CultureSciences-Chimie | Article

Enseignement de la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Publié le 05.02.13 | Par Véronique Gilard, André Gilles

Lors des JIREC 2012, nous avons animés un atelier à destination des enseignants en lycée qui avait pour but d'échanger autour de l'enseignement de la RMN, de la façon d'aborder cet enseignement en terminale et d'en soulever quelques difficultés. Les programmes de RMN en S ou STL spécifient qu'aucune notion théorique ne peut être exigée. Il s'agit de donner aux élèves les moyens d'interpréter des spectres de molécules simples.

1. Enseigner la RMN en Terminale

Extrait du programme de Terminale S (MENE1119475A arrêté du 12-7-2011 - J.O. du 20-9-2011).

Spectres RMN du proton Identification de molécules organiques à l'aide : • du déplacement chimique ; • de l'intégration ; de la multiplicité du signal : règle des (n+1)-uplets.	Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels. Identifier les protons équivalents. Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins. Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.

Dans le cadre de ce programme, les élèves doivent pouvoir (i) utiliser des tables simplifiées de valeurs de déplacement chimique, (ii) utiliser la courbe d'intégration, (iii) appliquer la règle n+1. Il faut noter que la notion de couplage et l'utilisation des constantes de couplage ne sont pas au programme.

La difficulté pour un élève confronté pour la première fois à un spectre RMN sera d'appréhender puis d'analyser l'ensemble des informations présentes dans le spectre RMN : déplacement chimique, intégration et multiplicité.

Nous nous attachons aussi à montrer que des molécules pourtant simples peuvent présenter des spectres relativement complexes qui soulèvent des difficultés pédagogiques imprévues.

2. Le déplacement chimique

Nous proposons ici une méthode simple qui permet d'estimer ou de prévoir grossièrement la valeur du déplacement chimique en fonction de l'environnement. Cela peut être utile aux professeurs lors des préparations d'exercices sur l'analyse de certains spectres. Même si la finalité lors de l'utilisation de la RMN demeure l'exploitation d'un spectre expérimental, il peut être utile pour l'élève dans un premier contact avec cette technique de réfléchir au spectre théorique attendu pour une molécule simple.

C'est dans cette optique que ces tables très simplifiées peuvent trouver leur utilité. Le tableau suivant (tableau 2) donne des valeurs approchées de δ en ppm.

Valeurs approchées de δ en ppm.

Valeur de base		
CH_3 ? 1 ppm	CH_3 ? 1.2 ppm	CH ? 1.5 ppm
Fonction en ?		
Effet d'un groupement OH, OR		? = valeur de base + 2.5
Effet d'un alcéne, alcyne ou carbonyle		? = valeur de base + 1
Effet d'un halogène :		
F		? = valeur de base + 3
Cl ou Br		? = valeur de base + 2
I		? = valeur de base + 1
Si 2 fonctions en ?		
? = valeur de base + effet dû à R_1 + effet dû à R_2		

Fonction en ?	
Quelle que soit la fonction et le nombre de fonctions en ?	? = valeur de base + 0.5

Ainsi, pour une molécule comme l'éthanol, on peut prévoir que le déplacement chimique du groupe CH_2 est autour de 1,2 + 2,5 = 3,7 ppm alors que le groupe CH_3 1 + 0,5 = 1,5 ppm. Les valeurs expérimentales sont respectivement de 1,2 et 3,7 ppm.

Un autre exemple : la 4-hydroxybutan-2-one HO-$^{(b)}CH_2$-$^{(a)}CH_2$-CO-CH_3

- Le groupe CH_3 sort à 1 + 1 = 2 ppm (valeur exp. = 2,2 ppm).
- Le groupe $^{(a)}CH_2$ sort à 1,2 + 1 + 0,5 = 2,7 ppm (valeur exp. = 2,7 ppm).
- Le groupe $^{(b)}CH_2$ sort à 1,2 + 2,5 + 0,5 = 4,2 ppm (valeur exp. = 3,8 ppm).

Dans la suite de ce document, nous présenterons quelques cas délicats qui peuvent soulever des difficultés pédagogiques.

3. Quelques cas pédagogiques

3.1. Les protons labiles des groupes -OH et -NH

Dans les spectres des alcools, des acides, des amines ou amides ces protons donnent un singulet quel que soit le nombre de protons portés par les atomes de carbone voisins. Cela est dû généralement à la rapidité d'échange de ces protons entre les molécules. Toutefois, dans des solvants qui limitent ces échanges ou à très basse température, les effets des protons vicinaux peuvent être visibles sur les spectres. Il semble admis qu'en classe de Terminale on ne présentera que des spectres avec des singulets pour ces protons labiles.

