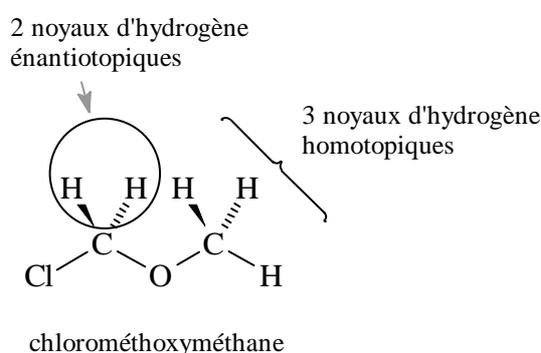


Figure 1.8 – Situations d'équivalence chimique

- REMARQUE : dans le cas d'une équivalence en moyenne, un abaissement de température peut modifier l'allure du spectre en ralentissant l'échange et en rendant aux noyaux leur individualité. C'est ce qui est observé pour le chlorocyclohexane pour lequel le noyau d'hydrogène situé sur l'atome de carbone fonctionnel donne, à température inférieure à  $-100^{\circ}\text{C}$ , deux signaux différents selon la conformation de la molécule.

### 3.4. Couplage spin-spin

#### *Mise en évidence*

Considérons le spectre de résonance magnétique nucléaire  $^1\text{H}$  du (Z)-3-chloropropènitrile [figure 1.9], enregistré à la fréquence de 300 MHz en solution dans  $\text{CDCl}_3$ . Il se présente sous la forme de deux massifs, chacun d'eux constitué de 2 raies, appelé *doublet*. Les intensités des deux raies dans chaque massif sont pratiquement identiques et l'intégration indique que chaque massif correspond à un noyau d'hydrogène.

NOTE : ce spectre est simulé à partir des données expérimentales. Il est parfaitement identique au spectre expérimental.

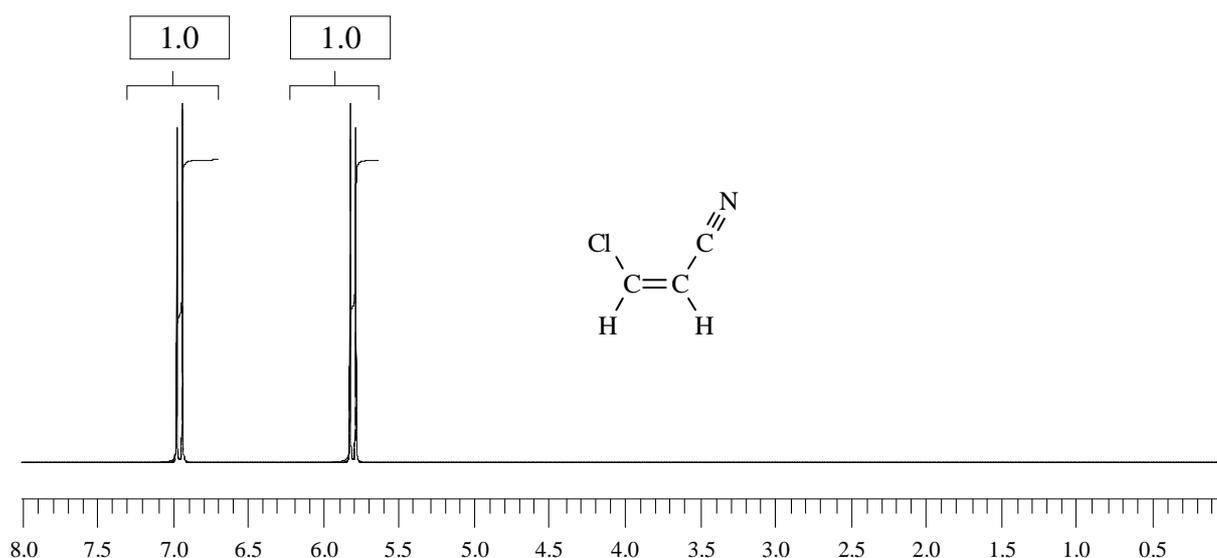


Figure 1.9 – Spectre de RMN du 3-chloropropénitrile

Il est clair que les deux atomes d'hydrogène de ce composé sont anisochrones, leurs environnements chimiques étant très différents. Nous comprenons ainsi qu'ils donnent chacun un signal de résonance. L'attribution des signaux à l'aide des valeurs des déplacements chimiques ( $\delta = 5,80$  ppm et  $\delta = 6,95$  ppm) n'est pas immédiate, compte tenu des effets électroniques complexes du groupe CN et de l'atome de chlore.

Un agrandissement de la zone intéressante est représenté figure 1.10. Nous constatons que l'écart entre les raies, pour chacun des massifs, vaut  $J = 7,7$  Hz et que la fréquence correspondant au « centre du doublet » correspond *exactement* à la valeur du déplacement chimique du proton considéré (respectivement 1390 et 1163 Hz).  $J$  est appelée *constante de couplage* et sa valeur mesure l'intensité du couplage entre les noyaux.

⚠ L'étude poussée de cette interaction (couplage scalaire) dépasse le cadre de cet ouvrage.

L'examen des spectres de RMN <sup>1</sup>H de nombreux composés montre que ce phénomène est très fréquent. L'éclatement du signal résulte de l'interaction ⚡ entre noyaux voisins, ce que nous comprenons aisément en nous rappelant que chaque noyau se comporte comme un dipôle magnétique et crée donc un champ magnétique qui vient se rajouter au champ extérieur et au complément de champ induit par le diamagnétisme. Le signal obtenu est alors formé d'un ensemble de raies appelé *multiplet*.



**ATTENTION !** Le couplage entre noyaux existe quelle que soit la situation rencontrée. Ainsi les noyaux d'hydrogène du méthane sont couplés avec une constante de couplage  $^2J = -12,4$  Hz – voir plus loin – inobservable dans les expériences usuelles de RMN. Néanmoins le couplage peut être visible sur le spectre *ou ne pas l'être*, selon les circonstances. Dans un premier temps, nous ne cherchons pas à savoir pourquoi, dans telle ou telle circonstance, les raies sont éclatées ou ne le sont pas.

