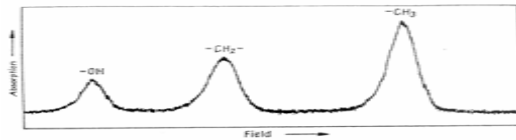
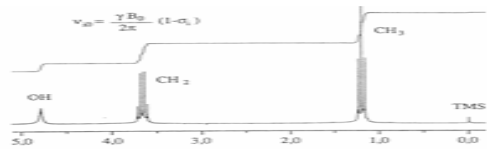


## Le déplacement chimique



Basse résolution : le déplacement chimique



Haute résolution : déplacement chimique et couplages scalaires

1

C2/LSPUE3

## Le déplacement chimique

- Si chaque noyau (isotope) possède sa propre fréquence de résonance à une valeur donnée de l'induction magnétique  $B_0$ , pourquoi la RMN est elle si utile ??
- Chaque noyau possède un environnement chimique propre (et donc électronique) et il existe ainsi de petites variations du champ magnétique ressenties par le noyau. Le noyau ne ressent plus le champ  $B_0$  mais un champ effectif :

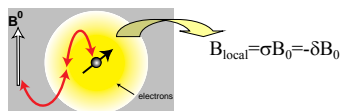
$$B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{local}} \quad \text{ou} \quad B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma)$$

- $\sigma$  est la constante d'écran du noyau. Elle dépend de l'environnement du noyau :
  - atomes et liaisons chimiques voisins
  - proximité de cycles aromatiques
  - etc..

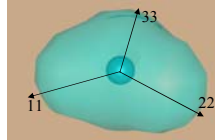
2

C2/LSPUE3

## Le tenseur de déplacement chimique



Au niveau d'un noyau



$$\begin{bmatrix} \sigma_{XX} & \sigma_{XY} & \sigma_{XZ} \\ \sigma_{YX} & \sigma_{YY} & \sigma_{YZ} \\ \sigma_{ZX} & \sigma_{ZY} & \sigma_{ZZ} \end{bmatrix}$$

Repère laboratoire

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Repère moléculaire

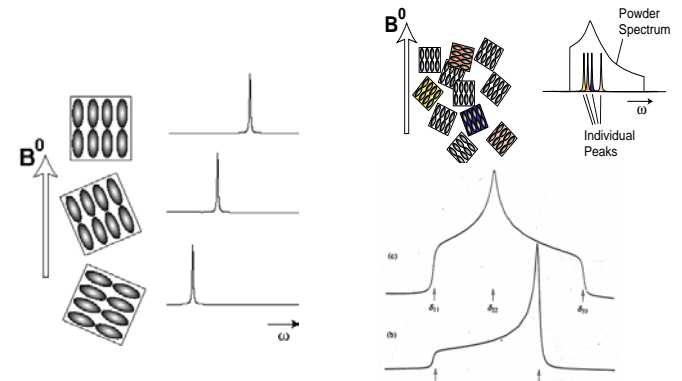
$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

Trace du tenseur

3

C2/LSPUE3

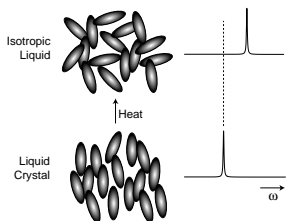
## Effet sur le spectre pour un échantillon solide



4

C2/LSPUE3

## En milieu anisotrope (cristal liquide)

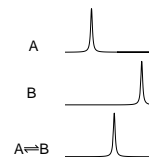
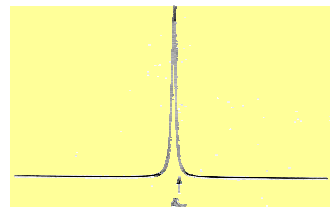


Application : étude des transitions de phases

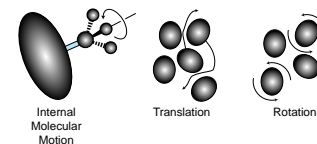
5

C2/LSPUE3

## Spectre en phase liquide



Equilibre chimique  
(réaction ou conformation)



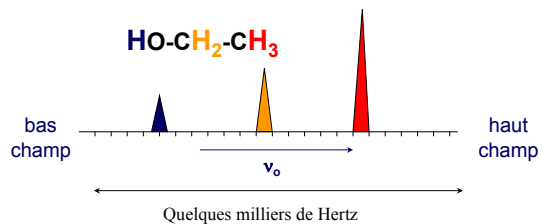
Le déplacement chimique est moyenné  
par le mouvement moléculaire :  
on observe uniquement la trace du  
tenseur :  $\sigma_{iso}$