C'est par exemple le cas pour le spectre RMN ^1H du propan-2-ol ci-dessous (Figure 1) où le proton labile du groupe -OH résonne autour de 2,9 ppm (singulet) :

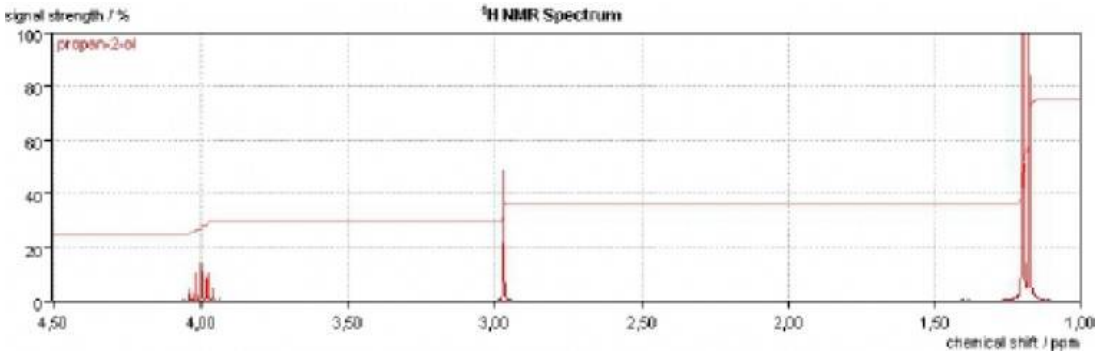


Figure 1 - Spectre RMN du propan-2-ol.

3.2. Le proton du groupe aldéhyde

Ce proton se manifeste aussi par un singulet dans les spectres à très basse résolution. Toutefois, si on agrandit suffisamment ce singulet, la plupart du temps on parvient à voir la décomposition en multiplet car le couplage avec les protons du carbone voisin, bien que faible, n'est pas nul.

C'est le cas sur le spectre de l'éthanal (voir figure 2 ci-dessous le spectre complet et les agrandissements) :

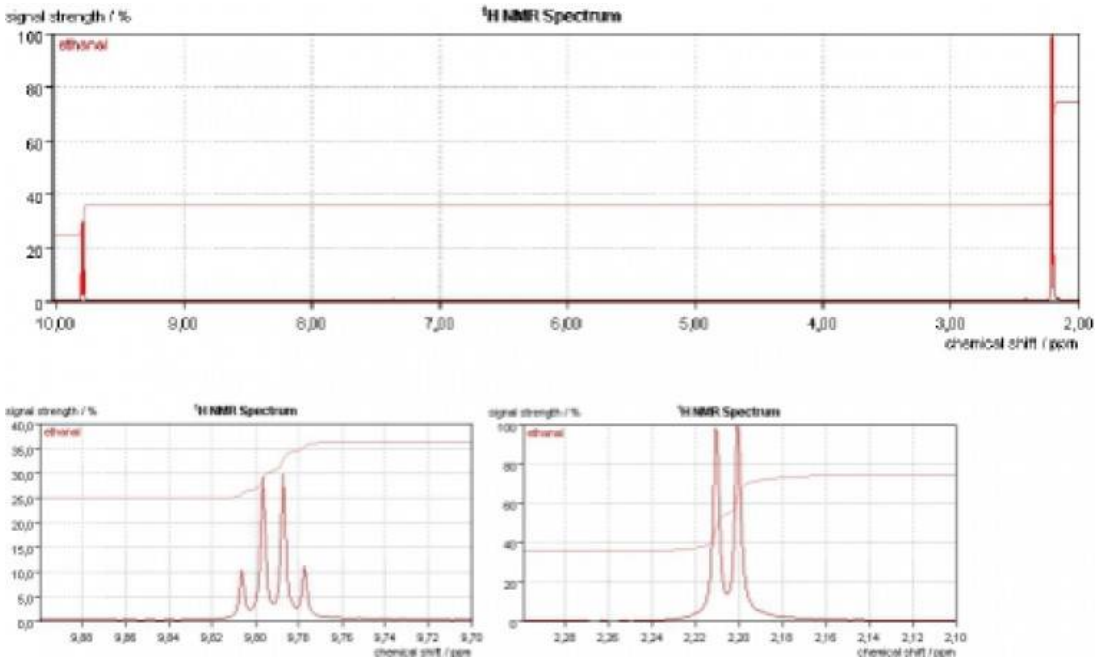


Figure 2 - Spectre RMN de l'éthanal avec agrandissements.

