

Analyse d'un spectre RMN

La RMN (résonance magnétique nucléaire) est une méthode spectroscopique permettant l'identification et la détermination de la structure d'une molécule organique. Cette méthode repose sur l'interaction entre une onde électromagnétique et la matière soumise à un champ magnétique ; couplée à un ordinateur, elle **fournit un spectre de RMN dont l'étude renseigne sur la nature de l'espèce étudiée**. Elle est aujourd'hui utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

Il existe différents types de RMN, selon le type de noyaux avec lequel va interagir l'onde : RMN de l'hydrogène 1 (dit du proton), RMN du carbone 13, RMN du phosphore 15 etc.

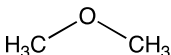
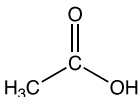
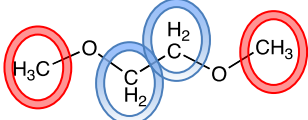
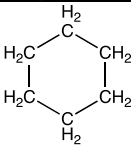
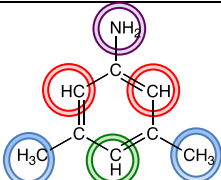
On s'intéresse ici à la RMN du proton. Le spectre de **RMN du proton** peut être relié à la **disposition des atomes d'hydrogène dans une molécule**.

Informations apportées par un spectre :

1. Protons équivalents :

Dans une molécule, des protons sont dits « équivalents » s'ils ont le même environnement.

- Des protons portés par le même atome de carbone à géométrie tétraédrique ont le même environnement et seront caractérisés par le même signal sur le spectre de RMN.
- Deux protons portés par des atomes de carbone différents peuvent être équivalents si la molécule présente un élément de symétrie (plan, axe, centre) qui relie ces deux protons.

	Diméthyléther	
	Acide éthanoïque	
	1,2-diméthoxyéthane	
	Cyclohexane	
	3,5-diméthylaniline	

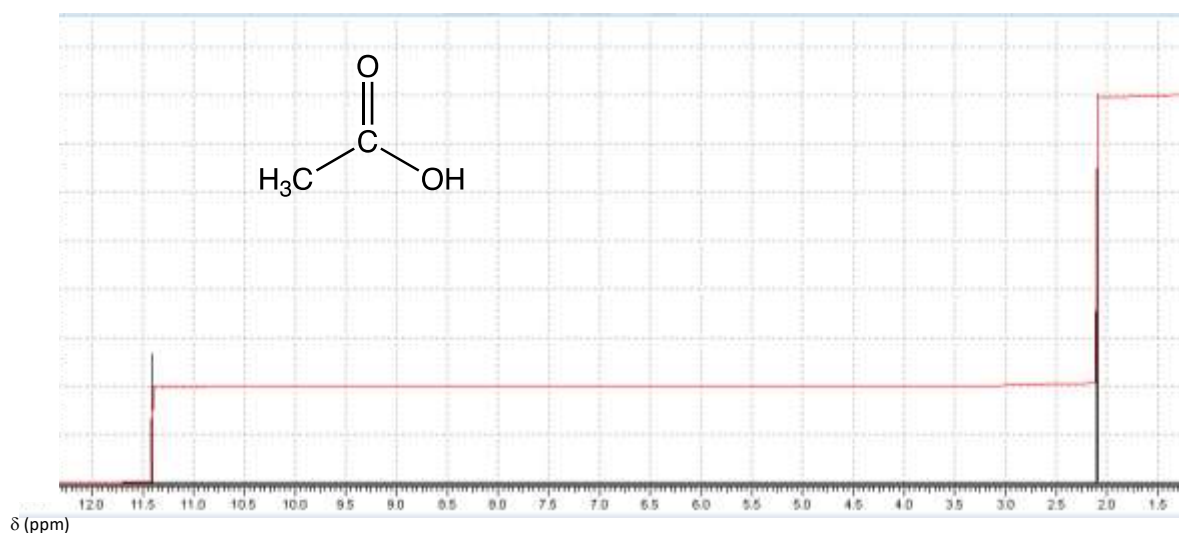
2. Le déplacement chimique δ du signal :

