

Déplacements chimiques

Déplacement chimique

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

où:

B_{local} est le champ magnétique ressenti par le noyau observé,

B_0 est le champ magnétique principal et

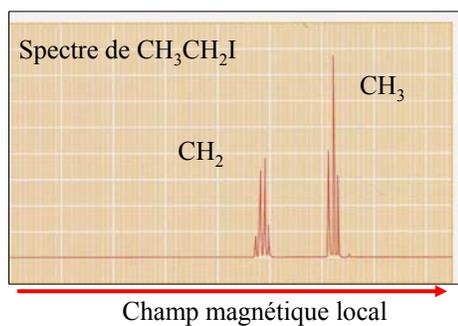
σ est la constante de blindage.

Constante de blindage

La valeur de la constante de blindage σ dépend de la densité électronique autour du noyau.

σ est influencée par la présence de groupes fonctionnels vicinaux, exemple: double liaison, groupe aromatique, etc

Note: σ est une propriété moléculaire. Elle ne dépend pas de l'intensité du champ magnétique appliqué.



Fréquence d'un noyau

La fréquence d'un noyau A, ν_A est:

$$\nu_A = \frac{\gamma (1 - \sigma_A) B_0}{2\pi}$$

où:

γ est le rapport gyromagnétique du noyau,

σ_A est la constante de blindage au noyau A et

B_0 est le champ magnétique principal.

Déplacement chimique

Le déplacement chimique d'un noyau A, δ_A (en ppm) est défini par rapport à une référence:

$$\delta_A = \frac{\nu_A - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} \times 10^6$$

Hz

MHz

où:

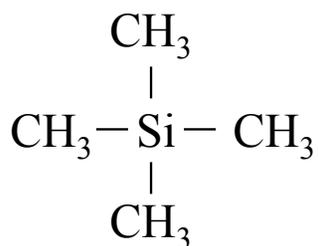
ν_A (en Hz) est la fréquence du noyau A et

$\nu_{\text{réf}}$ (en Hz) est la fréquence de la référence.

Référence δ pour ^1H et ^{13}C

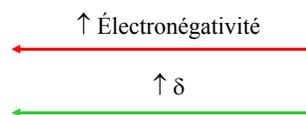
Tétraméthylsilane ou TMS

à $\delta = 0$ ppm:



δ ¹H vs électronégativité

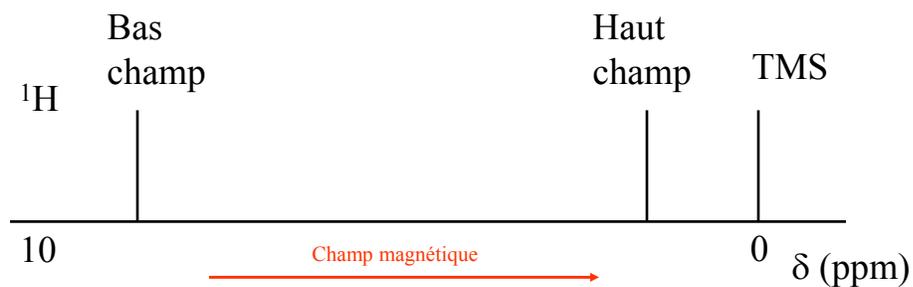
	CH ₃ -F	CH ₃ Cl	CH ₃ -Br	CH ₃ I	CH ₄	(CH ₃) ₄ Si
Élément voisin	F	Cl	Br	I	H	Si
Électronégativité	4,0	3,1	2,8	2,5	2,1	1,8
Déplacement chimique (ppm)	4,26	3,05	2,68	2,16	0,23	0