6

C2/LSPUE3

## Echelle de déplacement chimique (1)

- Nous pourrions utiliser l'échelle de fréquence mais :
  - $B_{local}$  est très petit devant  $B_0$  (étalement faible)
    - centaines ou milliers de Hz devant des MHz
  - l'échelle en Hertz est dépendante de  $B_0$



7

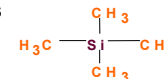
C2/LSPUE3

## Echelle de déplacement chimique (2) : le ppm

- On utilise une échelle relative dont l'origine est le signal d'un composé de référence

$$\delta = 10^6 \frac{\nu - \nu_{réf}}{\nu_{réf}} = 10^6 \frac{\sigma_{réf} - \sigma}{1 - \sigma_{réf}} = 10^6 (\sigma_{réf} - \sigma)$$

- $\delta$  est en partie par millions (ppm), indépendant de  $B_0$
- On utilise le **Tetramethyl silane (TMS)** comme référence en  $^1H$  et  $^{13}C$  car :
  - il est soluble dans les solvants organiques
  - inerte chimiquement
  - 12 protons et 4 carbones équivalents

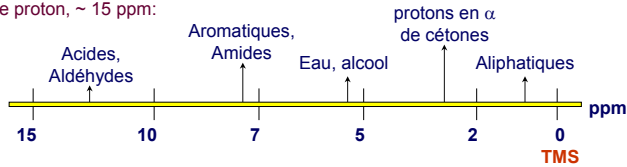


8

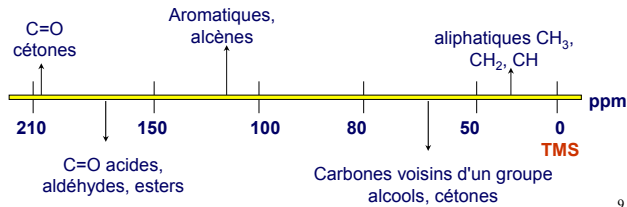
C2/LSPUE3

## Différentes échelles pour différents noyaux

- le proton, ~ 15 ppm:



- le carbone, ~ 220 ppm:



9

C21LSPUE3

## Origine du déplacement chimique

- la constante d'écran dépend de la densité électronique autour du noyau:

$$\sigma = \sigma^{\text{dia}} + \sigma^{\text{para}} + \sigma'$$

- le terme  $\sigma^{\text{dia}}$  est la contribution diamagnétique (<0) qui provient des électrons entourant directement le noyau (champ local opposé à  $B_0$  et électrons  $s$  des atomes).
- $\sigma^{\text{para}}$  est le terme paramagnétique (>0) qui provient des électrons  $p$  et des liaisons (champ local de même sens que  $B_0$ )
- le terme  $\sigma'$ , provient des groupes chimiques voisins. Il peut être positif ou négatif selon le groupe chimique et son orientation.
- Pour le proton nous pourrions négliger l'effet paramagnétique

10

C21LSPUE3

## Contribution inductive à $\sigma^{\text{dia}}$

- pour un atome  $^1\text{H}$  isolé de symétrie sphérique ( $1s$ )  $\sigma^{\text{dia}} = 17.8$  ppm

H ( $1s$ )

- si le proton est engagé dans une liaison avec un carbone son nuage électronique sera déformé à cause de l'électronégativité (EN) du carbone:

H ( $1s$ ) C ( $sp^3$ )

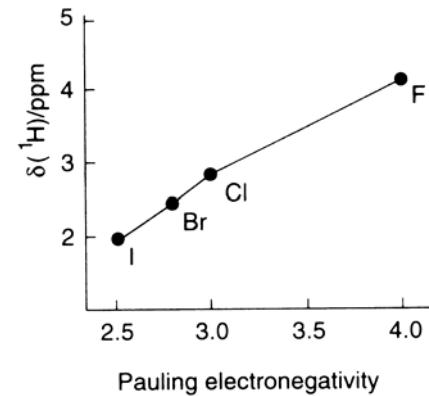
- ceci a pour effet de diminuer la densité électronique autour de H, il se déblindé ( $\sigma$  diminue), le champ local va diminuer et son déplacement chimique va augmenter.
- Si nous considérons la série HX (X halogène) nous en déduisons :

$$\sigma(\text{HF}) < \sigma(\text{HCl}) < \sigma(\text{HBr}) < \sigma(\text{HI})$$

11

C21LSPUE3

## Déplacement chimique et Electronégativité



12

C21LSPUE3

## Effets Inductifs (suite)

• l'effet inductif ne se limite pas à l'atome directement lié au H, il est propagé par les liaisons (orbitales moléculaires).

