

La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) : désigne une propriété de certains noyaux atomiques possédant un *spin nucléaire* (propriété quantique attribuée à certains noyaux comme ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , ...), placés dans un champ magnétique.

Lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique (ondes radio), les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement, puis la relâcher ensuite. L'énergie mise en jeu lors de ce phénomène de résonance correspond à une fréquence très précise (fréquence de résonance), dépendant du champ magnétique.

Le phénomène RMN est exploité par la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (**spectroscopie RMN**), une technique utilisée par plusieurs disciplines : en physique et chimie (chimie organique, chimie inorganique, science des matériaux...) ou en biochimie (structure de molécules).

Une extension sans doute plus connue dans le grand public est l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (IRM), utilisée en médecine, mais également en chimie.

I. La spectroscopie RMN

On s'intéresse à la spectroscopie RMN du noyau d'hydrogène ^1H (proton).

I.1. Principe de la RMN du proton

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui permet d'**identifier** les **atomes d'hydrogène d'une molécule** ainsi que la **nature et le nombre d'atomes de leur environnement proche**.

On place un échantillon de matière dans un champ magnétique intense de valeur B_0 (de quelques Tesla).

L'appareil émet une série d'impulsions d'ondes radio, de fréquence f donnée, qui interagissent avec les noyaux d'hydrogène.

Les protons entrent en résonance et vibrent à cette fréquence f . En retournant à leur état initial, les protons émettent une onde électromagnétique de fréquence f qui est enregistrée puis traitée afin d'obtenir le spectre RMN.

I.2. Le spectre RMN

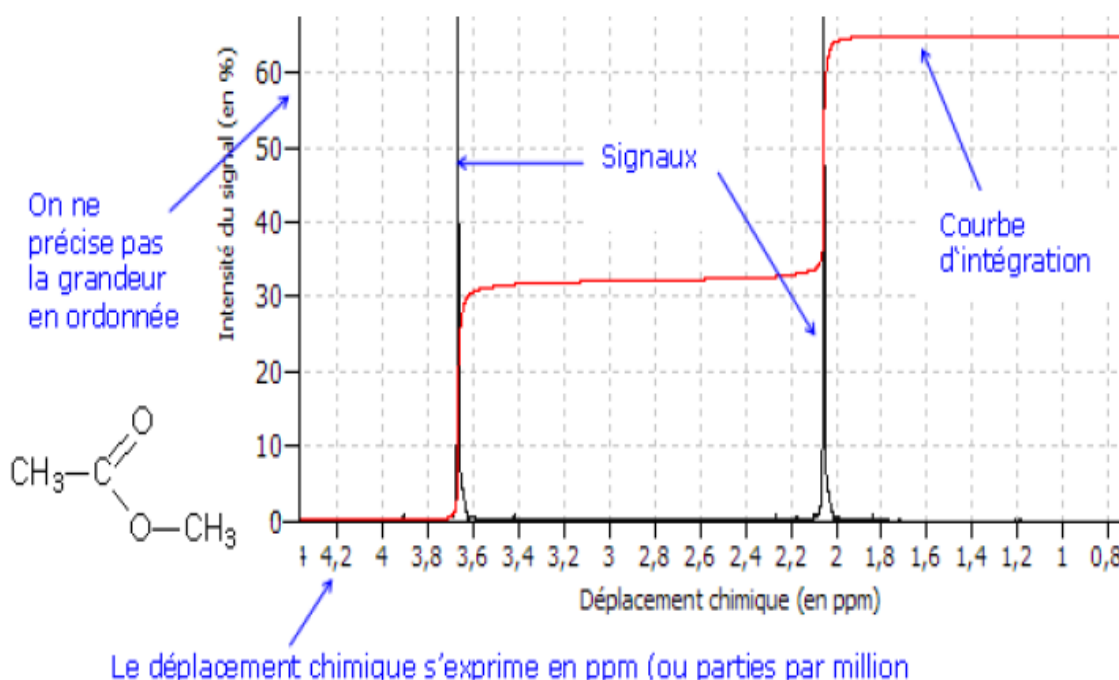
Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de **signaux**, constitués d'un ou plusieurs **pics fins**. Chaque **signal correspond à un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène**.

L'environnement de l'atome ou du groupe d'atomes influe sur :

- **La position du signal**, repérée en abscisse par une valeur appelée le **déplacement chimique δ** .

Le déplacement chimique δ d'un atome d'hydrogène dépend des atomes présents dans son environnement. Son unité est la *ppm* (1 partie par million = 10^{-6}). Il dépend de la fréquence de résonance de l'atome d'hydrogène.

- **La multiplicité du signal** : c'est le nombre de pics le composant.
- **Une courbe d'intégration** se superpose au spectre. Elle est constituée de paliers successifs.