Bas champ vs haut champ

Si δ_A a une valeur élevée \Rightarrow bas champ

Si δ_A a une valeur faible \Rightarrow



Basse fréquence vs haute fréquence

Si δ_A a une valeur élevée \Rightarrow haute fréquence

Si δ_A a une valeur faible \Rightarrow basse fréquence



Noyau blindé vs noyau déblindé

Si δ_A a une valeur élevée \Rightarrow noyau déblindé

Si δ_A a une valeur faible \Rightarrow noyau blindé

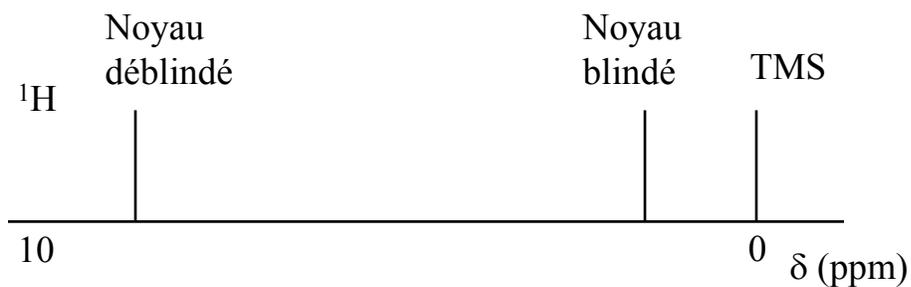
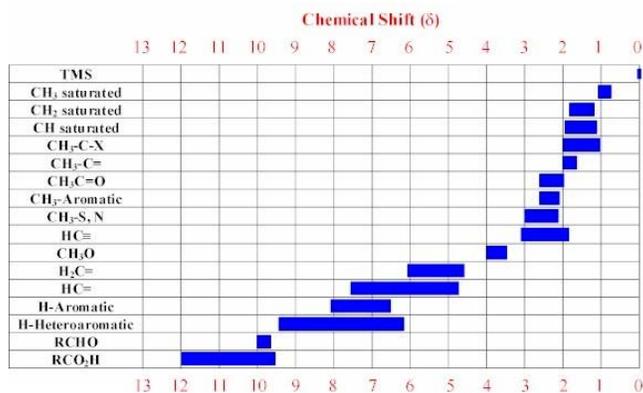
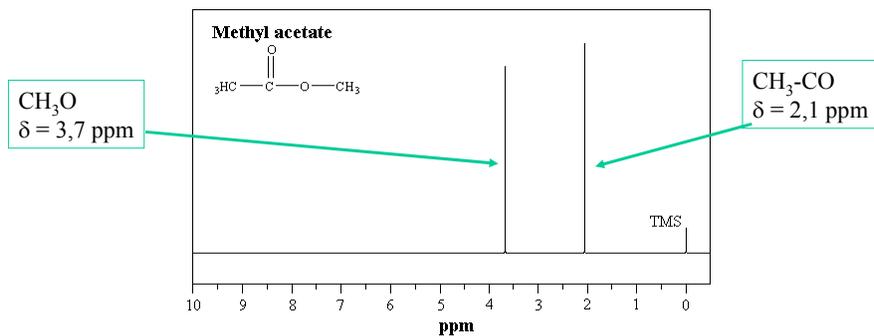


Tableau d'attribution pour ^1H



Exemple de spectre ^1H



Voir cours de chimie organique.

δ ^1H vs champ magnétique

Exemple: Les protons de CH_3NO_2 donnent un signal à 259,8 Hz par rapport au TMS (référence) avec un spectromètre de 60 MHz.

Quel est le déplacement chimique de ce signal?

À quelle fréquence observerait-on ce signal dans un spectromètre de 500 MHz?

$$\delta = \frac{\nu_{\text{échantillon}} - \nu_{\text{référence}}}{\nu_{\text{référence}}} \times 10^6 \quad \delta(\text{CH}_3) = \frac{259,8 \times 10^{-6} \text{ MHz}}{60 \text{ MHz}} \times 10^6 = 4,33 \text{ ppm}$$

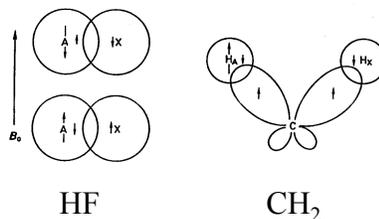
Avec un spectromètre de 500 MHz: $\Delta \nu(\text{CH}_3) = 259,8 \text{ Hz} \times \frac{500}{60} = 2165 \text{ Hz}$

ν et $\Delta \nu$ varient avec le champ magnétique B_0 → Meilleure résolution à B_0 élevé
 δ ne varie pas avec le champ magnétique B_0

Constantes de couplage

Constantes de couplage J

Couplage spin-spin
ou
Couplage scalaire
ou
Couplage hyperfin



Interaction spin-spin par
l'intermédiaire des électrons de
liaison

Constantes de couplage J

L'interaction spin-spin passe par les liens chimiques et est donc véhiculée par les électrons (contact de Fermi):

$$J_{AB} \propto \gamma_A \gamma_B |\Psi(0)|^2$$

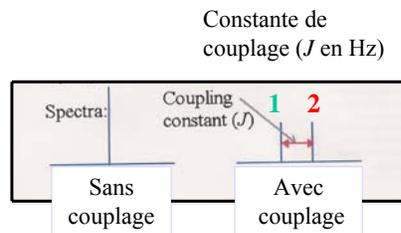
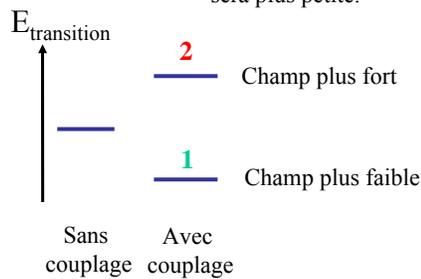
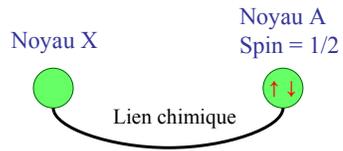
où: J_{AB} = constante de couplage entre les noyaux A et B
 γ_A et γ_B = rapports gyromagnétiques des noyaux A et B
 $|\Psi(0)|^2$ = densité électronique au noyau

⇒ Les constantes de couplage ne dépendent pas du champ magnétique B_0

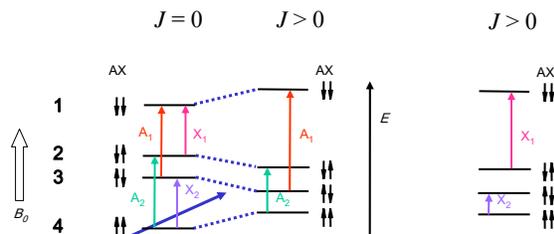
Constantes de couplage J

Si $m_i(H_A) = +1/2$ H_X perçoit un champ plus fort donc l'énergie de la transition sera plus grande.

