

Analyse spectrale IRM d'une molécule.

L'analyse spectrale IRM est basée sur le pic d'absorption d'énergie à une fréquence donnée dans un champ magnétique quand celui-ci contient une molécule .

Les champs magnétiques peuvent être d'intensité variable d'un appareil à l'autre, mais la (ou les) fréquences d'absorption elles, ne changent pas en tous les cas pas de façon « relative » .

Comme elles peuvent varier de façon « absolue », on ne calcule pas en fréquence, mais en différence par rapport à un étalon .

C'est le « déplacement chimique » qui se calcule en ppm.

Le « 0 » n'est pas une valeur absolue ,mais le « 0 » de l'étalon mis dans cet appareil .

Et le résultat obtenu lui est valable d'appareil à appareil quelles que soient les caractéristiques de cet appareil .

Ainsi, dans l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, les protons

du groupe méthyle CH_3 résonnent vers 1,2 ppm,

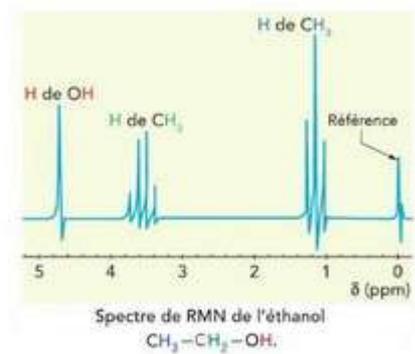
du groupe méthylène CH_2 vers 3,6 ppm

du groupe hydroxyle OH vers 4,7 ppm.

Les **valeurs des déplacements chimiques** sont le plus souvent comprises entre 0 et 10 ppm .

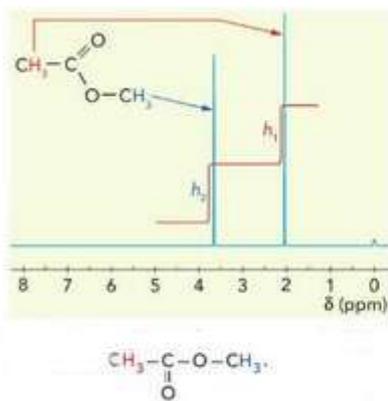
La résonance du « H » en fonction de son groupe .

La fréquence de résonance de l'hydrogène (de l'atome « H ») dépend de son environnement chimique dans son groupe : le « H » dans un groupe CH₂ se comportera différemment du même « H », mais dans un groupe CH₃.



La résonance du « H » en fonction de l'environnement de son groupe .

Le H du groupe CH₃ de gauche se comporte différemment du H du groupe CH₃ de droite, puisqu'ils sont dans des environnements différents .



Il y a 2 groupes CH₃

Ces 2 groupes sont dans des environnements différents .

Ils vont réagir à des ppm différents .

Nombre de protons participants .

Il est possible de déterminer le nombre de protons participant à la résonance .

Sur les spectres des documents 17 et 18, une courbe superposée aux signaux présente des paliers. Cette courbe est appelée courbe d'intégration des signaux.

La hauteur séparant deux paliers successifs est proportionnelle au nombre de protons résonant au déplacement chimique correspondant. Ainsi on peut constater que :

- pour l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$ (doc. 18) : $h_1 = h_2$;
- pour le toluène $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ (doc. 17) $h_1 = 5/3 h_2$

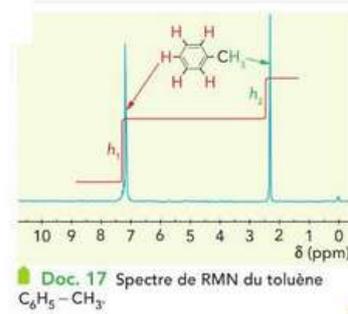
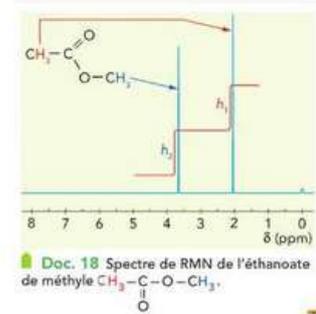