• Si nous sommes en présence d'un carbone lié à un élément plus électronégatif que lui, l'effet se fera également ressentir sur les protons liés à ce carbone :

	H-CH <sub>3</sub>	H-CH <sub>2</sub> I	H-CH <sub>2</sub> Br	H-CH <sub>2</sub> Cl	H-CH <sub>2</sub> F
EN	2.1	2.5	2.8	3.0	4.0
δ(ppm)	0.23	1.98	2.45	2.84	4.13

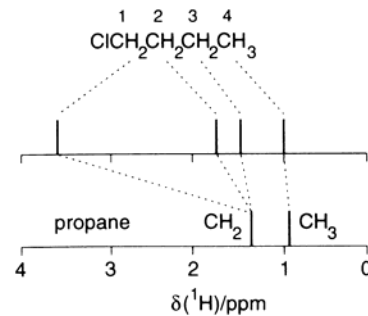
Les groupes inducteurs ne se limitent pas aux halogènes : -NO<sub>2</sub>, -OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, etc.

Les effets peuvent être ressentis à plusieurs liaisons de distance.

13

C21LSPUE3

## Déplacement chimique et Electronégativité



14

C21LSPUE3

## Effets inductifs (suite)

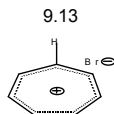
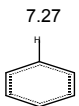
• On observe des effets similaires si on allonge une chaîne carbonée

0.23  
H-CH<sub>3</sub>

0.80  
H-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

0.91  
H-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>

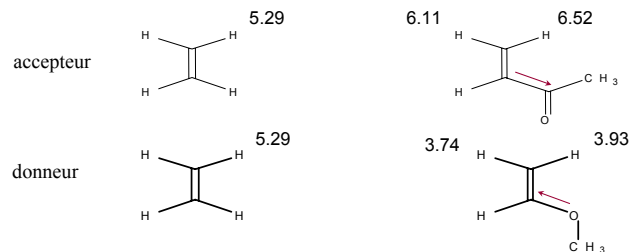
• un autre facteur affectant la densité électronique autour du proton est la charge partielle portée par le carbone



15

C21LSPUE3

## Effets Mésoèmes (groupe donneur ou accepteur)

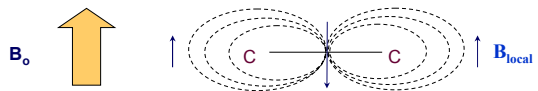


16

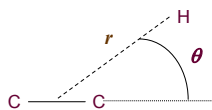
C21LSPUE3

## Anisotropie magnétique des liaisons

- Toute liaison chimique est anisotrope dans l'espace.
- Si nous plaçons une liaison dans un champ magnétique elle créera autour d'elle un champ local qui sera lui aussi anisotrope.
- Si nous considérons une liaison simple C-C, la direction des champs locaux autour de la liaison sera :



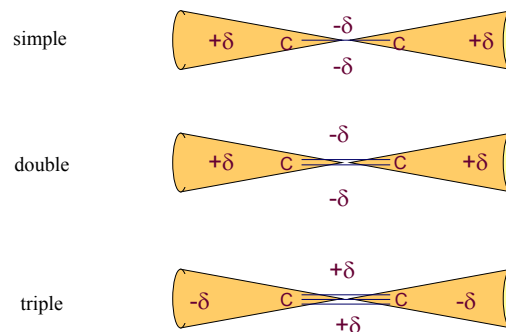
$$\sigma \approx \frac{\Delta(\chi)}{r^3} (1 - 3 \cos^2(\theta))$$