I.3. Notion de protons équivalents

Les protons dans le méthane ou dans la propanone résonnent à la même fréquence : ils sont magnétiquement équivalents.

Définition : deux **protons** sont magnétiquement **équivalents** s'ils **résonnent à la même fréquence**.

Cela se produit lorsque des protons ont le même environnement.

Exemple : CH₃Br ; CH₃ - CH₂ - OH

Lorsqu'une molécule présente une symétrie, des protons portés par des carbones différents peuvent être équivalents. Exemple : CH₃ - CO - CH₃

I.4. Valeur des déplacements chimiques

La **valeur du déplacement chimique** d'un signal dépend de l'**environnement du proton** correspondant. Le déplacement chimique augmente si un atome ou un groupe d'atomes voisins du proton est très électronégatif.

Exemple : le déplacement chimique d'un proton dans un environnement R – CHO se situe autour de 9,5 à 11 ppm.

La proximité de liaisons doubles entraîne aussi une augmentation du déplacement chimique d'un proton.

Exemple : les protons du benzène (C₆H₆) ont un déplacement chimique autour de 7,3 ppm.

Des tables regroupent les déplacements chimiques des protons dans les différents environnements possibles.

1.5. Courbe d'intégration

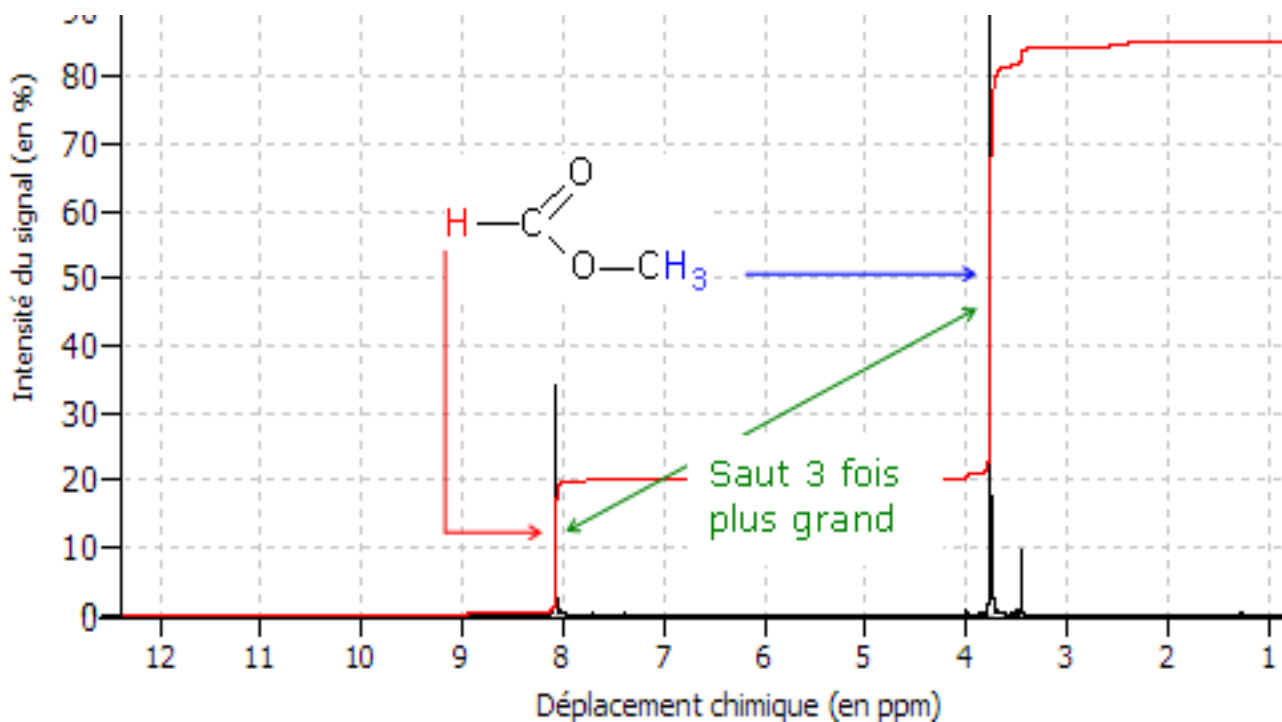
L'aire sous la courbe d'un signal RMN est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal.

On fait apparaître **la courbe d'intégration** sur ce spectre. Elle est constituée de paliers successifs, dont la hauteur est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.

On peut ensuite retrouver le nombre de protons associés à chaque signal en analysant la structure de la molécule.

Exemple: Le spectre du méthanoate de méthyle (ci-après) présente deux signaux.

Le saut de la courbe d'intégration correspondant au signal à 3,8ppm est trois fois plus grand que le saut correspondant au signal à 8,1ppm. Dans la molécule étudiée, il y a donc trois fois plus de protons en résonance à 3,8ppm qu'à 8,1ppm.