Tableau des valeurs des pics en ppm :

Méthyle -CH ₃		Méthylène -CH ₂ -		Méthyne -CH-	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ -C	0,9	C-CH ₂ -C	1,3	C-CH-C	1,5
CH ₃ -C-O	1,4	C-CH ₂ -C (cycle)	1,5	C-CH-C-O	2,0
CH ₃ -C=C	1,6	C-CH ₂ -C-O	1,9	C-CH-Ar	3,0
CH ₃ -Ar ⁽¹⁾	2,3	C-CH ₂ -C=C	2,3	C-CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-R ⁽²⁾⁽³⁾	2,2	C-CH ₂ -Ar	2,7	C-CH-O-R	3,7
CH ₃ -CO-Ar	2,6	C-CH ₂ -CO-R	2,4	C-CH-O-H	3,9
CH ₃ -CO-O-R	2,0	C-CH ₂ -CO-O-R	2,2	C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4	C-CH ₂ -O-R	3,4	C-CH-N	2,8
CH ₃ -CO-N-R	2,0	C-CH ₂ -O-H	3,6	C-CH-Cl	4,0
CH ₃ -O-R	3,3	C-CH ₂ -O-Ar	4,3	C-CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -OH	3,4	C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	C-CH-Br	3,6
CH ₃ -O-Ar	3,8	C-CH ₂ -N	2,5	C-CH-C-Br	1,7
CH ₃ -O-CO-R	3,7	C-CH ₂ -C=C-CO	2,4	C-CH-I	4,2
CH ₃ -N	2,3	C-CH ₂ -Cl	3,4	C-CH-C-I	1,9
CH ₃ -C=C-CO	2,0	C-CH ₂ -C-Cl	1,7	C-CH-C≡N	2,7
CH ₃ -Cl	3,0	C-CH ₂ -Br	3,3		
CH ₃ -C-Cl	1,5	C-CH ₂ -C-Br	1,7		
CH ₃ -Br	2,7	C-CH ₂ -I	3,1		
CH ₃ -C-Br	1,7	C-CH ₂ -C-I	1,8		
CH ₃ -I	2,2	-CH ₂ -C≡N	2,3		
CH ₃ -C-I	1,9	C-CH ₂ -C-C=C	1,5		
CH ₃ -C≡N	2,0	-CO-CH ₂ -Ar	3,8		

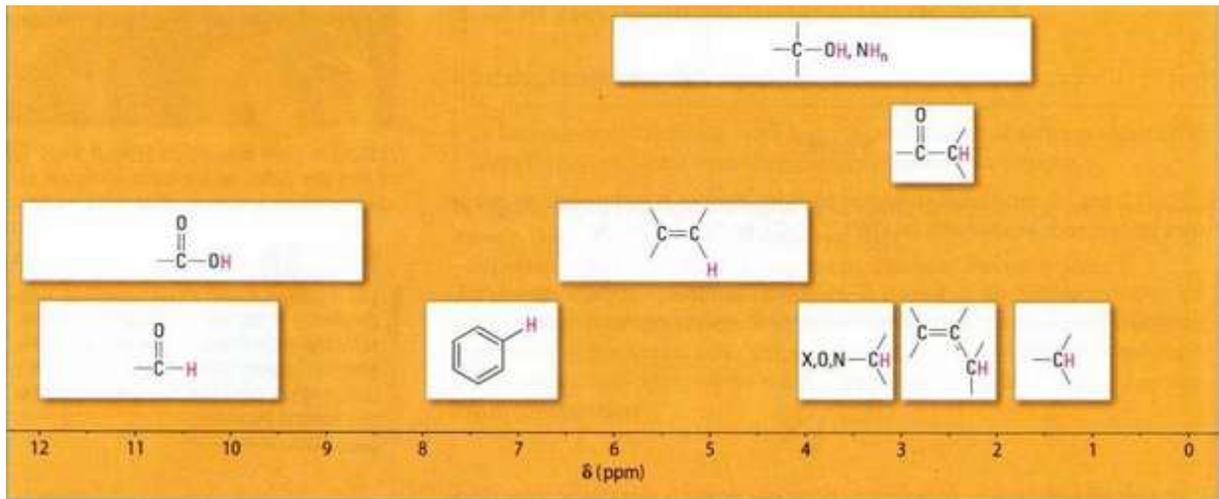
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
-C=CH ₂	5,3	R-CO-H	9,9	-C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	Ar-CO-H	9,9	R-OH	0,5-5,5
C ₆ H ₆	7,2	H-CO-O	8,0	Ar-OH	4,2-7,1
Ar-H	7,0-9,0	H-CO-N	8,0	R-NH-	0,6-5
R-C≡C-H	3,1	-CO-OH	8,5-13	R-CO-NH-	5-8,5