- Grandeur en abscisse du spectre de RMN ; unité ppm (partie par million)
- Caractérise 1 groupe de protons équivalents
- Caractérise l'environnement du groupe de protons

type de proton	δ en ppm
R - CH ₂ - R'	0,5 - 1,5
> CH - C =	2,0 - 2,5
> CH - N <	2,5 - 3,5
> CH - Cl <	
> CH - O -	3,5 - 5,2
- CH = C <	4,5 - 6,5
Ph - H	6,5 - 8,0
R - CH = O	9,5 - 10,0
R - COOH	9,0 - 11,0
R - OH R - NH ₂	0,5 - 5,5

3. Courbe d'intégration :

Pour chaque signal, la courbe d'intégration augmente d'une hauteur proportionnelle au nombre de protons associés à ce signal.



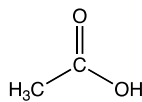
Nombre total de protons H : 4

Intégration : 8 carreaux ; 1 carreau correspond donc à 1H

Groupes de protons équivalents : 2

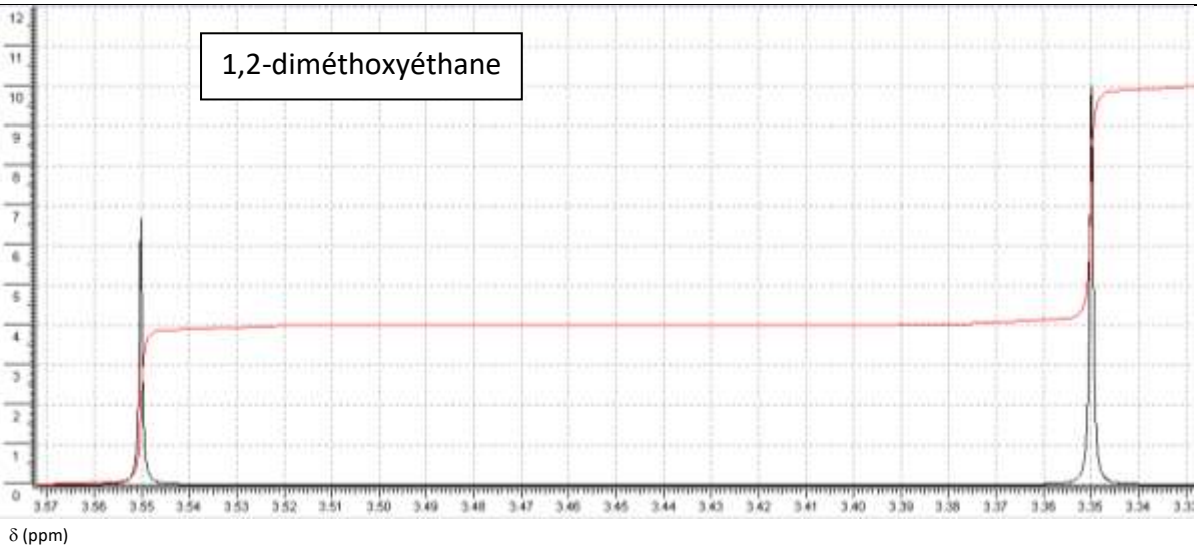
Déplacement δ du signal		Intégration
11,5	- COOH	$h_1=2$ soit 1H
2,1	- CH - C=O	$h_2=6$ soit 3H

3H à $\delta = 2,10$ ppm, $h_2 = 6$



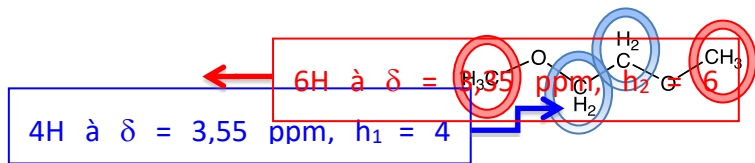
1H à $\delta = 11,40$ ppm, $h_1 = 2$ carreaux