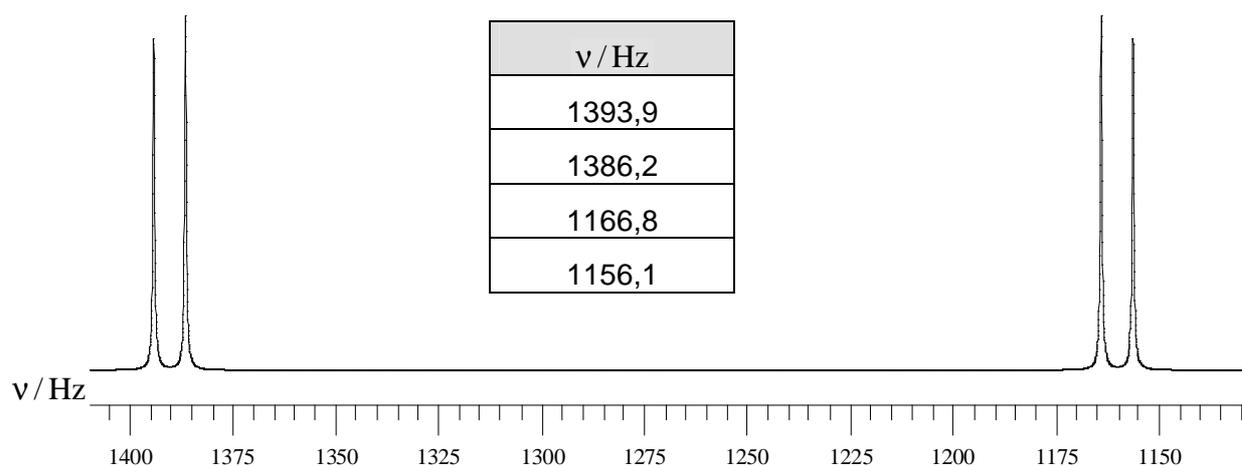


Figure 1.10 – Agrandissement du spectre de RMN du 3-chloropropénitrile

### Constante de couplage

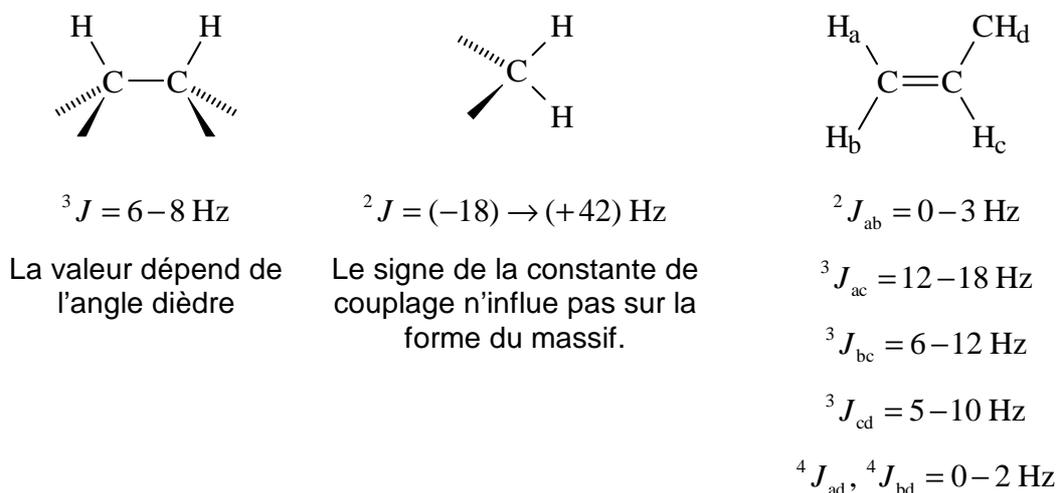
L'intensité du couplage entre moments magnétiques dépend de la distance entre les noyaux : dans les molécules ordinaires, les couplages sont observés en général entre protons portés par *deux atomes adjacents* (couplage *vicinal*) ou par le *même atome* (couplage *géméné*).

⚠ Le signe de la constante de couplage ne peut pas être déterminé dans les expériences usuelles de RMN et n'a pas de retentissement sur l'allure d'un spectre usuel.

NOTE : les couplages à longue distance (noyaux distants de plus de trois liaisons) sont de très faible intensité, pratiquement invisibles ou négligeables, sauf si la conformation de la molécule fait que des protons *a priori* séparés par de nombreuses liaisons se retrouvent proches dans l'espace. C'est l'étude de ces couplages particuliers qui permet de déterminer la structure tridimensionnelle de molécules aussi complexes que les protéines.

L'intensité du couplage entre deux atomes A et B séparés par  $n$  liaisons, est, comme nous l'avons indiqué, caractérisée par une *constante de couplage* notée  ${}^n J_{AB}$  dont la dimension est celle d'une fréquence et l'unité, le hertz. La valeur absolue  $|J_{H-H}|$  est de l'ordre d'une dizaine à une vingtaine de hertz, à comparer aux valeurs des fréquences relatives de résonance pouvant aller jusqu'à quelques milliers de hertz. Les constantes  ${}^n J_{AB}$  pour  $n \geq 3$  sont en général très faibles, inférieure à 1 Hz.

Tableau 1.3 – Quelques valeurs de constantes de couplage



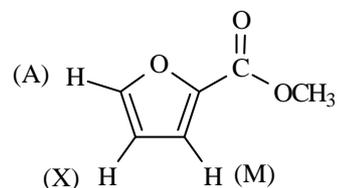
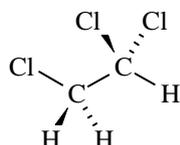
La majorité des spectres que nous examinerons fera intervenir des couplages vicinaux  ${}^3J_{AB}$  et, dans certains cas, des couplages géminés  ${}^2J_{AB}$ . Les couplages à longue distance ( $n=4$ ) sont souvent observés dans des systèmes rigidifiés, notamment pour les atomes d'hydrogène de cycles aromatiques (comme sur l'exemple du 2-furoate de méthyle – *figure 1.10*). Le tableau 1.3. rassemble quelques ordres de grandeur des valeurs des constantes de couplage usuelles dans les molécules organiques.

### Nomenclature des systèmes de spins

L'usage est de nommer le système de noyaux en interaction avec des lettres de l'alphabet romain, en indiquant chaque lettre par le nombre de noyaux isochrones. Plus l'écart entre les valeurs des fréquences de résonance des deux noyaux est grand par rapport à la valeur absolue de la constante de couplage, plus l'écart entre les deux lettres choisies est grand. La nomenclature des systèmes de spin dépend donc de l'appareil sur lequel le spectre est enregistré !

Ainsi le système de noyaux d'hydrogène du 3-chloropropènenitrile, pour un enregistrement du spectre à la fréquence de 300 MHz, est baptisé « système AX » puisque nous avons deux noyaux anisochrones en interaction avec  $J = 7,7$  Hz et  $\Delta\nu = 345$  Hz.

Dans le cas du 1,1,2-trichloroéthane, dont le spectre de résonance magnétique nucléaire du noyau d'hydrogène, enregistré à la fréquence de 300 MHz, est reproduit à la figure 1.16, nous parlons de système  $AX_2$ .