17

C2/LSPUE3

## Anisotropie magnétique des liaisons (suite)

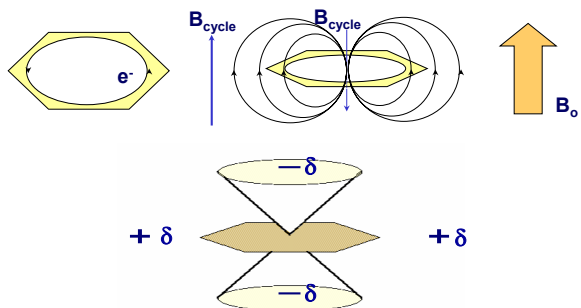


18

C2/LSPUE3

## Effet des courants de cycles

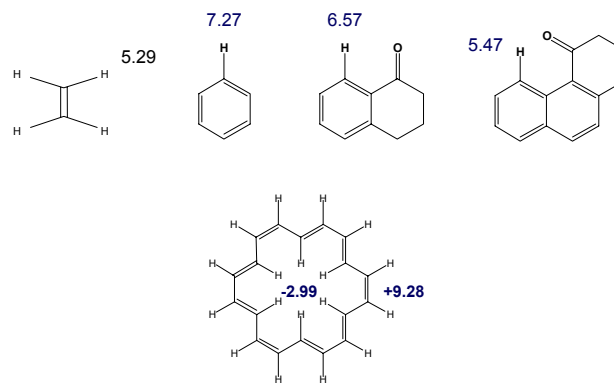
- Les électrons de systèmes conjugués créent également des champs locaux



19

C2/LSPUE3

## Exemples



20

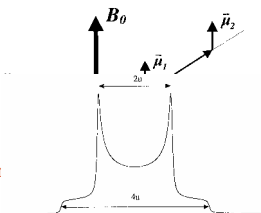
C2/LSPUE3

## Le couplage dipolaire : interaction directe entre spin



- Couplage dipôle magnétique – dipôle magnétique
- Inter ou Intramoléculaire

$$E_d = \frac{\vec{\mu}_1 \vec{\mu}_2}{r^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^5} = \frac{\mu^2}{r^3} (3 \cos^2 \theta - 1)$$



En solide : observation d'un doublet caractérisé éliminé par rotation à « l'angle magique ».

mais  $\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = 0$ , donc, aucun éclatement dipolaire en phase liquide  
Néanmoins, l'interaction dipolaire peut être mesurée en phase liquide par l'intermédiaire de la relaxation de spin : c'est l'Effet Overhauser Nucléaire (nOe en anglais) (mais  $1/r^6$ )

21

C21LSPUE3

## Interaction dipolaire en liquide : l'effet Overhauser nucléaire

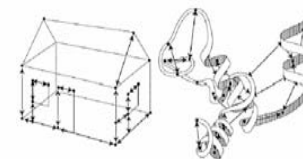
La réorientation rapide des molécules implique que :

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = 0$$

Néanmoins, l'interaction dipolaire peut être mesurée en phase liquide par l'intermédiaire de la relaxation de spin : c'est l'Effet Overhauser Nucléaire (nOe en anglais) (mais  $1/r^6$ )

### The Nobel Prize in Chemistry 2002

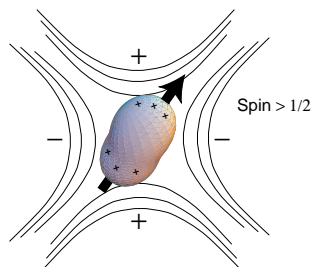
The Nobel Prize in Chemistry for 2002 is being shared between scientists in two important fields: mass spectrometry (MS) and nuclear magnetic resonance (NMR). The Laureates, **John B. Fenn** and **Koichi Tanaka** (for MS) and **Kurt Wüthrich** (for NMR), have contributed in different ways to the further development of these methods to embrace biological macromolecules. This has meant a revolutionary breakthrough, making chemical biology into the "big science" of our time. Chemists can now rapidly and reliably identify what proteins a sample contains. They can also produce three-dimensional images of protein molecules in solution. Hence scientists can both "see" the proteins and understand how they function in the cells.



22

C21LSPUE3

## Le couplage quadripolaire (spin > 1/2)



- Effet d'autant plus important que l'atome possède plus d'électrons
- Agit sur la relaxation du noyau et élargit fortement les raies
- Les isotopes quadripolaires ne donnent pas de raies fines (sauf dans un environnement symétrique)
- Pas ou peu d'effet visible sur les spectres des autres isotopes (sauf dans un environnement symétrique)
  - pas de couplage indirecte (J) visible
- Spectres fins pour le  $^2\text{H}$  et les isotopes du Bore.

23

C21LSPUE3

### Sites web

<http://www.chem.uni-potsdam.de/1hbuch/english/index.html>  
exos généraux (déplacement, couplage, intensité) + spectres  $^1\text{H}$   
(choix entre plusieurs formules) – anglais

<http://www.nd.edu/~smithgrp/structure/workbook.html>  
spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  + IR, masse - pas de solution – anglais

<http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/>  
spectres  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , COSY + IR – anglais

<http://chip0.chem.uic.edu/web1/ocol/spec/NMR.htm>  
spectres  $^1\text{H}$  ou  $^{13}\text{C}$  – anglais

24

C21LSPUE3