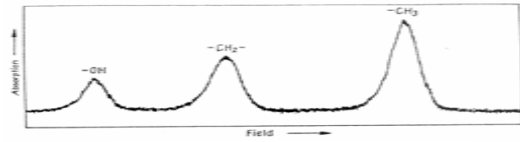
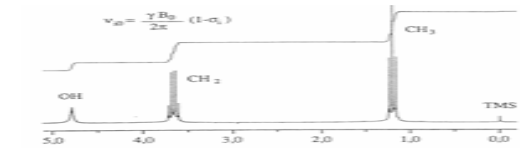


Le déplacement chimique



Basse résolution : le déplacement chimique



Haute résolution : déplacement chimique et couplages scalaires

C2/MAAP

1

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 :

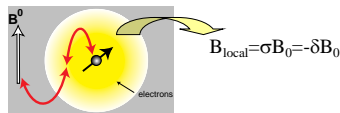
$$B_{\text{eff}} = B_0 - B_{\text{local}} \quad \text{ou} \quad B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma)$$

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

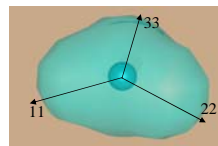
C2/MAAP

2

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

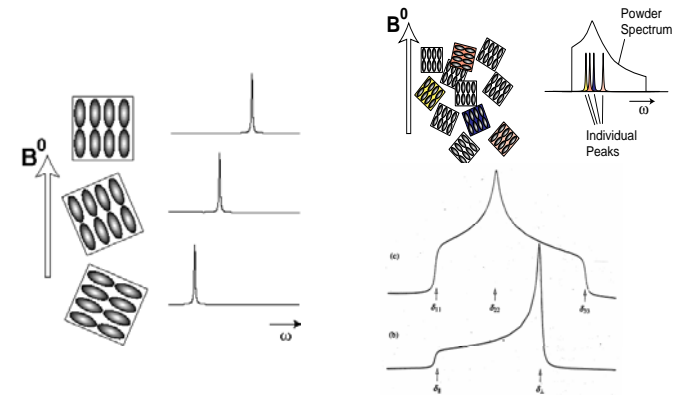
$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

Trace du tenseur

C2/MAAP

3

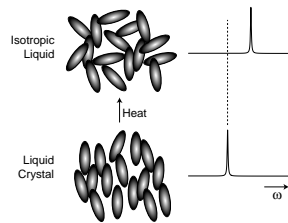
Effet sur le spectre pour un échantillon solide



C2/MAAP

4

En milieu anisotrope (cristal liquide)

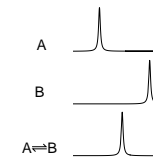
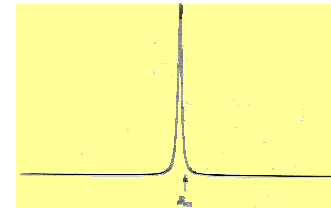


Application : étude des transitions de phases

C2/MAAP

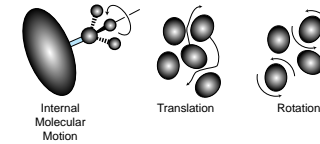
5

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 : σ_{iso}

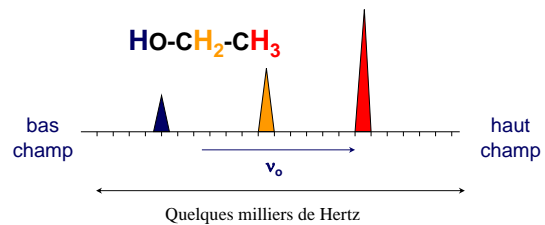


C2/MAAP

6

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



C2/MAAP

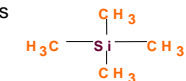
7

Echelle de déplacement chimique (2) : le ppm

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

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

- δ 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

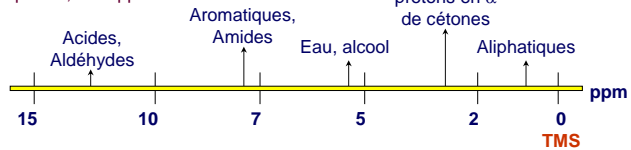


C2/MAAP

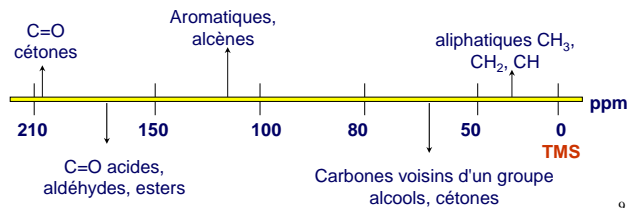
8

Différentes échelles pour différents noyaux

- le proton, ~ 15 ppm:



- le carbone, ~ 220 ppm:



C2/MAAP

9

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 σ^{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).
- σ^{para} est le terme paramagnétique (>0) qui provient des électrons p et des liaisons (champ local de même sens que B_0)
- le terme σ' , 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

C2/MAAP

10

Contribution inductive à σ^{dia}

- pour un atome ^1H 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)

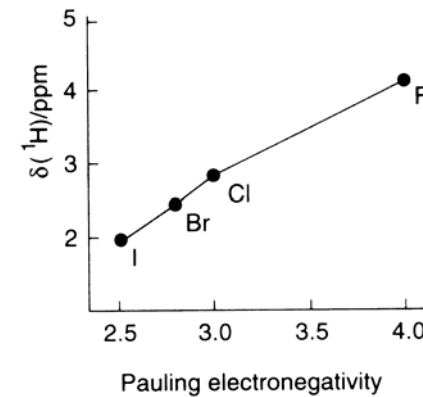
- ceci a pour effet de diminuer la densité électronique autour de H, il se déblindé (σ diminue), le champ local va diminuer et son déplacement chimique va augmenter.
- Si nous considérons la série HX (X halogène) nous en déduisons :

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

C2/MAAP

11

Déplacement chimique et Electronégativité



C2/MAAP

12

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

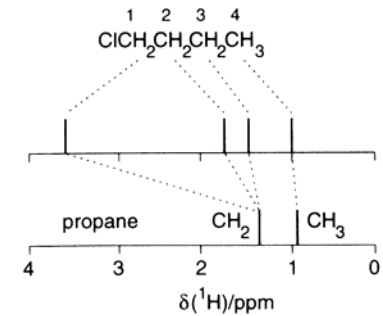
Les groupes inducteurs ne se limitent pas aux halogènes : -NO₂, -OH, -SH, -NH₂, etc.

Les effets peuvent être ressentis à plusieurs liaisons de distance.

C2/MAAP

13

Déplacement chimique et Electronégativité

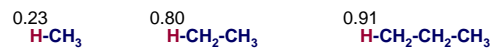


C2/MAAP

14

Effets inductifs (suite)

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



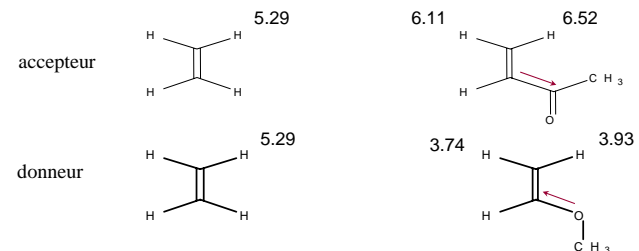
- un autre facteur affectant la densité électronique autour du proton est la charge partielle portée par le carbone



C2/MAAP

15

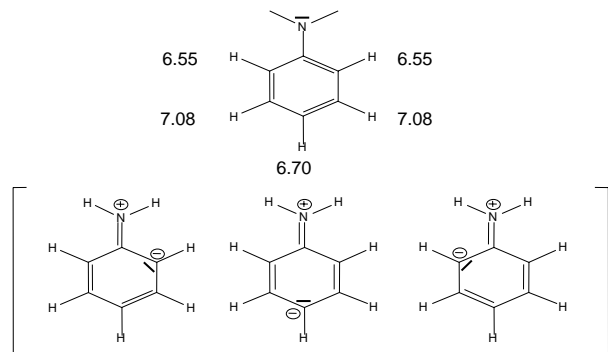
Effets Mésoères (1) (groupe donneur ou accepteur)



C2/MAAP

16

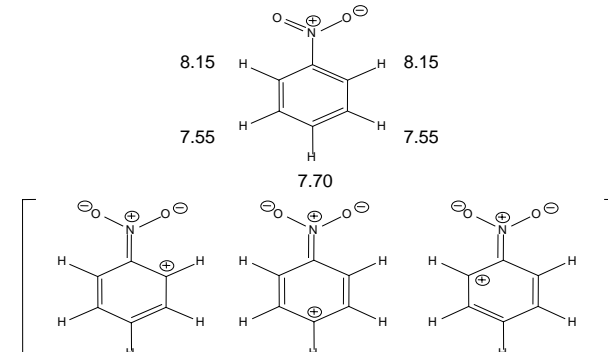
Effets Mésomères (2) (groupe donneur)



C2/MAAP

17

Effets Mésomères (2) (groupe accepteur)

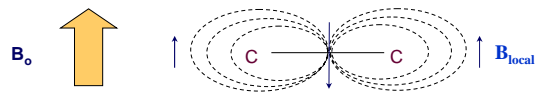


C2/MAAP

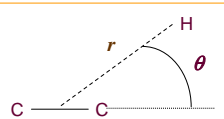
18

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 :