Dans le cas du système des 3 noyaux d'hydrogène portés par le cycle du 2-furoate de méthyle, nous parlons de système AMX, les 3 noyaux étant anisochrones [*figure 1.14*].

Nous limitons l'étude aux spectres dits « du premier ordre », pour lesquels la constante de couplage entre protons est nettement inférieure à la différence des fréquences *absolues* de résonance des deux protons couplés, par exemple  $|v_X - v_A| > 7J_{AX}$ . C'est seulement dans ce cas qu'il est possible d'analyser les spectres « à la main ». Nous parlons alors de *couplage faible*. C'est le cas des systèmes précédemment évoqués.

Dans les cas où cette relation n'est plus vérifiée, nous parlons de *couplage fort*. Il s'agit alors de systèmes de type AB ou, pire, de type AA' où les noyaux sont isochrones mais anisogames (voir plus loin). L'utilisation de l'informatique est alors nécessaire pour interpréter les spectres avec exactitude. Nous montrons à la fin de la sous-section suivante comment se déforme un spectre du premier ordre quand la différence de fréquences de résonance devient de l'ordre de grandeur de la constante de couplage.

- REMARQUE : il est clair que l'utilisation de spectrographes à haute fréquence (donc à champ magnétique élevé), permet de transformer *certain*s spectres complexes en spectres du premier ordre. En effet, alors que les fréquences de résonance dépendent linéairement de la norme du champ magnétostatique, les valeurs des constantes de couplage en sont indépendantes. C'est pourquoi la technique évolue vers des spectrographes à champ élevé (fréquence allant jusqu'à plus de 800 MHz pour des champs de norme supérieure à 20 T).

Nous nous efforçons par conséquent de présenter des spectres enregistrés à une fréquence minimale de 200 MHz. Ainsi les systèmes de spins étudiés sont pratiquement tous du premier ordre.

### 3.5. Système AX

#### *Nature du signal*

Revenons sur l'interprétation du spectre du 3-chloropropènenitrile. Le système de spin, conformément aux règles indiquées, est de type AX. L'éclatement du signal résulte du dédoublement du niveau d'énergie de chaque moment magnétique en présence de l'autre. Le calcul quantique montre que les signaux correspondants se présentent sous la forme de deux doublets de raies d'intensités égales, respectivement centrés sur les valeurs  $\delta_A$  et  $\delta_X$  ( $\delta_X < \delta_A$ ), sur l'échelle des déplacements chimiques. L'espacement des raies est le même pour les deux doublets et vaut  $J_{AX}$  sur l'échelle des fréquences.

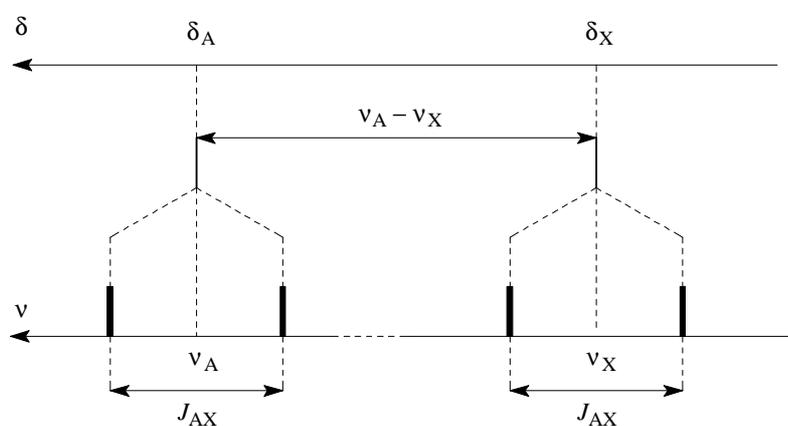


Figure 1.11 – Spectre schématique pour un système AX

L'interprétation *extrêmement schématique* est la suivante : du fait du couplage, il y a quatre configurations magnétiques possibles pour le système de spins :  $A \uparrow X \uparrow$ ,  $A \uparrow X \downarrow$ ,  $A \downarrow X \uparrow$  et  $A \downarrow X \downarrow$ . La mécanique quantique nous indique que les transitions magnétiques pour A sont possibles si *seul le noyau A change de nombre quantique de spin*, donc :

- entre les configurations  $A \uparrow X \uparrow$  et  $A \downarrow X \uparrow$  d'une part,
- entre les configurations  $A \uparrow X \downarrow$  et  $A \downarrow X \downarrow$  d'autre part.

L'éclatement de la raie unique du signal A par le noyau X est représenté sur la figure 1.11 et se trouve être tout à fait conforme au résultat expérimental. La lecture

attentive du spectre permet donc de déterminer les valeurs des déplacements chimiques des deux noyaux et la valeur de la constante de couplage.

NOTE : signalons qu'il est possible de préciser quel proton est couplé avec quel autre, en effectuant des expériences de « découplage » : « l'irradiation » complémentaire du spin du proton X pendant l'acquisition du spectre supprime les couplages dus à ce proton et simplifie les massifs des protons qui lui étaient couplés. L'opérateur peut donc, en observant les éventuelles simplifications du spectre, procéder à des attributions plus sûres. Considérons par exemple le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'acide (*E*)-3-phénylpropénoïque (acide cinnamique), enregistré à la fréquence de 300 MHz, représenté partiellement figure 1.12.a. Les deux noyaux d'hydrogène portés par la double liaison constituent un système AX. Le spectre partiellement découplé présenté à la figure 1.12.b a été obtenu en « irradiant » le spin de X. On observe la transformation du signal du noyau A en un singulet. D'autres expériences plus sophistiquées, permises par l'informatisation des spectromètres et l'utilisation de l'acquisition par impulsions, permettent actuellement des attributions très sûres.