Le cas du propanal $^{(c)}CH_3\text{-}^{(b)}CH_2\text{-}^{(a)}CH{=}O$ (et d'autres aldéhydes) est plus nettement complexe. Si on néglige le faible couplage du proton aldéhydique (a) avec les protons (b), à côté du singulet du proton (a) (9,8 ppm), il ne reste plus que la structure du spectre classique du groupe éthyle formé du triplet des protons (c) (1,1 ppm) et du quadruplet des protons (b) (2,5 ppm).

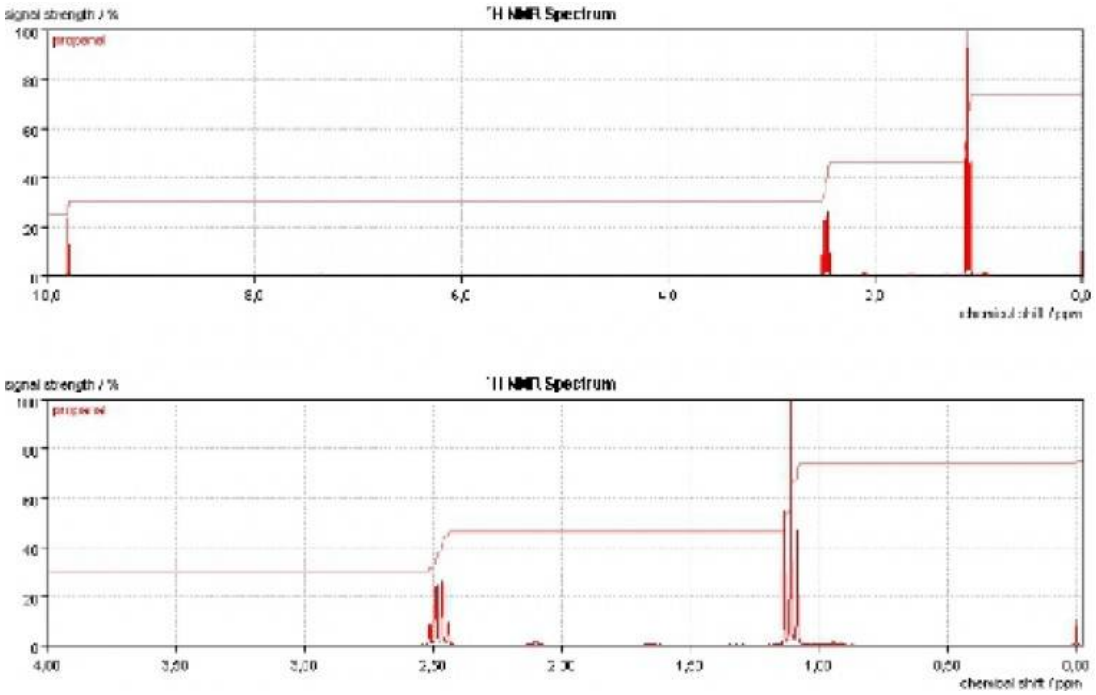


Figure 3 - Spectre RMN du propanal avec agrandissement.

Ces deux agrandissements sont effectués avec le même niveau de zoom de sorte qu'on peut observer que les écarts entre les composantes du triplet se retrouvent à l'identique entre les composantes les plus proches du quadruplet dédoublé. Cela signifie que cette décomposition est due au même couplage faible entre $^{(a)}H$ et $^{(b)}H$.