1,2-diméthoxyéthane

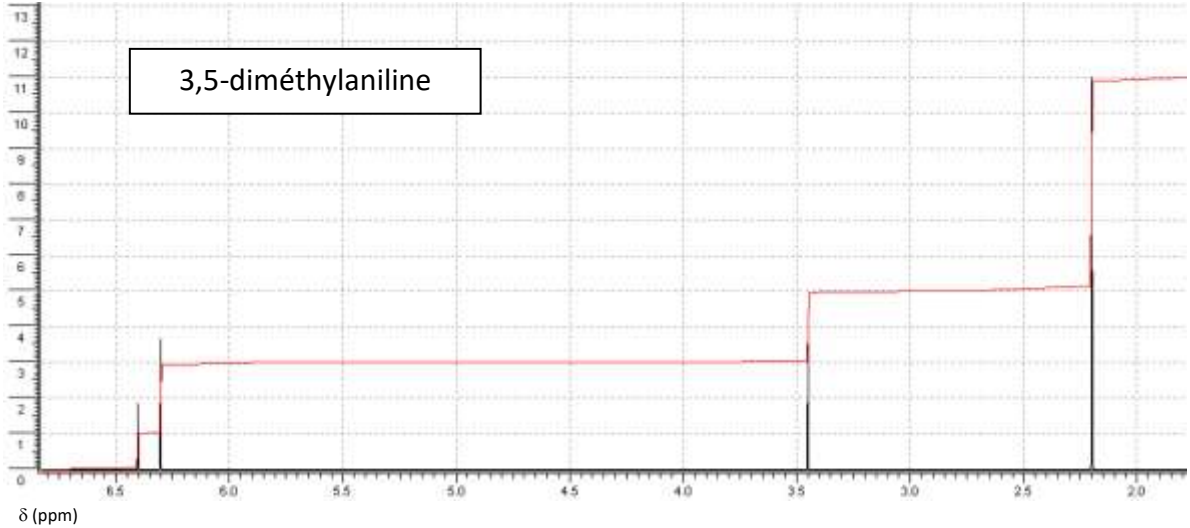


Nombre total de protons H : 10
 Intégration : 10 carreaux ; 1 carreau correspond donc à 1H
 Groupes de protons équivalents : 2

Déplacement δ du signal	Intégration
3,55	> CH - O - $h_1=4$ soit 4H
3,35	> CH - O - $h_2=6$ soit 6H