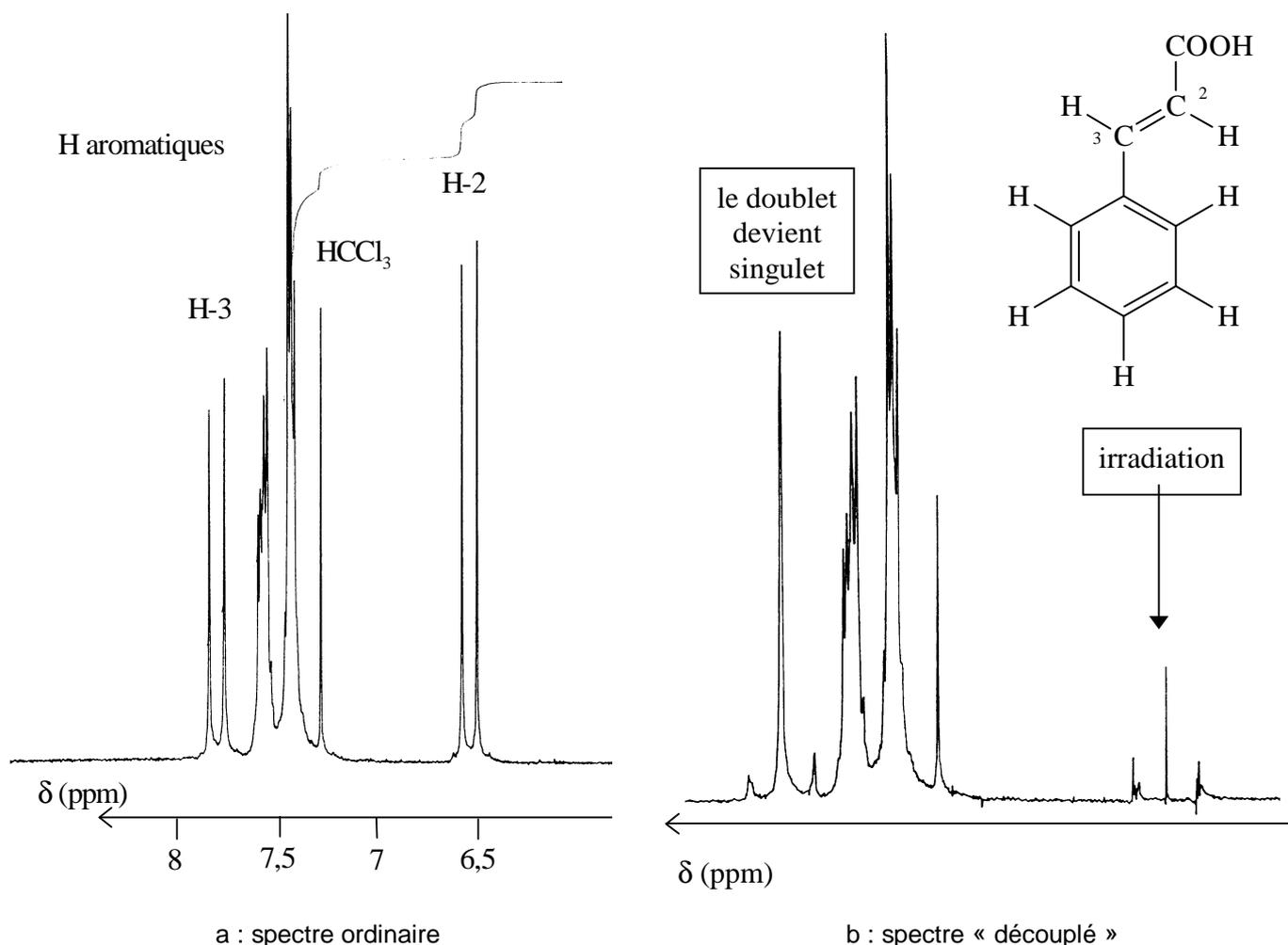


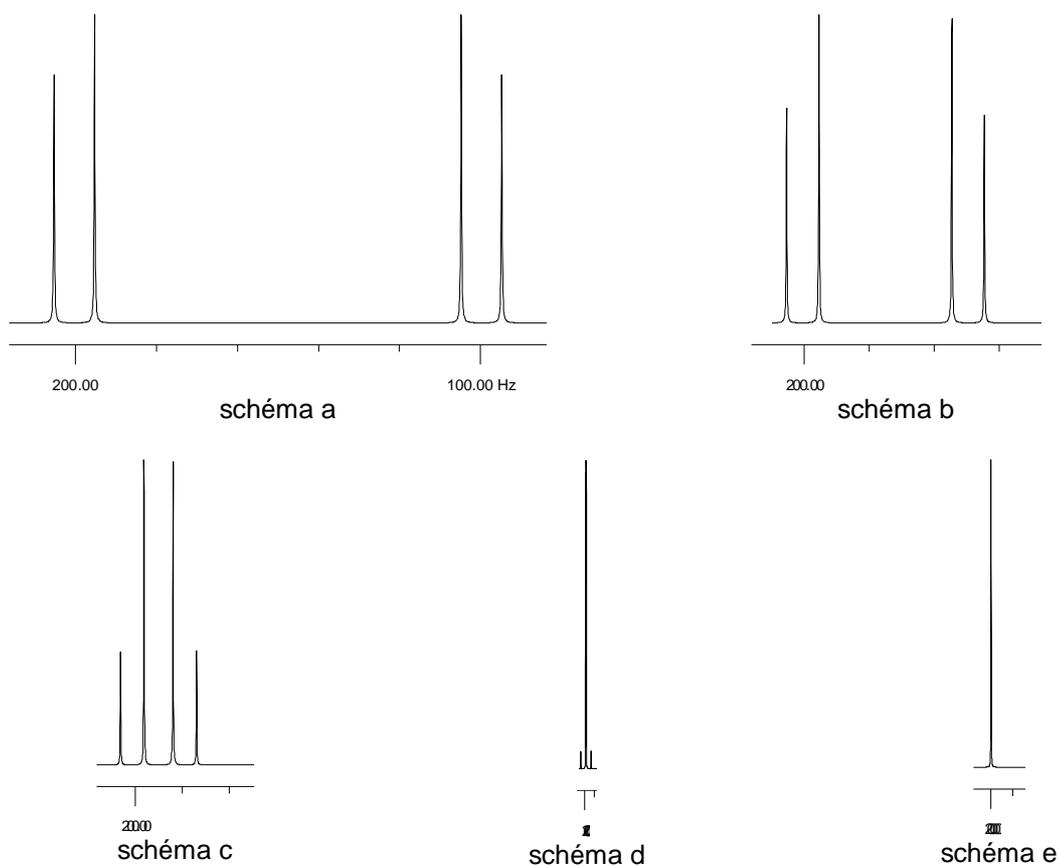
Figure 1.12 – Spectre de RMN partiel de l'acide cinnamique, en solution dans  $\text{CDCl}_3$

### Évolution d'un spectre AX vers un spectre AB



**ATTENTION !** Le raisonnement précédent n'est valable que si la condition  $|v_X - v_A| > 7 J_{AX}$  est vérifiée.

L'expérience montre que le spectre se déforme lorsque le couplage devient important, c'est-à-dire quand la constante de couplage atteint l'ordre de grandeur de la différence des fréquences de résonance, comme nous le voyons sur la figure 1.13.