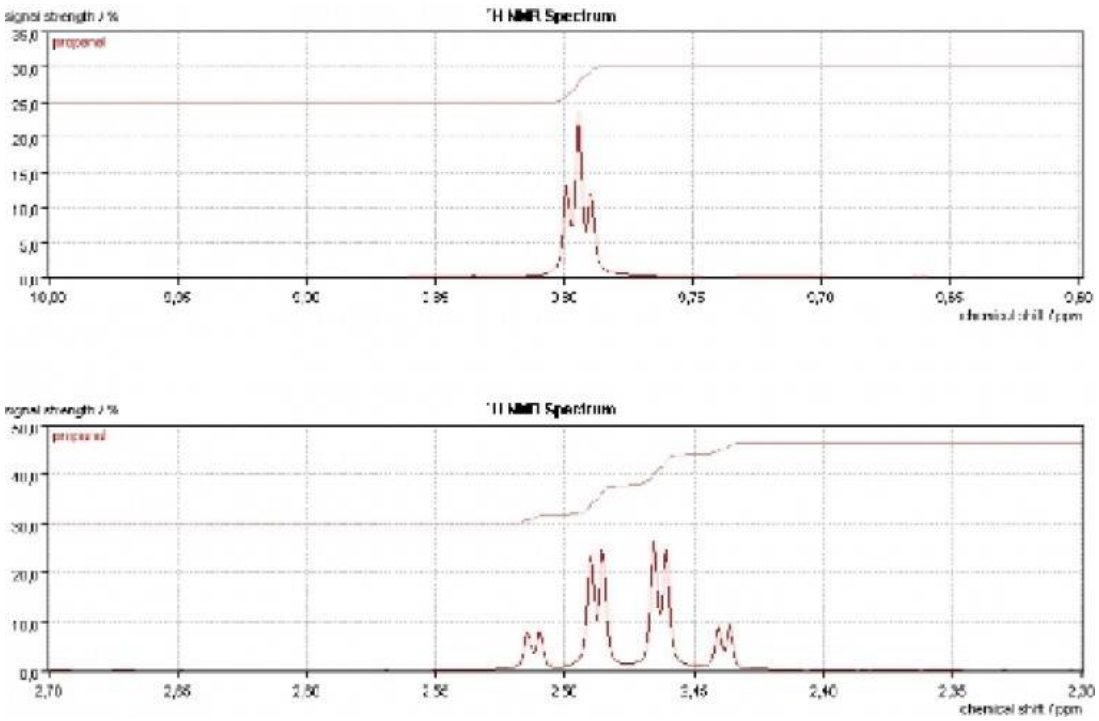


Figure 4 - Agrandissements du spectre RMN du propanal.

3.3. Les protons des chaînes alkyles

Lorsqu'une chaîne comporte au moins trois atomes de carbone tous porteurs d'atomes d'hydrogène non équivalents les spectres peuvent être un peu complexes.

C'est le cas, par exemple du 1-bromopropane CH_3-CH_2-CH_2-Br. Cette molécule présente trois groupes de protons équivalents. Les deux H du groupe -CH_2-Br sont les plus déblindés à cause de l'effet fortement attracteur de l'atome de brome : ils ont le plus fort déplacement chimique. Le signal est un triplet à cause de la présence d'un autre groupe CH_2 au voisinage. Le groupe CH_3 a le plus faible déplacement chimique ; son signal est aussi un triplet.

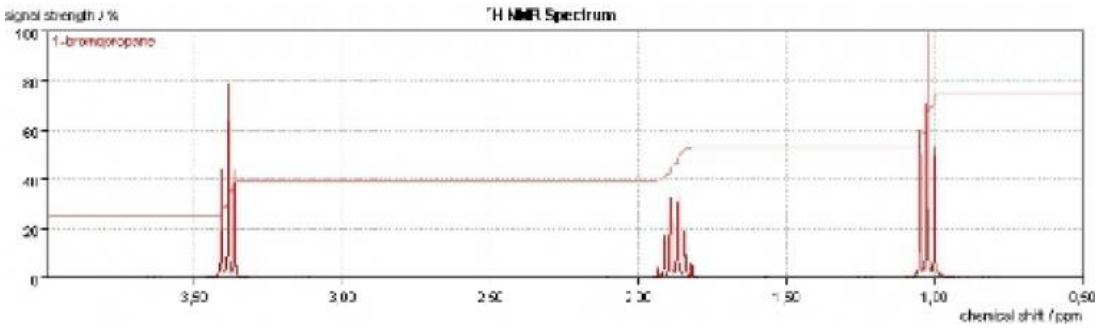


Figure 5 - Spectre RMN du 1-bromopropane.

Le massif central du spectre est évidemment dû aux deux H du groupe CH 2 intermédiaire. Ils sont couplés aux cinq atomes H voisins. La question est de savoir si on peut considérer que les couplages sont les mêmes avec les 3 H du groupe méthyle et avec les 2 H du groupe -CH2-Br.

En pratique, il est tout à fait légitime de faire cette approximation pour cette molécule car les constantes de couplages entre protons vicinaux (^3J) d'une chaîne alkyle sont souvent très proches et de l'ordre de 7 Hz, de sorte que le massif central apparaît bien comme un sextuplet. C'est le choix qui semble raisonnable en terminale.

Ce n'est qu'à très haute résolution qu'on peut éventuellement observer la manifestation des deux couplages séparément. Dans ce cas, le massif apparaît comme un quadruplet détriplé, conformément à ce que donne l'application de la règle n+1 successivement à gauche et à droite.

Remarque : si la règle dit que lorsqu'un proton est couplé à n protons magnétiquement équivalents, le signal est un multiplet présentant n+1 pics, sa démonstration ne prend en compte que le fait que la constante de couplage a la même valeur entre tous les protons couplés. Cela justifie l'approximation faite plus haut.