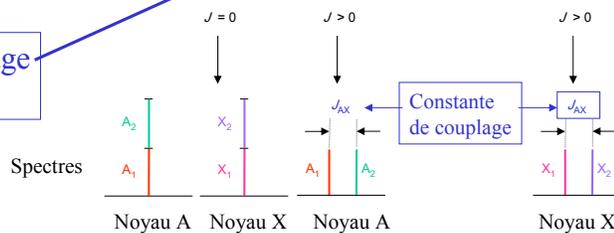
Si $m_i(H_A) = -1/2$ H_X perçoit un champ moins fort donc l'énergie de la transition sera plus petite.



Constantes de couplage J



Effet du couplage
 $\Delta E = \pm \frac{1}{4} hJ$



Symboles pour J

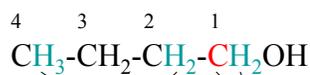
Nombre de liens
entre les noyaux

$n J$

J_{AB}

Identification
des noyaux

Exemple:



4J ou J_{24} ou J_{HH}
ou ${}^4J_{\text{HH}}$

J_{CH} ou 1J ou ${}^1J_{\text{CH}}$

Multiplicité de J

La multiplicité M d'un noyau couplé est:

$$M = \prod_{i=1}^N (2n_i I_i + 1)$$

où: N = nombre de groupes de noyaux équivalents
couplés au noyau observé

n = nombre de noyaux équivalents dans un groupe

I = spin du noyau couplé

Multiplicité de J

L'intensité relative des pics dans un multiplet pour un noyau couplé à un groupe de n noyaux ($I = 1/2$, protons) équivalents:

$$1 : \frac{n}{1} : \frac{n(n-1)}{2 \cdot 1} : \frac{n(n-1)(n-2)}{3 \cdot 2 \cdot 1} \dots$$

Si $n = 1 \Rightarrow 1 \quad 1$

Si $n = 2 \Rightarrow 1 \quad 2 \quad 1$

Si $n = 3 \Rightarrow 1 \quad 3 \quad 3 \quad 1$

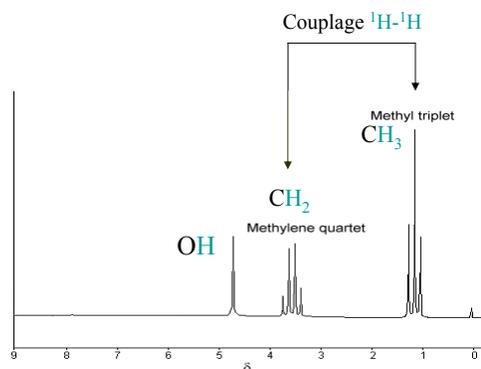
Couplage homonucléaire

Couplage entre deux noyaux du même type (ex.: ^1H - ^1H ; ^{13}C - ^{13}C)



Spectre ^1H

Permet de connecter des groupements liés et rapprochés dans une molécule
Maximum = 4-5 liens

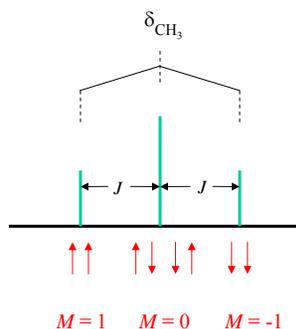


Multiplicité de J



Triplet avec intensité 1:2:1

Les protons de CH_2 et les protons de CH_3 sont équivalents

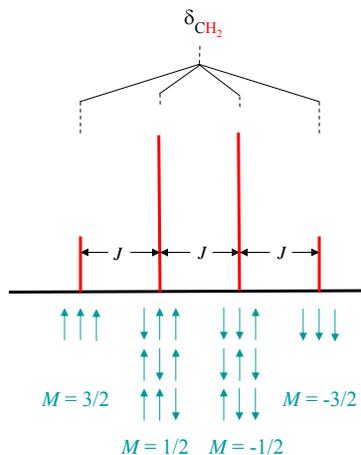


Multiplicité de J



Quadruplet avec intensité 1:3:3:1

Règle du $n + 1$ en RMN du ^1H
où n est le nombre de protons voisins



Multiplicité de J

Pour le groupe CH_3 :

$$M = \prod_{i=1}^N (2nI + 1)$$

où: N = nombre de groupes de noyaux équivalents couplés au noyau observé = 1 (le CH_2)

n = nombre de noyaux équivalents dans le groupe couplé = 2

I = spin du noyau couplé = $1/2$

Donc:
$$M = \prod_{i=1}^1 (2 \times 2 \times 1/2 + 1) = 3 \text{ pics}$$

Multiplicité de J simplifiée

Règle du $n + 1$ où n est le nombre de protons voisins:

Pour le groupe CH_2 : 3 protons voisins $\Rightarrow n + 1 = 4$

Donc quadruplet

Pour le groupe CH_3 : 2 protons voisins $\Rightarrow n + 1 = 3$

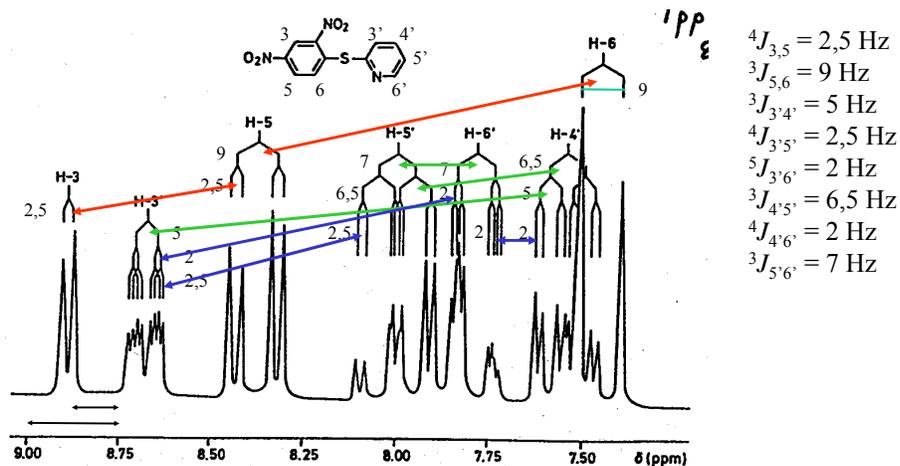
Donc triplet

Multiplicité de J

L'intensité relative des pics dans un multiplet suit le triangle de Pascal ($I = 1/2$, proton):

1	singlet
1 1	doublet
1 2 1	triplet
1 3 3 1	quadruplet
1 4 6 4 1	quintuplet
1 5 10 10 5 1	sextuplet
1 6 15 20 15 6 1	septuplet \Leftrightarrow multiplet

Exemple J_{HH}



Multiplicité de J

Pour le H5' :

$$M = \prod_{i=1}^N (2n_i I + 1)$$

où: N = nombre de groupes de noyaux équivalents couplés au noyau observé = 3 (H3', H4', H6')
 n = nombre de noyaux équivalents dans les groupes couplés = 1, 1, 1
 I = spin des noyaux couplés = 1/2

Multiplicité de J

Pour le H5' :

$$M = \prod_{i=1}^3 (2n_i I + 1)$$

$$\begin{array}{ccc} \text{H3'} & \text{H4'} & \text{H6'} \\ \hline M = (2 \times 1 \times \frac{1}{2} + 1) & (2 \times 1 \times \frac{1}{2} + 1) & (2 \times 1 \times \frac{1}{2} + 1) \\ & = 2 \times 2 \times 2 & \\ & = 8 \text{ pics} & \end{array}$$

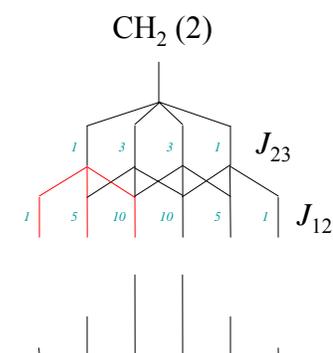
Multiplicité pour J égales

Exemple: $\overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\text{X}$

Dans le spectre du ^1H , si $J_{12} = J_{23}$,

Alors $M = n + 1 = 5 + 1 = 6$ pics

En théorie: quadruplet de triplets
 $4 \times 3 = 12$ pics



Équivalence magnétique

Les déplacements chimiques δ et les constantes de couplage J sont les mêmes pour des noyaux différents dans un même groupe.

Ex. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$

- Les trois protons du CH_3 sont équivalents
- Les deux protons du CH_2 sont équivalents
- Un seul signal pour les protons équivalents

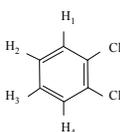
Les protons sur un même carbone sont habituellement équivalents dans des chaînes flexibles mais pas dans des molécules rigides (cycles).

Équivalence chimique

Les déplacements chimiques δ sont les mêmes mais les constantes de couplage J sont différentes pour des noyaux différents.

Ex. dichlorobenzène

- $\delta_1 = \delta_4 \neq \delta_2 = \delta_3$
- $J_{12} \neq J_{13}$
- $J_{24} \neq J_{34}$



Produit un spectre complexe.

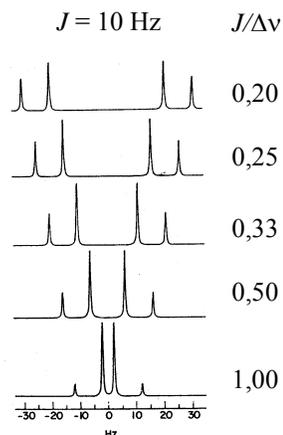
Couplage fort (homonucléaire)

Le couplage est fort quand

$$\frac{J}{\Delta\nu} > 0,1$$

où: $\Delta\nu$ = différence de déplacement chimique entre les noyaux couplés (en Hz)
 J = leur constante de couplage