**Figure 1.13** – Évolution d'un spectre AX vers un spectre AB

Les spectres simulés ont été construits pour deux protons A et X ayant une constante de couplage égale à 10 Hz. La fréquence relative de résonance du proton A est de 100 Hz relativement au TMS et la différence de fréquences relatives de résonance est de 100 Hz [schéma 1.13.a], 50 Hz [schéma 1.13.b], 20 Hz [schéma 1.13.c], 5 Hz [schéma 1.13.d] et 0 Hz [schéma 1.13.e]. Nous observons notamment l'apparition progressive d'un « effet de toit » : les intensités relatives des deux raies du doublet deviennent différentes et la raie interne voit son intensité augmenter. De plus, même si la constante de couplage est encore donnée par l'écart entre les fréquences de deux raies consécutives, la valeur du déplacement chimique du noyau n'est plus donnée par l'abscisse du centre du doublet. Le phénomène est déjà très net quand la différence de fréquences relatives de résonance atteint  $5 J_{AB}$ .

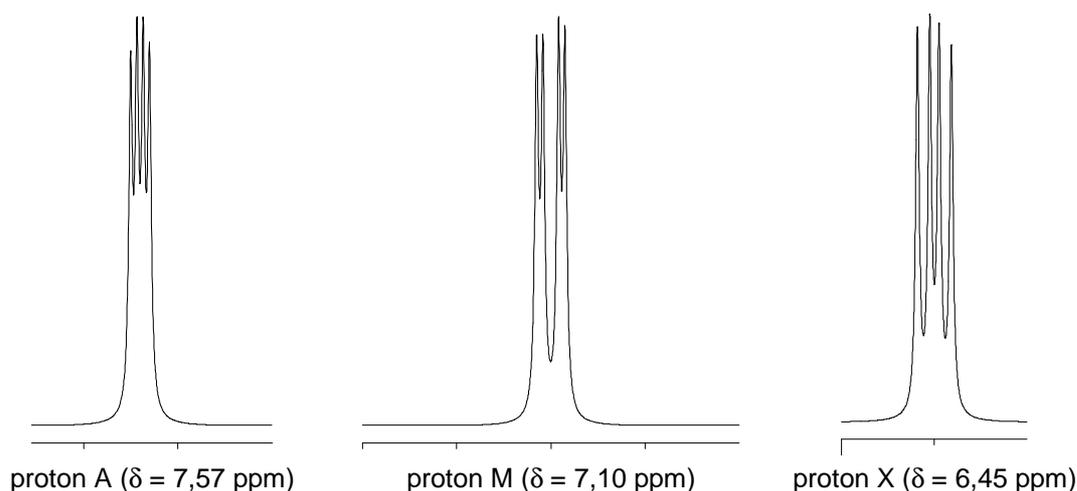
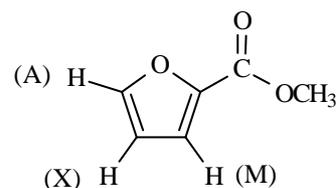
Les noyaux d'hydrogène portés par les cycles benzéniques donnent très souvent des spectres du second ordre. Néanmoins, dans certains cas, nous tenterons une analyse schématique au premier ordre, surtout si la fréquence d'enregistrement du spectre est suffisante.

### Système AMX

Il s'agit d'un système de trois noyaux couplés, tels que l'on ait les relations :

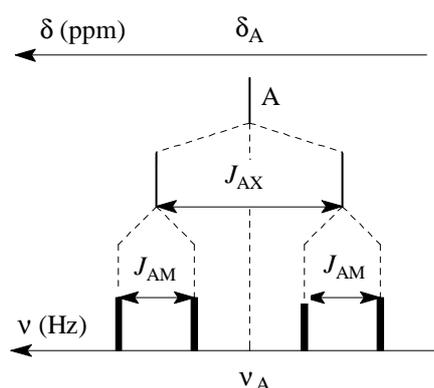
$$|v_A - v_M| \gg J_{AM} \qquad |v_X - v_A| \gg J_{AX}$$

Les 3 noyaux d'hydrogène du cycle du 2-furoate de méthyle peuvent être assimilés à un tel système [figure 1.14]. Les constantes de couplage sont :  $J_{AM} = 1 \text{ Hz}$ ,  $J_{AX} = 2 \text{ Hz}$  et  $J_{MX} = 3,5 \text{ Hz}$ . Le signal du groupe méthyle (singulet) n'a pas été représenté. Son déplacement chimique vaut 3,81 ppm.



**Figure 1.14** – Spectre de RMN partiel du 2-furoate de méthyle (simulé à 300 MHz avec les valeurs expérimentales)

Le signal du noyau A est un *doublet de doublets*, la raie initiale étant dédoublée par le couplage AX en un doublet de raies séparées de  $J_{AX}$ , chacune de ces deux raies étant elle-même dédoublée par le couplage AM en un doublet de raies séparées de  $J_{AM}$ . Les noyaux de type M et de type X donnent pour les mêmes raisons un doublet de doublets. La figure 1.12 montre l'éclatement du signal du noyau A.