3.4. Les protons portés par des atomes de carbone doublement liés

Ce cas est en effet complexe car les trois couplages des protons en position cis ou en position trans ou portés par le même carbone sont tous très différents. Cela apparaît clairement sur le spectre du styrène C_6H_5-CH=CH_2. (figure 6)

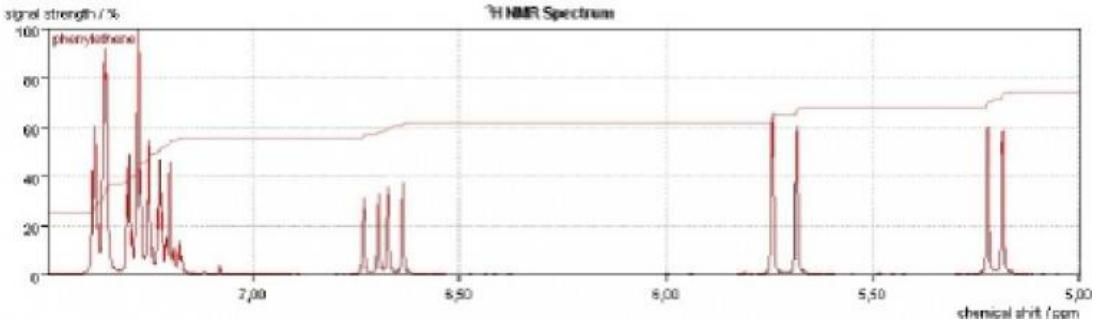


Figure 6 - Spectre RMN du phényléthène (ou styrène).

Les deux H du groupe terminal $=CH_2$ ne sont pas magnétiquement équivalents et sont couplés entre eux avec une faible constante de couplage non observable ici. En revanche, ils sont fortement couplés mais différemment au proton du groupe -CH= ($J_{trans}>J_{cis}$).

Ils donnent donc chacun un doublet à 5,2 et 5,7 ppm. Le proton central donne quant à lui un doublet dédoublé vers 6,6-6,7 ppm.

Ce cas délicat nous semble trop difficile pour la terminale et nous conseillons aux enseignants d'éviter ce type de spectre.

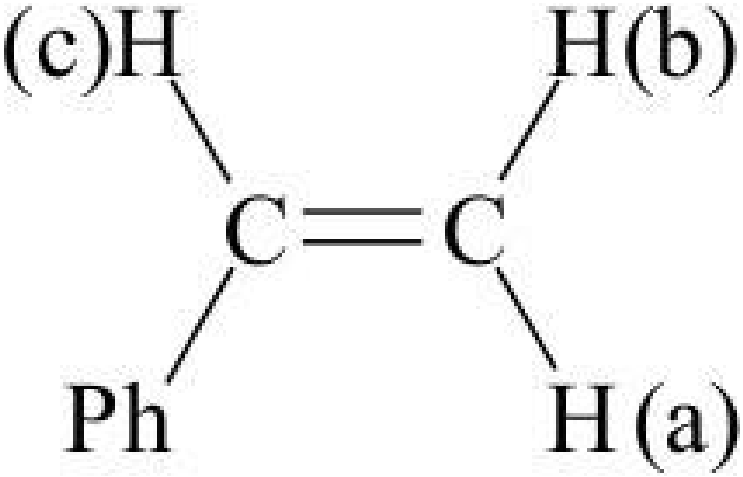


Figure 7 - Structure du styrène

Auteur(s)/Autrice(s) : CultureSciences-Chimie – Licence : Domaine public

Remarque :

Les protons $H^{(a)}$ et $H^{(c)}$ en trans sont plus fortement couplés (J_{trans} = 12 à 18 Hz) que les protons $H^{(b)}$ et $H^{(c)}$ en cis (J_{cis} = 6 à 12 Hz). Les composantes du doublet dû au proton (a) sont donc plus éloignées que celles du doublet du proton (b). Cela permet d'identifier les deux doublets : $H^{(a)}$ à 5,7 ppm et $H^{(b)}$ à 5,2 ppm.

3.5. Les protons portés par des cycles benzéniques

La RMN permet d'établir avec certitude que les positions des deux substituants portés par le cycle dans les molécules d'aspirine et de paracétamol sont respectivement en position ortho et para. Sans aucune connaissance particulière sur les aromatiques (hors programme en TS) il est possible d'analyser les spectres à basse résolution qui révèlent ces informations structurales.