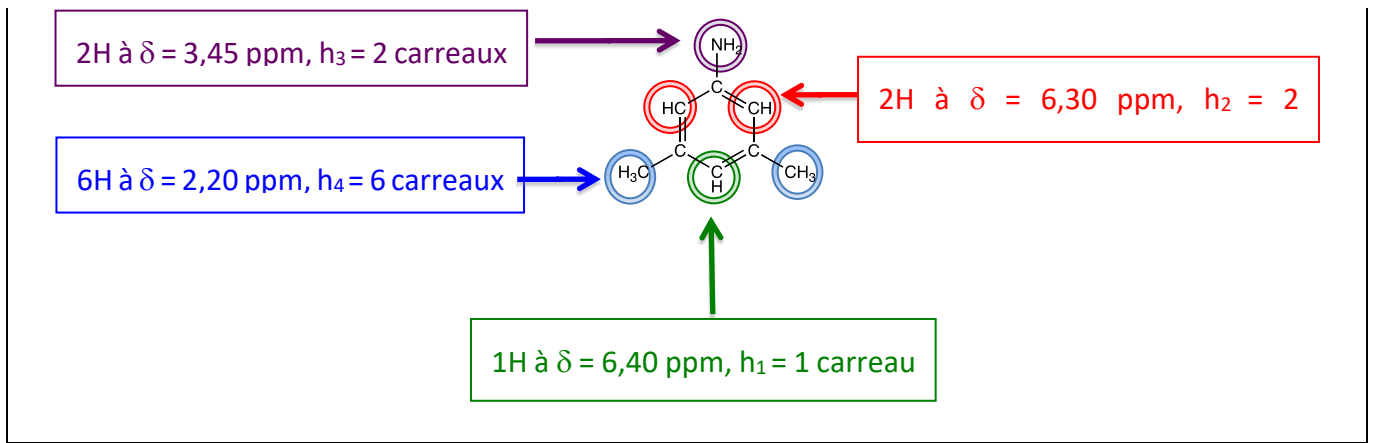


3,5-diméthylaniline



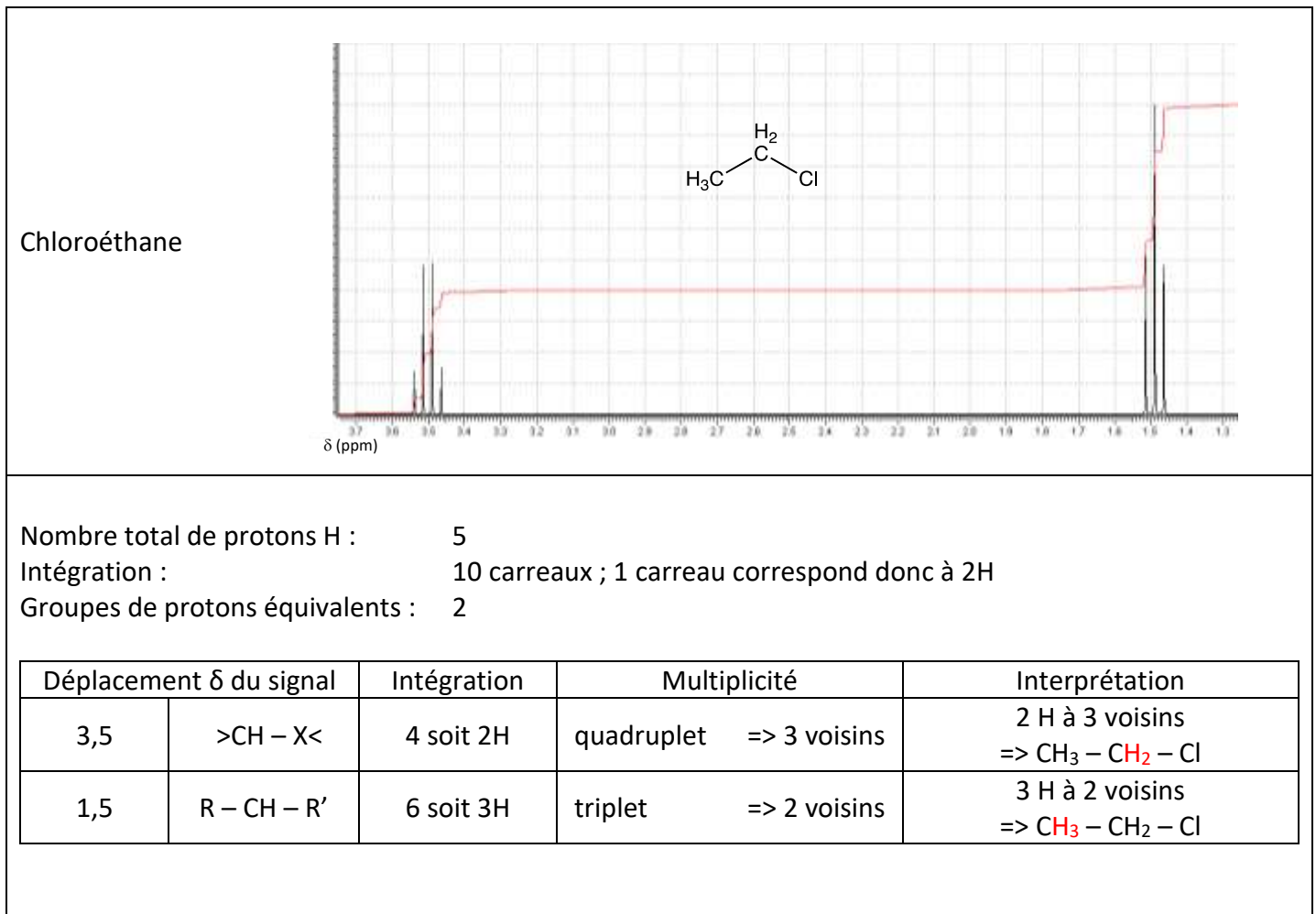
Nombre total de protons H : 11
 Intégration : 11 unités ; 1 unité d'intégration correspond don à 1H
 Groupes de protons équivalents : 4