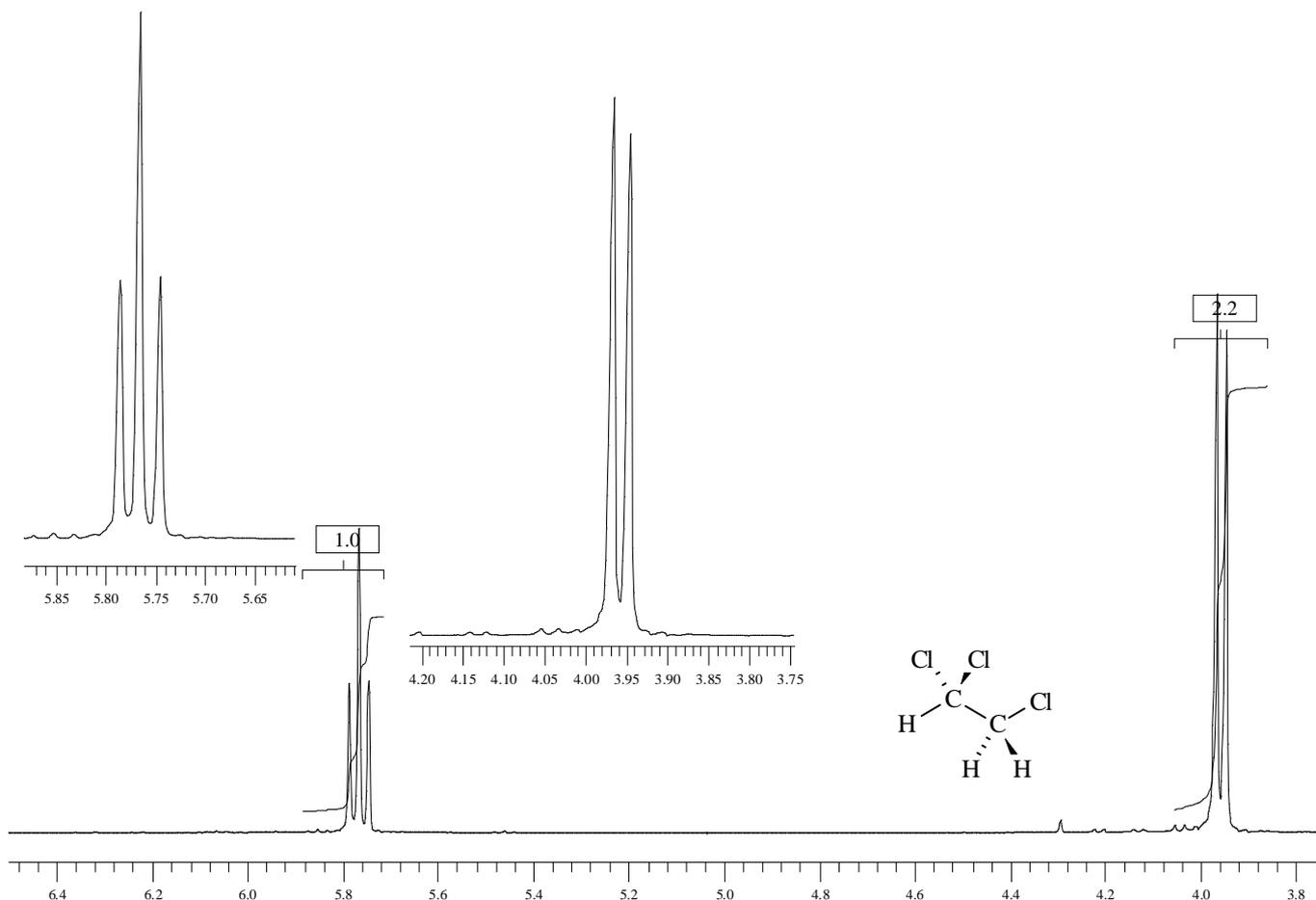


**Figure 1.15** – Eclatement du signal du proton A d'un système AMX

NOTE : l'analyse du signal peut aussi être faite en envisageant les influences des protons M et X dans l'ordre inverse. Le lecteur vérifiera que les résultats sont, bien entendu, identiques.

### 3.6. Système $AX_2$

Le spectre du 1,1,2-trichloroéthane est présenté figure 1.16. Nous observons un doublet de raies, d'intégration voisine de 2 et un triplet de raies d'intégration 1. Il n'est donc pas difficile d'attribuer les signaux aux noyaux responsables.



**Figure 1.16** – Spectre de RMN  $^1\text{H}$  du 1,1,2-trichloroéthane, enregistré à 300 MHz

Le système est du type  $AX_2$ . Nous observons dans ce cas, pour le massif du noyau A, un triplet de trois raies d'intensités relatives 1 : 2 : 1. Le calcul quantique montre que la raie centrale a pour abscisse  $\delta_A$  sur l'échelle des déplacements chimiques et que l'espacement entre raies vaut  $J_{AX}$  sur l'échelle des fréquences. Pour les noyaux X, le signal est un doublet de raies d'intensités relatives égales, centré sur la valeur  $\delta_X$ . Le diagramme d'éclatement des raies est présenté figure 1.17.

Le schéma est comparable à celui observé pour un système AMX, à ceci près que les deux raies « centrales » sont maintenant confondues, puisque les deux arrangements magnétiques  $A \downarrow X \uparrow X \downarrow$  et  $A \downarrow X \downarrow X \uparrow$  sont équivalents. L'intensité du signal correspondant à l'inversion de spin de A pour les deux systèmes de spins précédents est donc double de celle des autres systèmes de spins.



de groupes vinyle, etc.). Si le nombre de massifs est faible pour un nombre de noyaux *a priori* élevé, il y a vraisemblablement des symétries dans la molécule.

Ensuite, les massifs couplés sont repérés et les attributions sont proposées. Une simulation ou la comparaison avec des spectres de référence permet d'affiner.



**ATTENTION !** Certains noyaux donnent un signal d'intensité très faible ou parfois même inexistant. Il s'agit des atomes d'hydrogène liés aux atomes d'oxygène (groupes carboxy **COOH** ou hydroxy **OH**) et d'azote (groupes **-NH** d'amines primaires et secondaires ou d'amides).

Il faut aussi noter que les signaux de ces noyaux disparaissent quand on ajoute à l'échantillon un peu d'eau lourde  $D_2O$  : en effet, il se produit un échange rapide entre ces atomes d'hydrogène et les atomes de deutérium de l'eau lourde, qui ne donnent pas de signal de résonance observable dans les conditions utilisées. En revanche apparaît sur le spectre le signal caractéristique des noyaux  $^1H$  de HOD (on sait actuellement faire disparaître artificiellement du spectre ce signal).

Fréquemment, la forme du signal et la valeur du déplacement chimique de ces noyaux dépendent fortement de la concentration de l'échantillon, sauf dans le cas d'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

➤ **REMARQUE :** il est souvent observé, *mais pas toujours*, que les noyaux d'hydrogène des groupes **OH** ou **NH** ne donnent pas de couplage observable avec les protons qui leurs sont adjacents, et *vice versa*.

En pratique, le chimiste exploite d'autres informations, comme les données UV ou IR, le spectre de masse ou les données de RMN de l'isotope  $^{13}C$  du carbone, les résultats d'expériences de découplage et les corrélations multidimensionnelles.

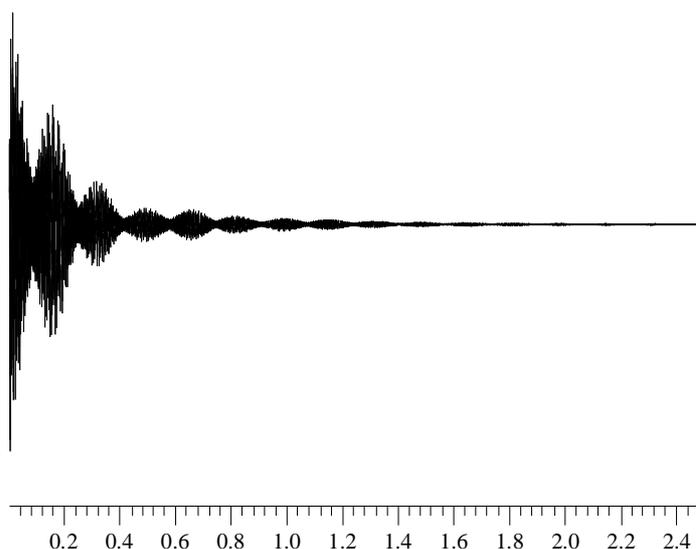
### 3.9. Aspect expérimental

En chimie organique ou organométallique, la quasi-totalité des spectres de RMN est réalisée en solution. Le solvant classique est le ( $^2H$ )trichlorométhane ou deutérochloroforme  $CDCl_3$  : il solubilise en effet de très nombreux composés organiques sans trop s'associer aux molécules, ne donne pas de signal parasite (il ne possède pas de noyau d'hydrogène), il est presque chimiquement inerte, volatil et raisonnablement coûteux.