3.5.1. L'aspirine

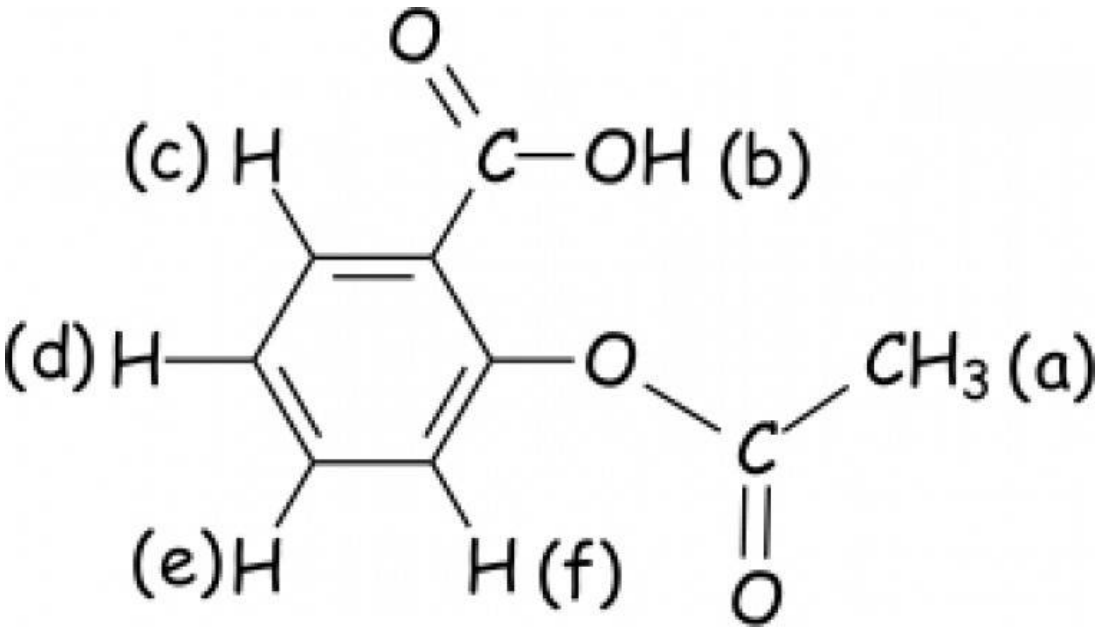


Figure 8 - Structure de l'aspirine

Auteur(s)/Autrice(s) : CultureSciences-Chimie – Licence : Domaine public

Le spectre complet présente trois groupes de pics (figure 7)

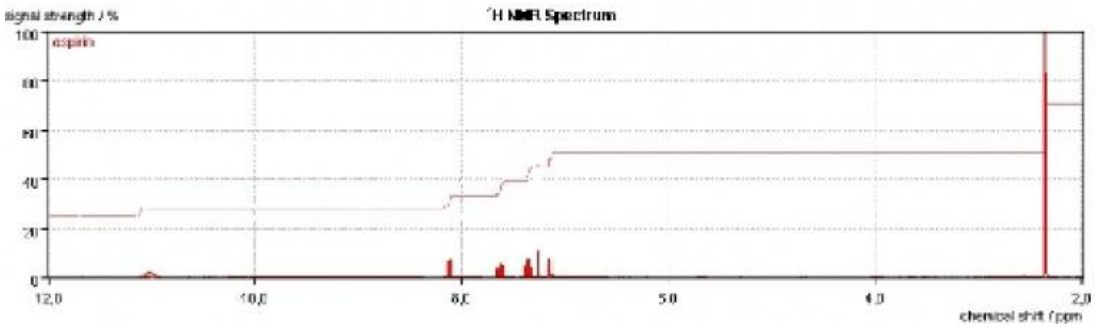


Figure 9 - *Spectre RMN de l'aspirine.*

Les protons du groupe méthyle sortent à 2,4 ppm (singulet), ceux du groupe phényle vers 7 ppm et le proton acide vers 11 ppm.

L'agrandissement du massif des protons du cycle révèle deux doublets et deux triplets :

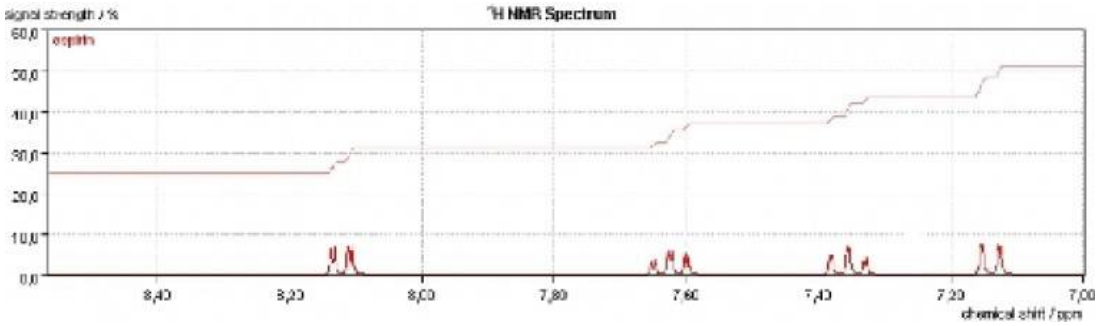


Figure 10 - Agrandissement du spectre RMN de l'aspirine

En ne tenant compte que du couplage ortho entre les protons du cycle, et en supposant que toutes les constantes de couplage sont égales, on peut prévoir la multiplicité de chaque pic (tableau 3) :