Déplacement δ du signal	Intégration
6,40	PhH $h_1=1$ soit 1H
6,30	PhH $h_2=2$ soit 2H
3,45	> C - NH < $h_3 = 2$ soit 2H
2,20	> CH - C= $h_4=6$ soit 6H

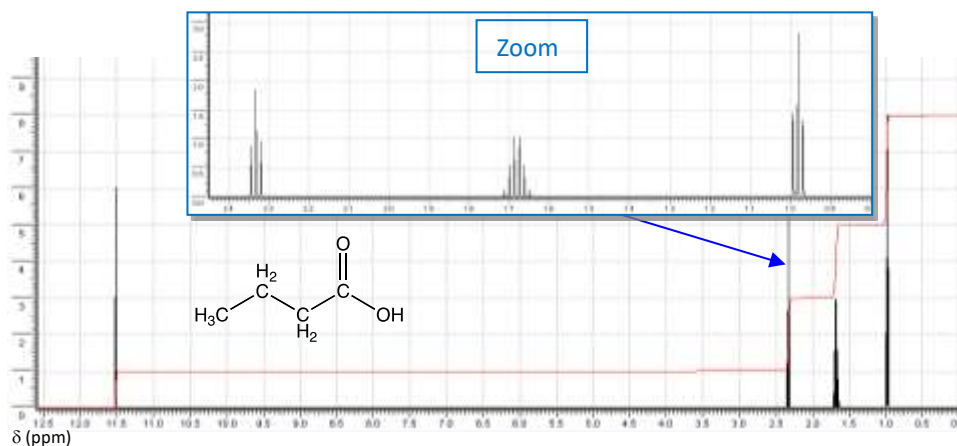


4. Multiplicité :

- Pour un groupe de protons équivalents, l'allure du signal dépend du nombre de protons qui sont directement voisins, c'est-à-dire positionnés sur l'atome de carbone voisin de l'atome porteur du groupe étudié.
- La multiplicité du signal suit la règle des N+1, N étant le nombre de protons portés par l'(les) atome(s) de carbone adjacent(s) au carbone qui porte les protons dont on étudie le signal : **la multiplicité est liée au nombre de protons voisins ; le signal est représenté par un nombre de pics correspondant au nombre de protons voisins + 1.**
ex : si un signal comporte 4 pics, les hydrogène de ce pics comportent un carbone voisin portant $4 - 1 = 3$ Hydrogène : il y donc un groupe $-CH_3$ dans l'environnement proche (voisin).



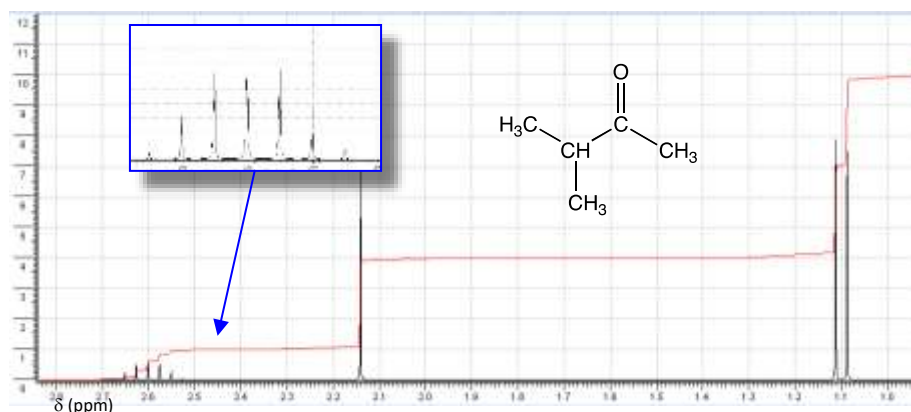
Acide
butanoïque



Nombre total de protons H : 8
 Intégration : 8 carreaux ; 1 carreau correspond donc à 1H
 Groupes de protons équivalents : 4