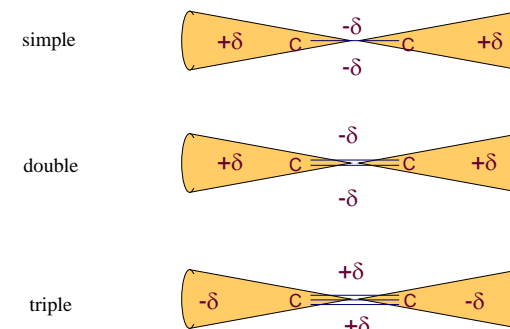
$$\sigma \approx \frac{\Delta(\chi)}{r^3} (1 - 3 \cos^2(\theta))$$



C2/MAAP

19

Anisotropie magnétique des liaisons (suite)

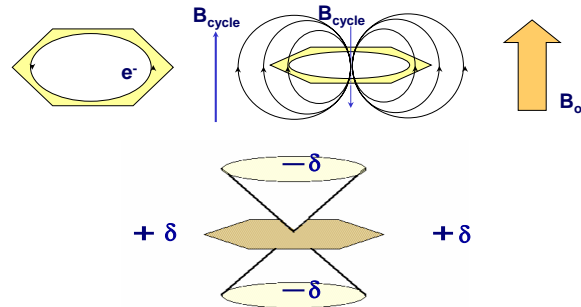


C2/MAAP

20

Effet des courants de cycles

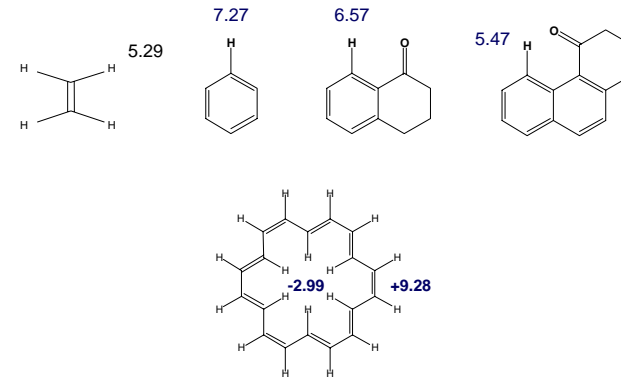
- Les électrons de systèmes conjugués créent également des champs locaux



C2/MAAP

21

Exemples



C2/MAAP

22

Le couplage dipolaire : interaction directe entre spin

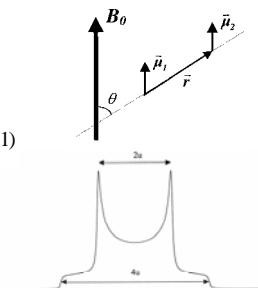
- Couplage dipôle magnétique – dipôle magnétique
- Inter ou Intramoléculaire



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

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 $1/r^6$)



C2/MAAP

23

Interaction dipolaire en liquide : l'effet Overhauser nucléaire

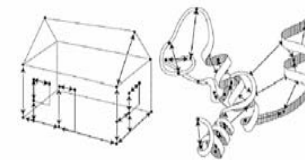
La réorientation rapide des molécules implique que :

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

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

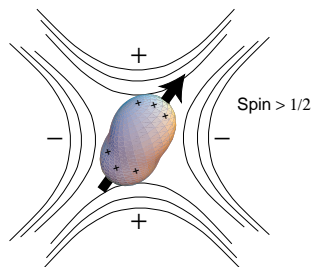
The Nobel Prize in Chemistry for 2002 is being shared between scientists in two important fields: mass spectrometry (MS) and nuclear magnetic resonance (NMR). The Laureates, **John B. Fenn** and **Koichi Tanaka** (for MS) and **Kurt Wüthrich** (for NMR), have contributed in different ways to the further 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.



C2/MAAP

24

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 ^2H et les isotopes du Bore.

C2/MAAP

25

Site Internet

Diapositives, Polys de Cours et d'Exercices, Corrigés

<http://www.rmnm.uhp-nancy.fr/Mutzenhardt/index.html>

Livres (Bibliothèque Sciences)

Analyse chimique – Méthodes et techniques instrumentales modernes
F.Rouessac, A.Rouessac

Identification spectrométrique de composés organiques
Silverstein, Basler, Morill

La RMN – Concepts et méthodes (chapitre 1)
D.Canet

C2/MAAP

26

Sites web

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

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

<http://www.chem.ucla.edu/~webspectra/>
spectres 1H, 13C, COSY + IR – anglais

<http://chipo.chem.uic.edu/web1/ocol/spec/NMR.htm>
spectres 1H ou 13C – anglais

C2/MAAP

27