Multiplicité des massifs du spectre de l'aspirine

	multiplicité
(c)	Doublet
(d)	Triplet
(e)	Triplet
(f)	Doublet

On peut aussi attribuer les différents multiplets, sachant que :

- le déplacement chimique des H du benzène vaut 7,3 ppm ;
- le groupe -COOH est attracteur et déblinde les protons ;
- le groupe –O-CO-CH3 est faiblement donneur ;
- les effets s'exercent sur les sites ortho et plus faiblement sur le site para du substituant.

Identification des pics du spectre de l'aspirine.

	proton	**explication :**
8.1 - 8.2	**(c)**	**(c) est en ortho du groupe –COOH** ? déblindage fort
7.6 – 7.7	**(e)**	**(e) est en para du groupe –COOH** ? déblindage faible
7.3 – 7.4	**(d)**	**(d) est en para du groupe –$OCOCH_3$** ? effet non significatif
7.1 – 7.2	**(f)**	**(f) est en ortho du groupe –$OCOCH_3$** ? blindage faible

On voit donc que le spectre RMN apporte une preuve expérimentale que les deux substituants sont en position ortho sur le cycle. Une étude complémentaire utilisant les constantes de couplages au sein du cycle et le fait que $J_{ortho} > J_{meta} > J_{para}$ permettrait de confirmer cette attribution.

Le paracétamol

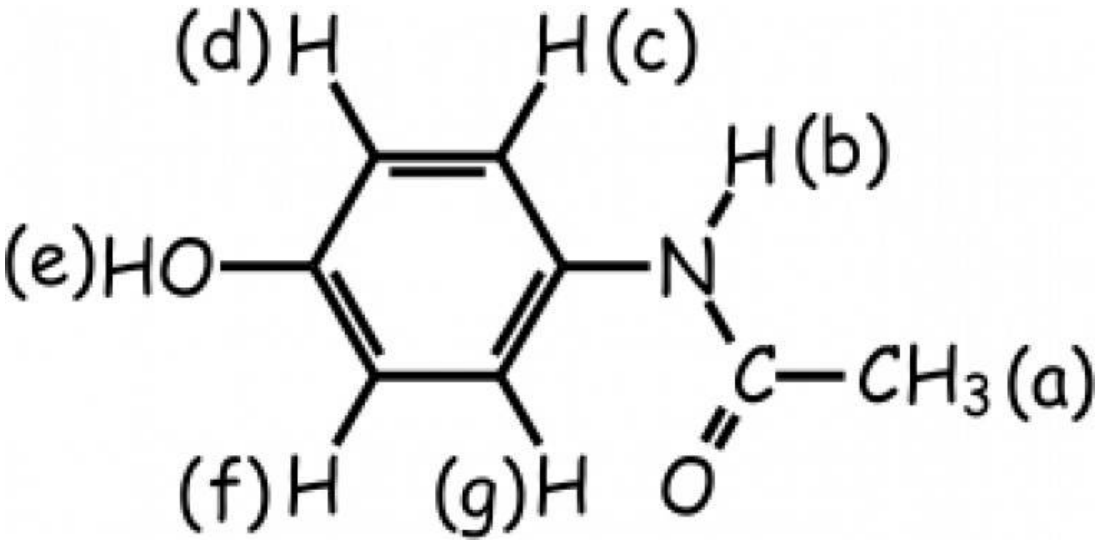


Figure 11 - Structure du paracétamol

Auteur(s)/Autrice(s) : CultureSciences-Chimie – Licence : Domaine public

Le spectre complet présente un pic à 2 ppm pour le groupe méthyle, un massif entre 6,5 et 7,5 ppm pour les quatre protons du cycle et les protons labiles des groupes NH et OH entre 9 et 10 ppm :