Déplacement δ du signal		Intégration	Multiplicité		Interprétation
11,5	- COOH	1 soit 1H	Singulet	=> 0 voisins	1 H isolé (sans voisin) => CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - COOH
2,3	- CH - C=	2 soit 2H	Triplet	=> 2 voisins	2 H à 2 voisins => CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - COOH
1,7	R - CH - R'	2 soit 2H	Sextuplet	=> 5 voisins	2 H à 5 voisins => CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - COOH
1,0	R - CH - R'	3 soit 3H	Triplet	=> 2 voisins	3 H à 2 voisins => CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - COOH

3-méthylbutan-2-one



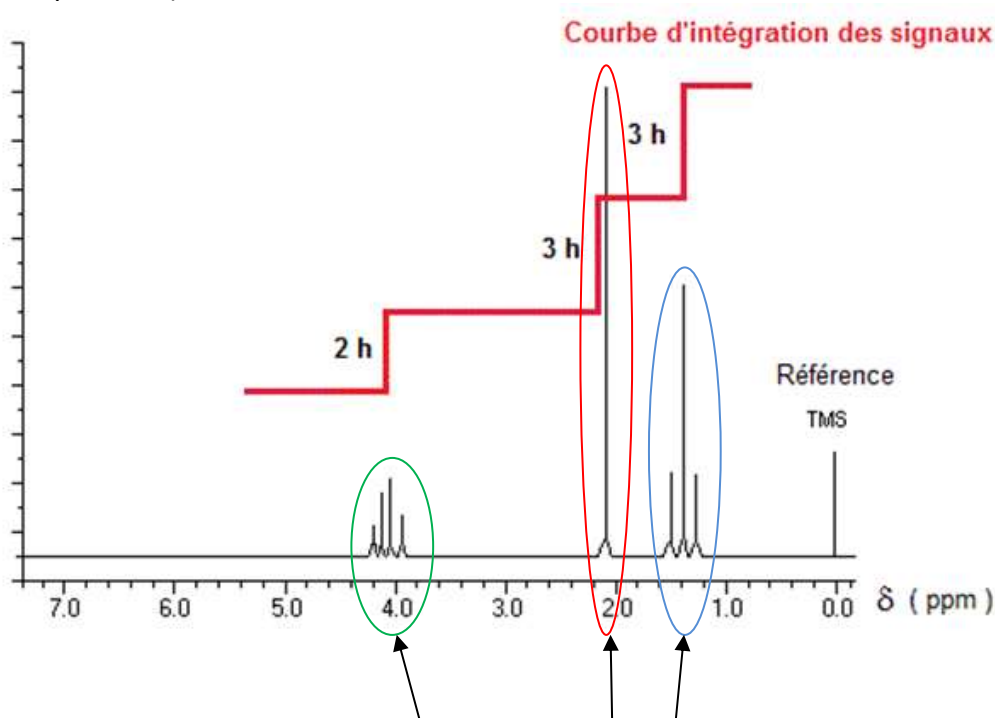
Nombre total de protons H : 10
 Intégration : 10 carreaux ; 1 carreau correspond donc à 1H
 Groupes de protons équivalents : 3

Déplacement δ du signal		Intégration	Multiplicité		Interprétation
2,6	- CH - C=	1 soit 1H	Septuplet	=> 6 voisins	1 H à 6 voisins => (CH ₃) ₂ - CH - CO - CH ₃
2,15	- CH - C=	3 soit 3H	Singulet	=> 0 voisin	3 H sans voisin => (CH ₃) ₂ - CH - CO - CH ₃
1,0	R - CH - R'	6 soit 6H	Doublet	=> 1 voisin	6 H à 1 voisin => (CH ₃) ₂ - CH - CO - CH ₃