- Spectre de deuxième ordre
- J non mesurable directement dans le spectre



Systèmes de spins ^1H - ^1H

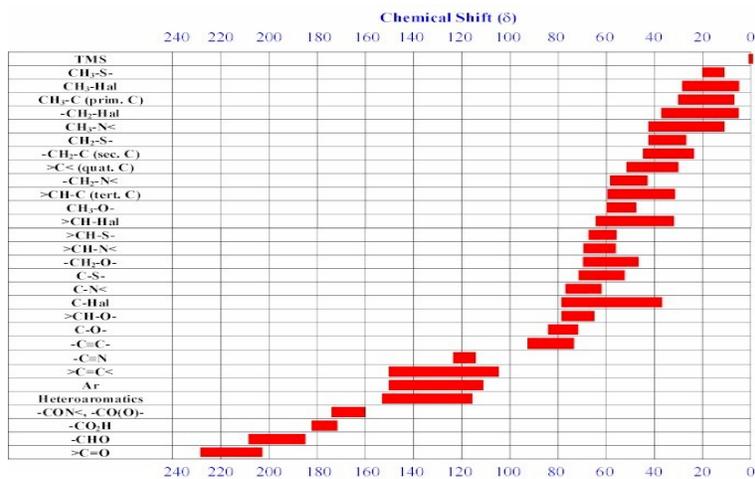
Un système de spins est un ensemble de protons couplés:

- AX - proton A couplé faiblement avec proton X
 - AB - proton A couplé fortement avec proton B
 - ABX - proton A couplé fortement avec proton B
- proton B couplé faiblement avec proton X
 - AMX - proton A couplé faiblement avec proton M
- proton M couplé faiblement avec proton X
 - AX_2 - proton A couplé faiblement avec deux protons équivalents X
 - $\text{AA}'\text{X}$ - proton A équivalent chimiquement au proton A' et couplés faiblement avec proton X
- etc...

Systèmes de spins ^1H - ^1H

Structure	Système de spins	Couplage faible		
		Structural unit	Spin system	Partial spectrum
$-\text{CH}^{\text{X}}-\text{CH}_2^{\text{A}}-$	A_2X	$-\text{CH}^{\text{X}}-\text{CH}_2^{\text{A}}-$	A_2X	
$-\text{CH}^{\text{X}}-\text{CH}_3^{\text{A}}$	A_3X	$-\text{CH}^{\text{X}}-\text{CH}_3^{\text{A}}$	A_3X	
$-\text{CH}_2^{\text{X}}-\text{CH}_3^{\text{A}}$	A_3X_2	$-\text{CH}_2^{\text{X}}-\text{CH}_3^{\text{A}}$	A_3X_2	
$-\text{CH}_2^{\text{X}}-\text{CH}_2^{\text{M}}-\text{CH}_3^{\text{A}}$	$\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_2$	$-\text{CH}_2^{\text{X}}-\text{CH}_2^{\text{M}}-\text{CH}_3^{\text{A}}$	$\text{A}_3\text{M}_2\text{X}_2$	
$-\text{CH}^{\text{X}}-(\text{CH}_3^{\text{A}})_2$	A_6X	$-\text{CH}^{\text{X}}-(\text{CH}_3^{\text{A}})_2$	A_6X	

Tables d'attribution pour ^{13}C



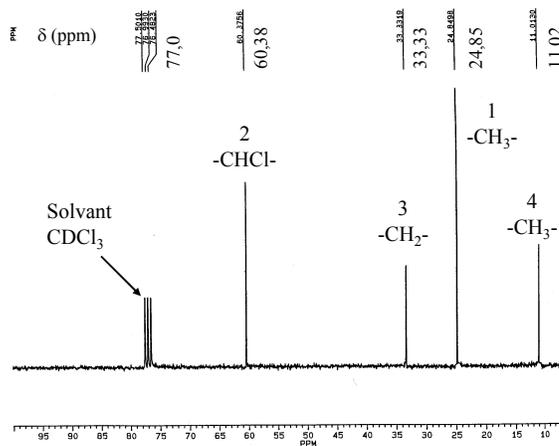
Exemple de spectre ^{13}C



2-chlorobutane

62,5 MHz

Découplage des
 carbones-13 par
 irradiation à la
 fréquence du ^1H

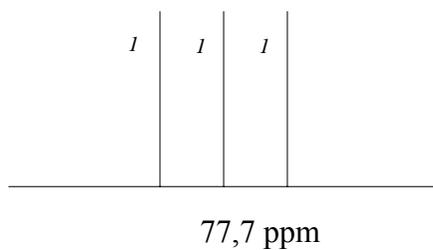


Couplage hétéronucléaire

Couplage entre deux noyaux de type différent (ex.: ^2H - ^{13}C)

CDCl_3

Spectre ^{13}C



Multiplicité de J

Pour le ^{13}C de CDCl_3 :

$$M = \prod_{i=1}^N (2n_i I_i + 1)$$

où: N = nombre de groupes de noyaux équivalents couplés au noyau observé = 1 (D ou ^2H)

n = nombre de noyaux équivalents dans le groupe couplé = 1

I = spin du noyau couplé = 1

Donc:

$$M = (2 \times 1 \times 1 + 1) = 3 \text{ pics}$$

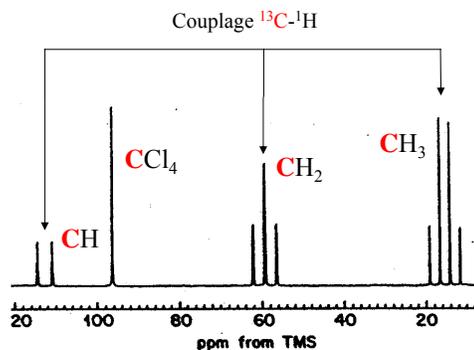
Couplage hétéronucléaire

Couplage entre deux noyaux de type différent (ex.: ^1H - ^{13}C)