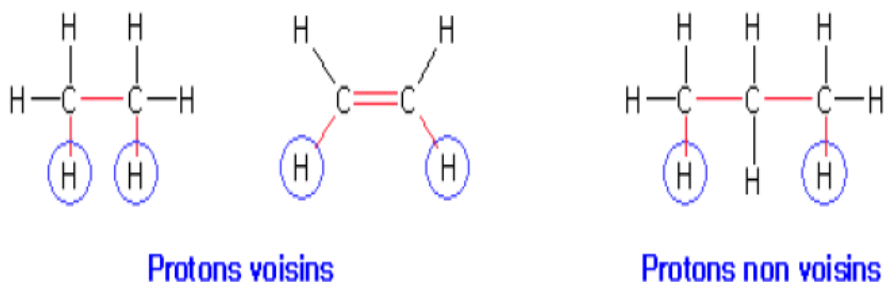


Spectre RMN du méthanoate d'éthyle

I.6. Multiplicité des signaux

Le signal de résonance peut comporter plusieurs pics et est alors appelé **multiplet** (doublet, triplet, quadruplet, ...). Cette démultiplication des signaux est due aux **interactions entre des protons voisins non équivalents**.

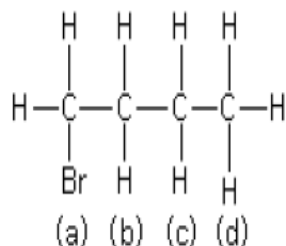
Définition : Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples.



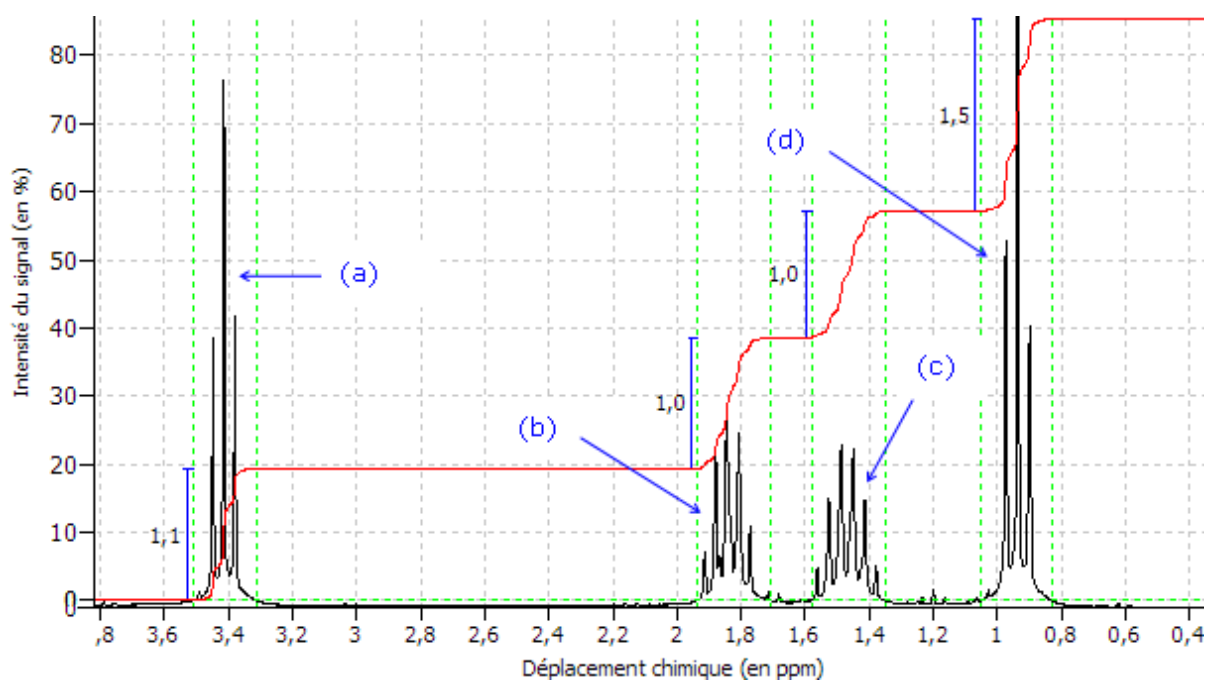
Règle des (n + 1)-uplets :

Un groupe de protons équivalents (a) ayant pour voisins n protons (b) non équivalents à (a) présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet de (n+1) pics.

Exemple: molécule de bromobutane



Protons équivalents	Nombre de protons	Protons voisins	Nombre de pics du signal	Hauteur intégration
Protons du groupe (a)	2	2	3	2
Protons du groupe (b)	2	4	5	2
Protons du groupe (c)	2	5	6	2
Protons du groupe (d)	3	2	3	3



II. 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.