

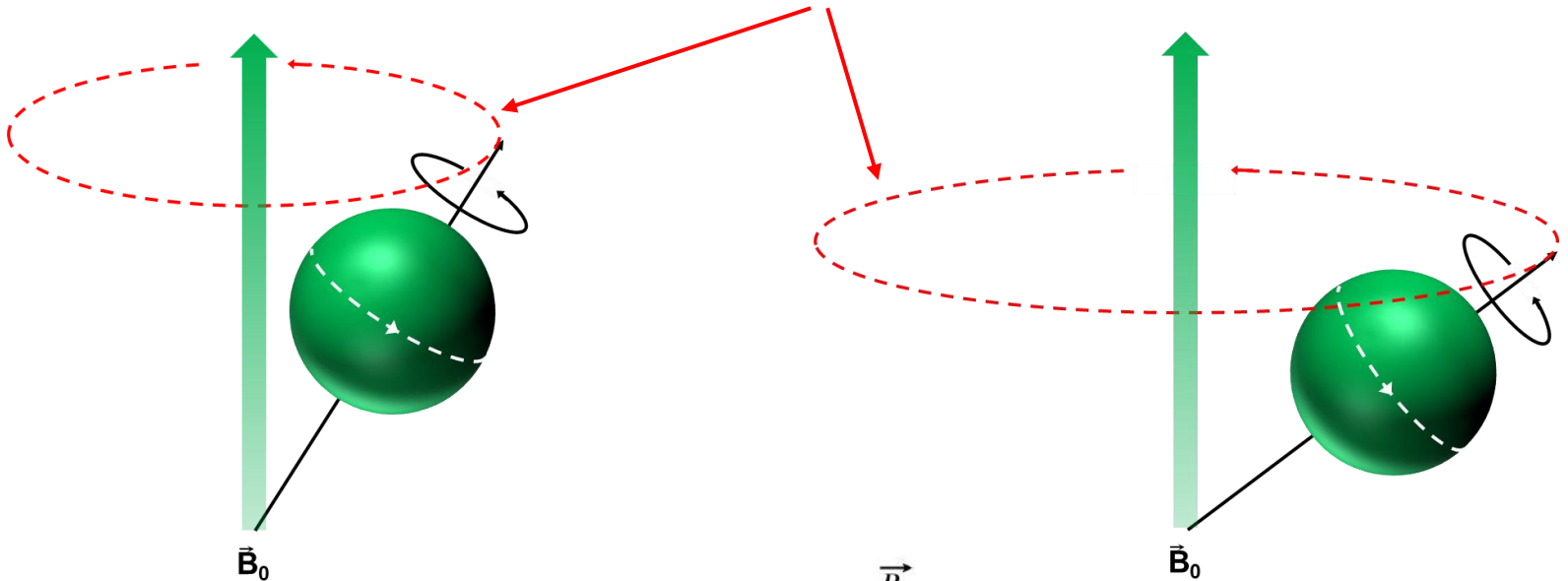
# **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)**

**13-09-2023**

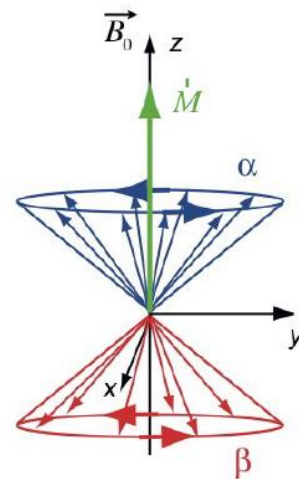
**Lecture 2**

## Précession de Larmor

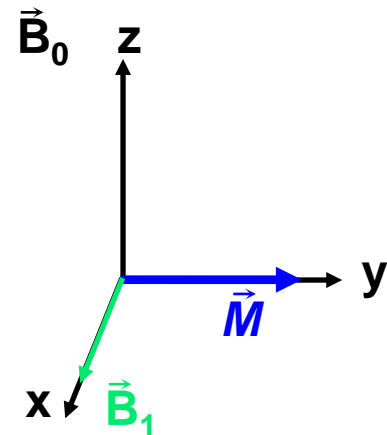
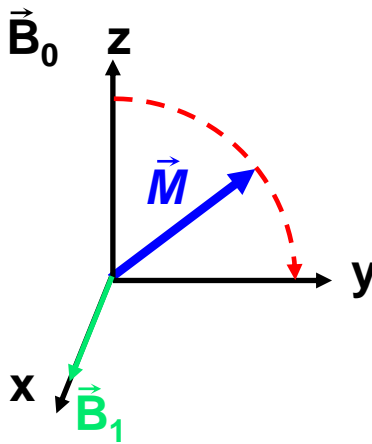
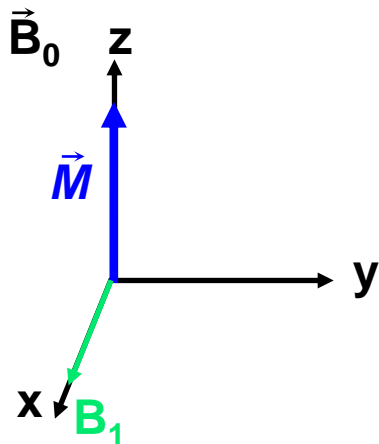
vitesse angulaire :  $\omega = 2 \pi \nu = \gamma B_0$