$\text{HC}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
dans CCl_4 15%

Spectre ^{13}C

Pas de couplage ^{13}C - ^{13}C
parce que abondance
naturelle $^{13}\text{C} = 1,1\%$



Multiplicité de J

Pour le ^{13}C du CH_2 :

$$M = \prod_{i=1}^N (2n_i I_i + 1)$$

où: N = nombre de groupes de noyaux équivalents couplés au noyau observé = 1 (H_2)

n = nombre de noyaux équivalents dans les groupes couplés = 2

I = spin des noyaux couplés = $1/2$

Donc: $M = (2 \times 2 \times 1/2 + 1) = 3$ pics

Facteurs influençant J_{HH}

- Nombre de liens entre les noyaux couplés
- Type de liens entre les noyaux couplés
- Géométrie de la molécule
- Nature des substituants

Facteur géométrique affectant J_{HH}

Couplage vicinal ${}^3J_{HH}$
 - variation avec l'angle dièdre pour les liens simples

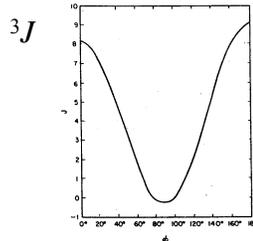
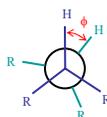
Relation de Karplus:

$${}^3J = 8,5 \cos^2\phi - 0,28 \text{ (Hz)}$$

$$\text{si } 0 \leq \phi \leq 90^\circ$$

$${}^3J = 9,5 \cos^2\phi - 0,28 \text{ (Hz)}$$

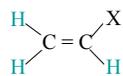
$$\text{si } 90^\circ \leq \phi \leq 180^\circ$$



Molécules rigides (cycles)

Angle dièdre

Valeurs de ${}^3J_{HH}$ – Effet des substituants



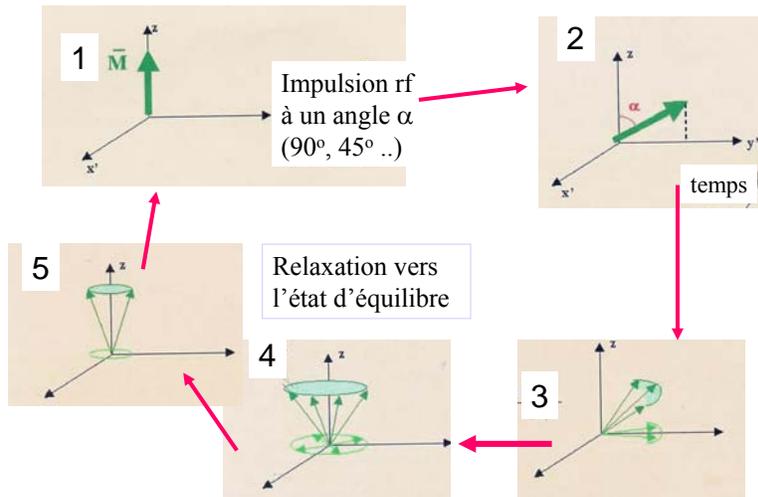
X	J_{cis}	J_{trans}	2J
H	11,6	19,1	2,5
Li	19,3	23,9	7,1
COOH	10,2	17,2	1,7
CN	11,75	17,92	0,91
C ₆ H ₅	11,48	18,59	1,08
CH ₃	10,02	16,81	2,08
OCH ₃	7,0	14,1	-2,0
Cl	1,3	14,6	-1,4
Br	7,1	15,2	-1,8
F	4,65	12,75	-3,2



X	J
Li	8,90
Si(C ₂ H ₅) ₃	8,0
H	~7,5
C ₆ H ₅	7,62
CN	7,60
I	7,45
Br	7,33
CH ₃	7,26
Cl	7,23
N(C ₂ H ₅) ₂	7,13
OC ₂ H ₅	6,97
O(C ₂ H ₅) ₂	4,7

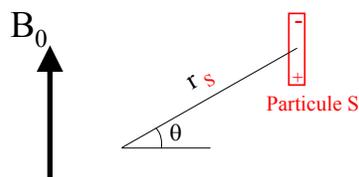
Temps de relaxation

Détection TF



Relaxation

Après une excitation par impulsion de radiofréquence, la magnétisation des noyaux revient à l'équilibre par relaxation i.e. en échangeant de l'énergie avec d'autres noyaux ou autres particules environnantes, c'est la **relaxation**.