(1) Ar : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène  ou ses dérivés.

(2) R : désigne un radical alkyle comme les radicaux méthyle -CH₃, éthyle -C₂H₅, etc.

(3) -CO- : désigne le groupe C=O, présent dans les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les amides, les anhydrides d'acides, etc.

Tableau approximatif des intensités et localisation des absorptions :



Gammes de déplacements chimiques pour les principaux groupes caractéristiques.

Réalisation pratique :

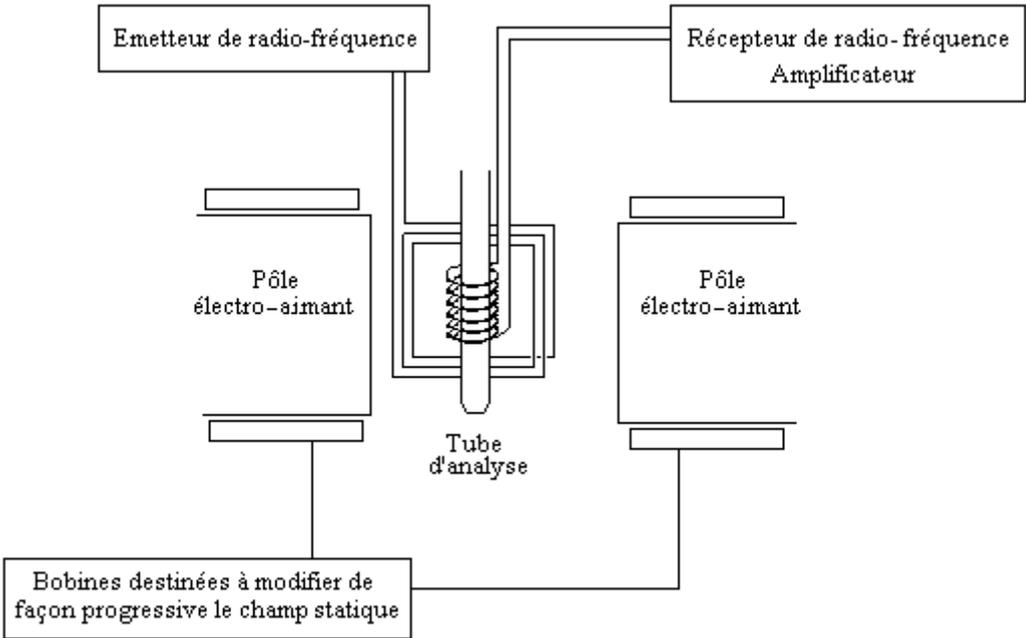


Schéma de principe d'un spectromètre de RMN à onde continue



A

Un spectromètre RMN présente l'aspect général d'un gros cylindre (A). Il s'agit en fait d'une succession de couches (B) de vide, de paroi hermétique ou de produits réfrigérants afin de conserver la bobine à une température proche du zéro absolu. (-269°C)



Zone de vide

Enceinte contenant l'azote liquide

Zone de vide

Parois hermétiques

Enceinte contenant l'hélium liquide

Rampe de chargement de l'échantillon

Bobine émettant le champ magnétique

B