En ce qui concerne l'aspect purement technique, deux méthodes d'acquisition des spectres sont utilisées :

- *l'acquisition par onde continue* : l'échantillon est soumis à une radiation de fréquence variable, à valeur du champ fixe. La réponse du spectrographe est l'intensité d'absorption en fonction de la fréquence incidente. Historiquement, c'est la première méthode qui a été développée, elle n'est encore utilisée que sur les anciens appareils et certains appareils étalon.
- *l'acquisition par impulsion* : on envoie sur l'échantillon un paquet d'ondes multifréquence. Tous les noyaux sont excités et l'on enregistre l'évolution dans le temps du magnétisme de l'échantillon, autrement dit le signal de relaxation des protons (F.I.D. ou signal de précession libre – *figure 1.19*). Le signal obtenu subit alors une transformation de Fourier et le spectre en fréquences est obtenu. C'est la méthode généralisée depuis les années 80, plus efficace car beaucoup plus

sensible. En outre, elle permet toutes les études possibles et imaginables et a conduit au développement de la RMN des produits complexes, notamment des protéines en milieu aqueux.



**Figure 1.18** – F.I.D. pour le spectre de RMN 1H du 1,1,2-trichloroéthane, à 300 MHz (Pacific Lutheran University)

Quelle que soit la technique d'acquisition utilisée, le spectromètre doit disposer d'un champ magnétique très intense, extrêmement homogène dans un volume cylindrique de l'ordre de 1 cm de diamètre sur 1 cm de hauteur, stable dans le temps.

Les techniques modernes utilisent des électroaimants supraconducteurs, qui permettent d'obtenir des champs très intenses (de l'ordre de 15 teslas) en ayant la stabilité nécessaire [figure 1.20].

L'échantillon (quelques milligrammes, mais l'on peut descendre jusqu'au nanogramme) est dissous dans environ 1 mL de deutérochloroforme, dans un tube RMN (hauteur 10 cm, diamètre 5 mm) en rotation dans le champ magnétique (pour homogénéiser les irrégularités du champ). L'acquisition peut durer de quelques secondes à plusieurs heures, selon la quantité de produit dont on dispose.



(Copyrighted 2000 by JEOL USA, Inc. All rights reserved.)

**Figure 1.19** – Vue en coupe (!) d'un aimant supraconducteur de 6,34 T

### 3.10. Équivalences chimique et magnétique

Nous avons défini dans les sous-sections précédentes la notion d'isochronie. Comme nous l'avons indiqué, celle-ci résulte souvent de l'équivalence chimique, c'est-à-dire de l'équivalence de l'environnement électronique. En particulier, nous avons regroupé, dans la nomenclature des systèmes de spins, des noyaux isochrones (par exemple, les deux noyaux d'hydrogène énantiotopiques du 1,1,2-trichloroéthane).

Considérons [figure 1.20] la région des « protons aromatiques » du spectre de RMN  $^1\text{H}$  du 4-aminobenzoate d'éthyle. Nous observons dans un signal *ressemblant* vaguement à deux doublets.

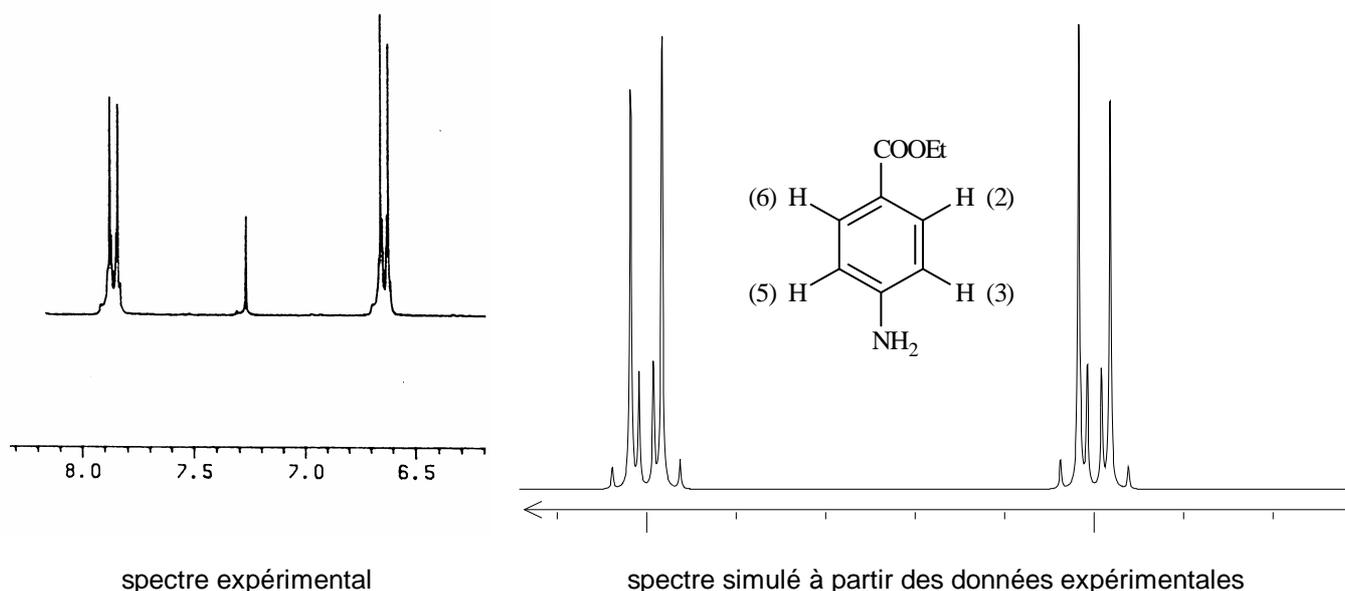


Figure 1.20 – Isochronie et anisogamie

Nous comprenons aisément qu'il n'y ait que deux signaux dans cette région du spectre puisque, manifestement, les noyaux H(2) et H(6) d'une part, et les noyaux H(3) et H(5) d'autre part, sont échangeables par une réflexion dans le plan de symétrie passant par les atomes C(1) et C(4).