Temps de relaxation

- Les temps de relaxation T_1 et T_2 sont des **constantes de temps** pour des processus de premier ordre.
- T_1 est le temps de relaxation spin-réseau (*spin-lattice*).
- T_2 est le temps de relaxation spin-spin.
- Les vitesses de relaxation R_1 et R_2 correspondent à l'inverse des temps de relaxation:

$$R_1 = \frac{1}{T_1}$$

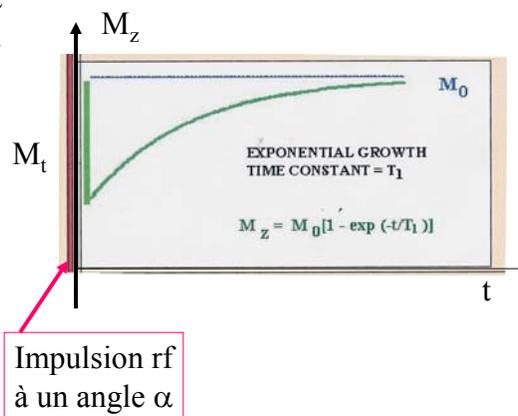
$$R_2 = \frac{1}{T_2}$$

Relaxation spin-réseau T_1

Par échange d'énergie avec le milieu (réseau), le noyau relaxe et la magnétisation revient à son état d'équilibre M_0 .

$$M_t = M_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right)$$

Relaxation complète après $5T_1$.



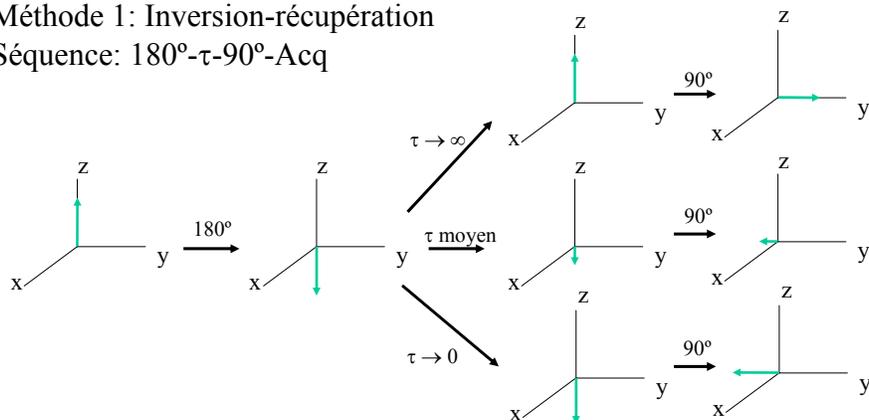
Détermination de T_1

Si on acquiert des spectres dans des conditions où les noyaux ne sont pas complètement relaxés i.e. que ces noyaux sont saturés, l'intensité du signal sera diminuée et le T_1 peut être calculé.

Des expériences plus complexes utilisant plusieurs impulsions peuvent être utilisées pour mesurer T_1 , par exemple l'expérience d'inversion-récupération.

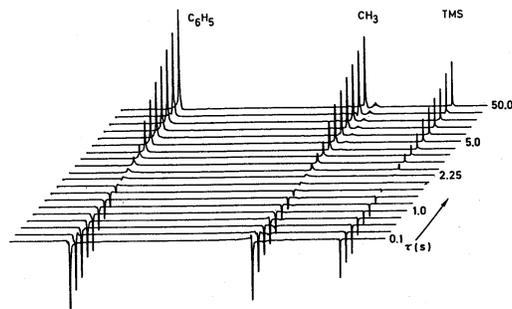
Mesure de T_1

Méthode 1: Inversion-récupération
Séquence: 180° - τ - 90° -Acq



Mesure de T_1

Méthode 1: Inversion-récupération
Séquence: 180° - τ - 90° -Acq

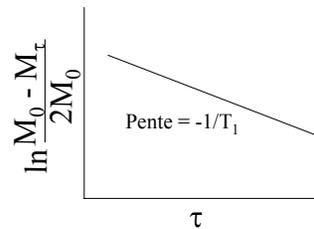


Mesure de T_1

Méthode 1: Inversion-récupération
Séquence: 180° - τ - 90° -Acq

$$M_\tau = M_0 (1 - 2e^{-\tau/T_1})$$

$$\ln \frac{M_0 - M_\tau}{M_0} = \ln 2 - \frac{\tau}{T_1}$$



$$\text{Quand signal nul } (M_\tau = 0) \Leftrightarrow T_1 = \frac{\tau_{\text{nul}}}{\ln 2} = \frac{\tau_{\text{nul}}}{0,693}$$

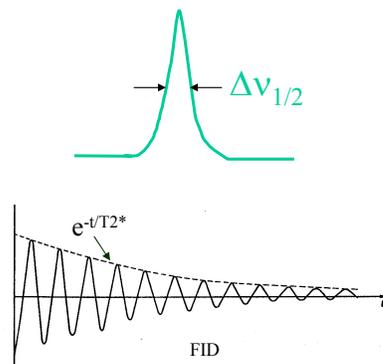
Relaxation spin-spin T_2

Par échange d'énergie avec d'autres noyaux de même nature, le noyau relaxe créant une diminution du signal et un élargissement des raies.

La largeur de raie à mi-hauteur $\Delta\nu_{1/2}$ est proportionnelle à T_2 .

$$\frac{1}{T_2} = \pi \Delta\nu_{1/2}$$

En général, $T_2 < T_1$.



Facteurs affectant T_1 et T_2

Le moment magnétique d'un noyau relaxe par interaction avec des noyaux proches (^1H , ^{13}C ...) de la même molécule ou de molécules différentes (solvant).

L'efficacité de la relaxation dépend de la fréquence des fluctuations de champ magnétique existant dans la même molécule ou dans les molécules voisines.

Donc, T_1 et T_2 dépendent de la taille des molécules, de leur structure, du solvant, de la température...