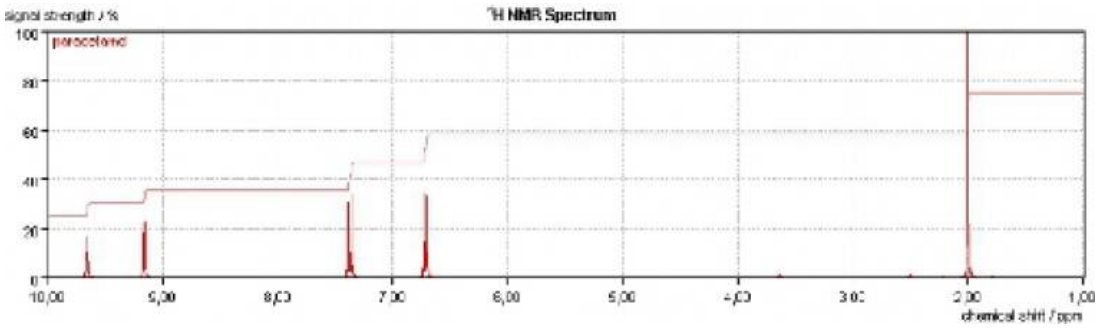


Figure 12 - Spectre RMN du paracétamol.

Les attributions de H(b) et H(e) sont difficiles et ne peuvent être faites qu'après une étude plus approfondie ; cela donne : δ (b) = 9,66 ppm et δ(e) = 9,14 ppm.

L'agrandissement du massif des protons du cycle révèle deux doublets qui traduisent la symétrie de la molécule et sont caractéristiques d'une disubstitution en para du cycle aromatique: δ(c) = δ(g) et δ(d) = δ(f)

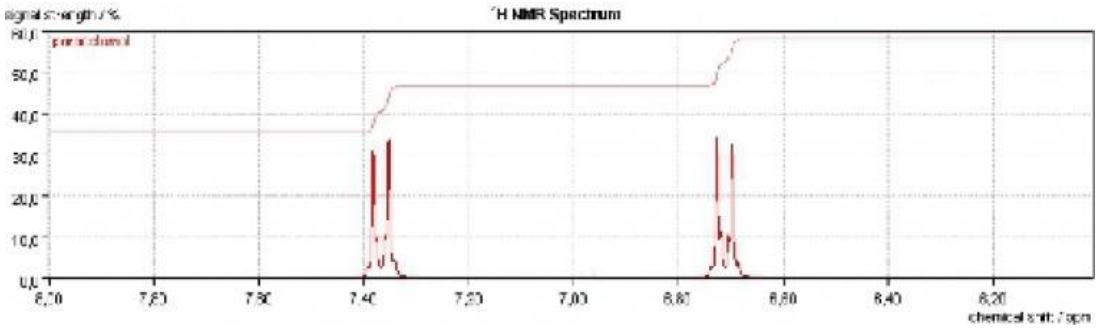


Figure 13 - Agrandissement du spectre RMN du paracétamol.

Les couplages responsables des doublets à 6,7 et 7,4 ppm sont ceux de (c) avec (d) et de (f) avec (g). Sur cet exemple à nouveau, la RMN apporte une preuve expérimentale de la disposition des deux substituants sur le cycle.

4. Ressources en Ligne

Tous les spectres sont pris sur le site de spectraschool (http://www.le.ac.uk/spectraschool/), qui est un des sites fournissant aux enseignants des spectres les plus exploitables. Sur ce site, le spectre de l'aspirine présente par erreur un pic du proton acide à 7,26 ppm ; nous l'avons corrigé et replacé à ≈11 ppm dans le spectre présenté.

Et sur la RMN sur CultureSciences-Chimie :

[1] Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

[2] Histoire de la RMN : autour de ses premiers acteurs... et après

[3] Les origines de l'IRM : la résonance magnétique nucléaire

[4] Principes et Applications de la Résonance Magnétique Nucléaire

[5] La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) appliquée à l'analyse de faux médicaments et compléments alimentaires

CRÉDITS

AUTEUR(S)/AUTRICE(S)

Véronique Gilard

Véronique Gilard est professeur à l'Université Paul Sabatier à Toulouse. Ses activités de recherche sont axées sur des applications de la RMN à l'interface chimie santé et ses activités d'enseignement sur les spectroscopies et méthodes d'analyse.

André Gilles

Professeur de chimie

MISE EN LIGNE

Nicolas Lévy

Professeur agrégé de chimie, responsable du Centre de Préparation à l'Agrégation externe de Chimie (École Normale Supérieure de Paris - Sorbonne Université - Université Paris-Saclay), responsable éditorial de CultureSciences-Chimie de 2008 à 2014.

LICENCE DU TEXTE DE L'ARTICLE



Creative Commons - Attribution - Pas d'utilisation commerciale - Pas de modifications