Une analyse *simpliste* nous laisserait penser que le système de spins est de type  $A_2X_2$  et que, par conséquent, le signal de chaque groupe de noyaux se doit d'être un doublet de raies d'intensités relatives pratiquement égales, dont les fréquences sont distantes de la valeur de la constante de couplage  $^3J_{2,3} = ^3J_{5,6}$  (les constantes de couplage  $^5J_{2,5}$  et  $^5J_{3,6}$  peuvent être considérées comme nulles compte tenu de la distance qui sépare les noyaux).

En réalité, cette analyse est complètement fautive. Un agrandissement du signal montre que le massif comporte en fait 10 raies !

En effet, les noyaux H(2) et H(6) sont certes isochrones, mais les autres noyaux *n'interagissent pas du tout de la même façon* avec eux. Il en est ainsi de H(3), par exemple, même si le couplage entre H(2) et H(3) est équivalent au couplage entre H(5) et H(6). Ainsi les noyaux H(2) et H(6) sont *isochrones* mais pas *isogames* et il existe une constante de couplage non nulle  $^4J_{2,6}$  (il en est de même pour H(3) et H(5) couplés par l'intermédiaire de la constante  $^4J_{3,5} = ^4J_{2,6}$ ).

Le système de spins est donc dénommé  $AA'XX'$  : seules deux lettres figurent car les noyaux sont isochrones deux à deux. Les signes « ' » indiquent le caractère anisogame des différents noyaux, c'est-à-dire la *non-équivalence magnétique* de ceux-ci.

L'analyse du spectre d'un tel système de spins est impossible avec les règles précédemment énoncées puisque la différence des valeurs des fréquences de résonance est nulle, donc ne peut être raisonnablement considérée comme grande devant la valeur certes faible de la constante de couplage !!

### Isogamie (équivalence magnétique)

**Des protons sont dits *isogames* ou *magnétiquement équivalents* s'ils sont isochrones et si tous les autres noyaux de la molécule sont en interaction magnétique avec chacun d'eux, de façon identique.**

Revenons maintenant au cas des noyaux d'hydrogène du 1,1,2-trichloroéthane. Les noyaux  $X_1$  et  $X_2$  sont bien isogames puisque les constantes de couplage  ${}^3J_{AX_1}$  et  ${}^3J_{AX_2}$  sont égales, par suite de l'inversion conformationnelle rapide. Le système est bien du type  $AX_2$ .



**ATTENTION !** Il ne faut pas dire que les noyaux  $X_1$  et  $X_2$  ne sont pas couplés. Le couplage magnétique de type  ${}^2J$  existe mais ne se traduit pas par un éclatement du signal dans une expérience classique de RMN.

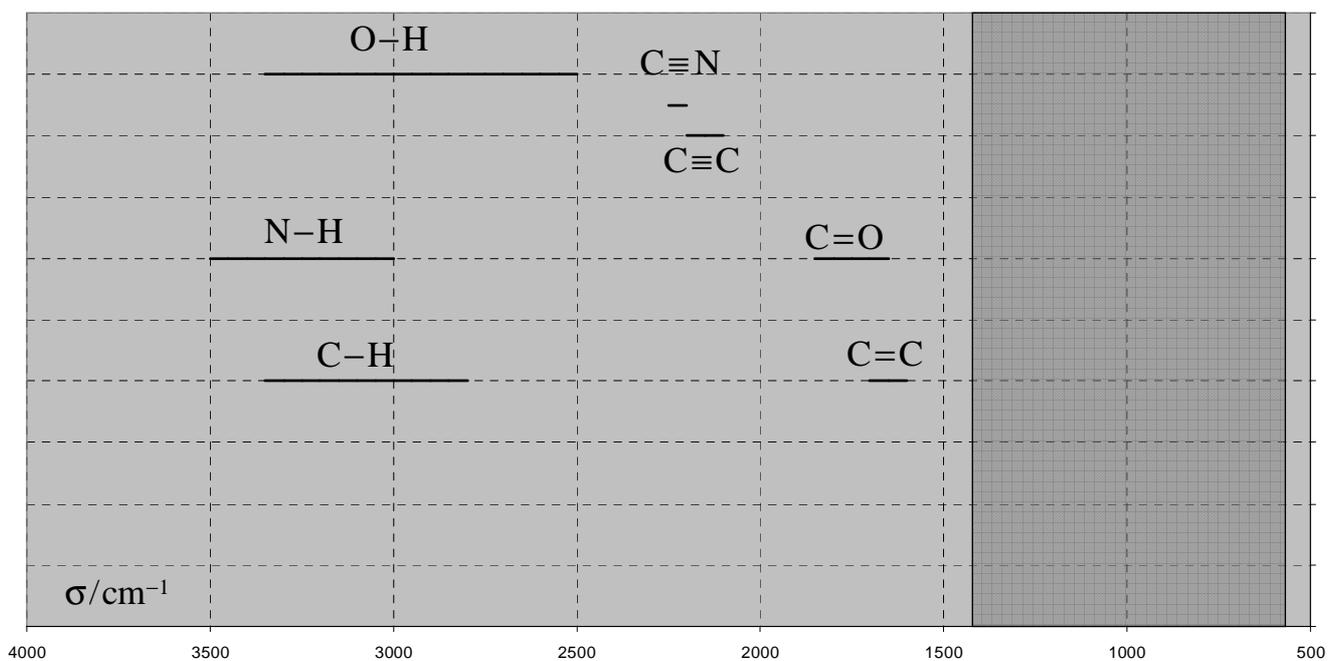
Deux noyaux qui ne sont pas isochrones sont *anisogames* et le couplage apparaît sur le spectre, si la constante de couplage n'est pas nulle fortuitement...

L'analyse des spectres qui ne sont plus du premier ordre est extrêmement délicate. Nous sommes conduits à faire des hypothèses et à reconstruire le spectre par des simulations. Mais nous avons déjà signalé que l'usage des appareils à fréquence élevée permettait souvent de retrouver des spectres du premier ordre (ce n'est pas le cas, néanmoins, en présence de protons isochrones mais anisogames).

- **REMARQUE** : la prévision de l'allure des spectres de RMN est une opération très délicate et particulièrement aléatoire. Le changement de solvant peut entraîner de profondes modifications. La présence d'atomes de carbone asymétriques dans des molécules, même de structure très simple, entraîne l'apparition de couplages entre protons que nous aurions pu croire chimiquement, ou pire, magnétiquement équivalents. Ces spectres sont, par ailleurs, rarement du premier ordre. Ce point sera mis en évidence en exercice.

## ANNEXES : TABLES SIMPLIFIÉES DE DONNÉES SPECTROSCOPIQUES

## IR

RMN du noyau  $^1\text{H}$ 