Les valeurs de T_1 peuvent fournir des informations sur la mobilité des molécules.

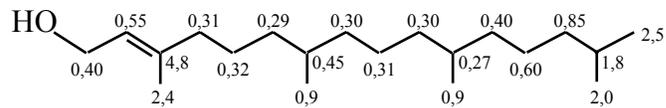
T₁ de ¹³C vs mobilité

$NT_1 \propto \text{Mobilité}$

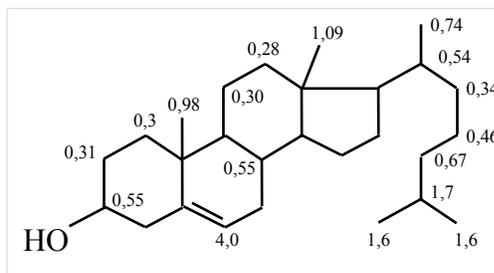
N = nombre de protons



(1,4 T; 30°C)



(1,4 T; 48°C; CDCl₃)



(2,1 T; 35°C; CDCl₃)

Temps de corrélation τ_c

- τ_c = temps moyen entre les collisions moléculaires pour un mouvement translationnel ou
- τ_c = temps moyen pour tourner de 1 radian pour un mouvement rotationnel.

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT}$$

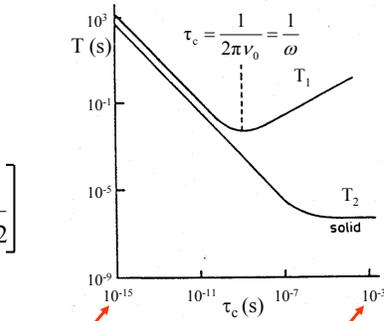
η = viscosité
a = rayon moléculaire
pour rotation

Temps de relaxation vs τ_c

$$\frac{1}{T_1} \propto b_{loc}^2 \left[\frac{C_1 \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right]$$

$$\frac{1}{T_2} \propto b_{loc}^2 \left[C_2 \tau_c + \frac{C_3 \tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \right]$$

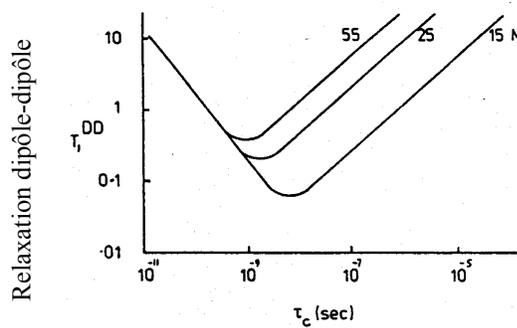
Fréquence du noyau



Mouvement moléculaire rapide

Mouvement moléculaire lent

Relaxation vs champ magnétique



$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Le temps de relaxation varie avec le champ magnétique.

Temps de corrélation

Intensité des signaux

Facteurs influençant I

- Quantité de produit
- Nombre de noyaux équivalents contribuant au signal (ex. CH_3)
- Temps de relaxation T1
- Type d'excitation

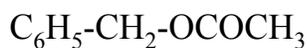
Types de I

- **Intensité relative**: rapport d'intensité entre le signal désiré et un standard observé simultanément
- **Intensité absolue**: intensité permettant de déterminer une concentration (mM) après correction pour les paramètres expérimentaux

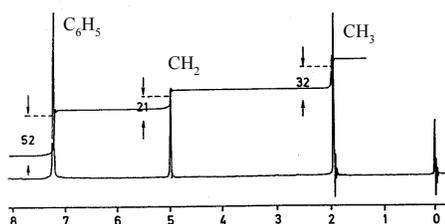
Intégration

Pour un produit pur, l'intensité des signaux (surface sous les pics) mesurée par **intégration** permet d'estimer le nombre de protons contribuant à chaque pic.

Acétate de benzyle



Intensités relatives

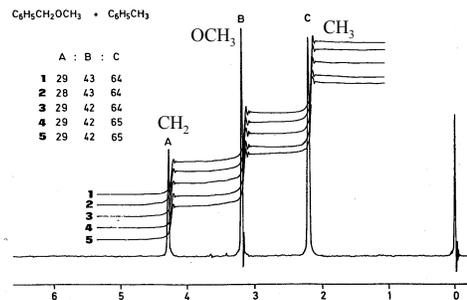


Intensité des signaux: mélange

Pour un mélange, l'intensité des signaux (surface sous le pic) mesurée par **intégration** permet d'estimer la proportion de chaque composant du mélange.

Mélange éther
méthylbenzylique :
toluène

$C_6H_5-CH_2(A)-OCH_3(B)$:
 $C_6H_5-CH_3(C)$



Exemple: isomères *cis:trans*

trans- et *cis*-4-*tert*-
butylcyclohexanol dans
acétone- d_6

trans:cis = 71:29

H-1 *trans*: 3,40 ppm, triplet (10,8 Hz aux
protons *anti* 2,2') de quadruplets (4,3 Hz aux
protons *syn* 2,2' et OH)
Après échange D_2O : triplet de triplets

H-1 *cis*: 3,92 ppm, sextuplet (3,0 Hz avec 4
protons synclines et OH)
Après échange D_2O : quintuplet