Conclusion – Bilan méthodologique

- Le spectre de **RMN du proton** permet de déterminer la **disposition des atomes d'hydrogène dans une molécule**.
- Pour déterminer la formule semi-développée d'une molécule à partir de sa formule brute :
 - Ecrire les différentes formules semi-développées possibles correspondants à la formule brute proposée
 - Déterminer le nombre de groupes de protons équivalents = nombre de signaux sur le spectre
 - Déterminer le nombre de proton dans chaque groupe en utilisant la courbe d'intégration (hauteur de la courbe proportionnelle au nombre de protons)
 - Déterminer le nombre de protons « voisin » (nombre de protons liés aux atomes voisins) = multiplicité du signal – 1
 - Confirmer éventuellement, en utilisant les tables qui permettent de relier le déplacement chimique à l'environnement des protons
 - Identifier la formule semi-développée

Exemple : Molécule de formule brute : $C_4H_8O_2$ (donnée : cette molécule est un acide ou un ester, mis en évidence par un spectre IR)



1. 3 signaux donc 3 groupes de protons équivalents

2. Courbe d'intégration :

Il y a 8H dans la molécule or la courbe d'intégration augmente au total de 8h
Conséquence : 1h correspond à 1H

1^{er} signal : intégration de 2h donc concerne 2H

2^{ème} signal : intégration de 3h donc concerne 3H

3^{ème} signal : intégration de 3h donc concerne 3H

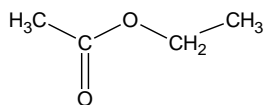
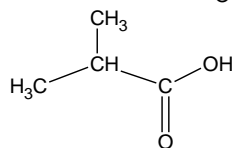
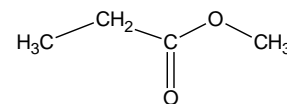
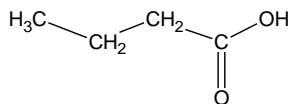
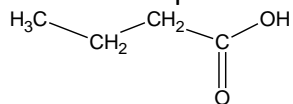
3. Multiplicité :

1^{er} signal : quadruplet donc $4 - 1 = 3$ voisins

2^{ème} signal : Singulet donc $1 - 1 = 0$ voisin

3^{ème} signal : triplet donc $3 - 1 = 2$ voisins

5 Molécules possibles à partir de la formule brute :

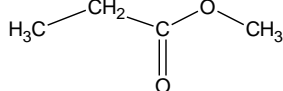
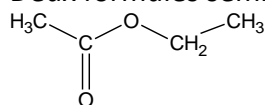


Interprétation du spectre RMN sous forme de tableau :

Déplacement δ	Intégration	Multiplicité	Interprétation
4,1	2 soit 2H	Quadruplet => 3 voisins	2 H à 3 voisin - CH ₂ - CH ₃
2,1	3 soit 3H	Singulet => 0 voisin	3 H sans voisin CH ₃ - C
1,4	3 soit 3H	Triplet => 2 voisins	3 H à 2 voisins - CH ₂ - CH ₃

Le tableau montre la présence des groupements : -CH₃ (isolé) et -CH₂-CH₃

Deux formules semi-développées contiennent ces groupes :



La valeur du déplacement du groupe -CH₂- ($\delta = 4,1$) permet de montrer que ce groupe est lié à un atome d'oxygène : -CH₂-O- (voir tableau ci-dessous)

type de proton	δ en ppm
R - CH ₂ - R'	0,5 - 1,5
> CH - C =	2,0 - 2,5
> CH - N <	2,5 - 3,5
> CH - Cl <	
> CH - O -	3,5 - 5,2
- CH = C <	4,5 - 6,5
Ph - H	6,5 - 8,0
R - CH = O	9,5 - 10,0
R - COOH	9,0 - 11,0
R - OH R - NH ₂	0,5 - 5,5

La formule semi-développée qui convient est :