Pour plusieurs spins, nous avons  
donc



## Acquisition d'un spectre RMN

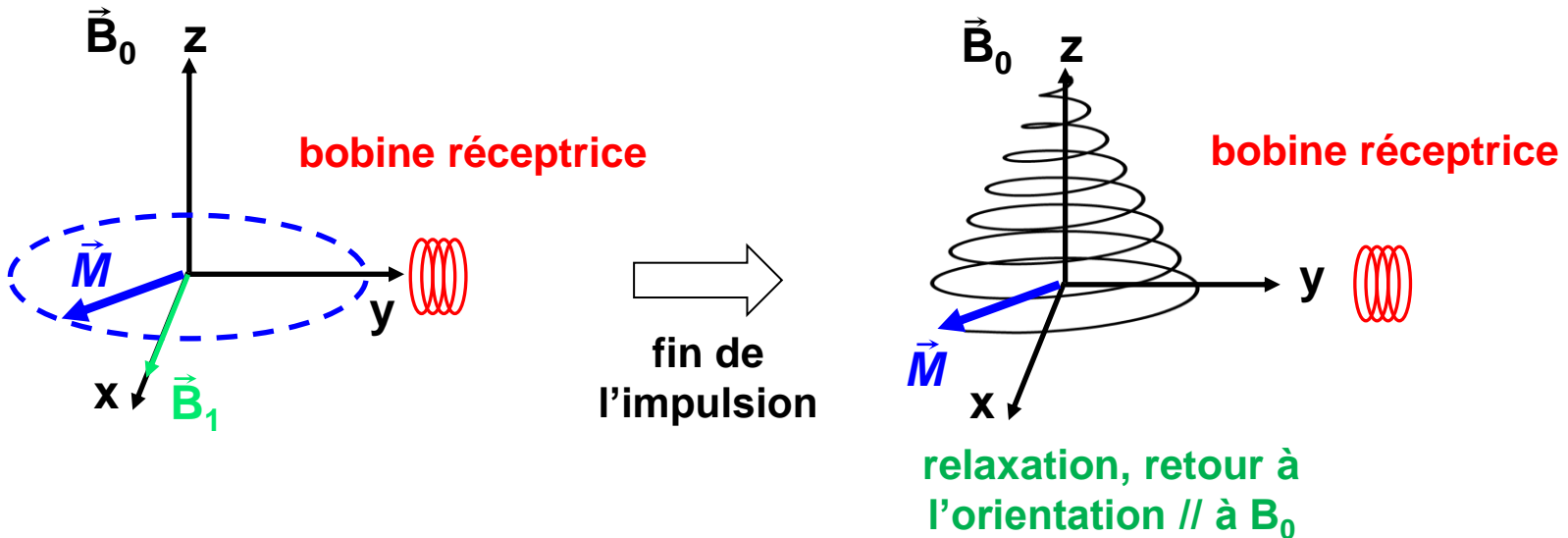


On applique un **champs magnétique  $\vec{B}_1$**  (impulsion) perpendiculaire à  $\vec{B}_0$ , **à la fréquence de résonance (de Larmor)  $\nu$**

L'aimantation se retrouve ainsi orientée **dans le plan (xy)**

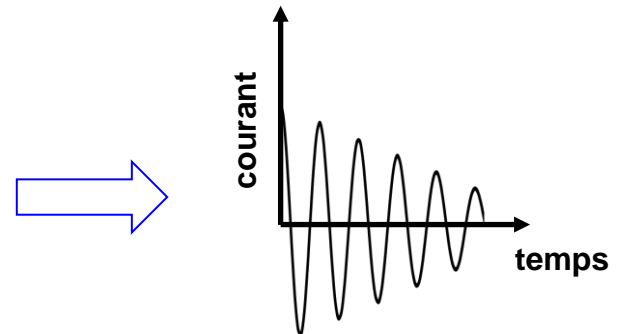
## Acquisition d'un spectre RMN

L'aimantation tourne toujours à la fréquence de Larmor!



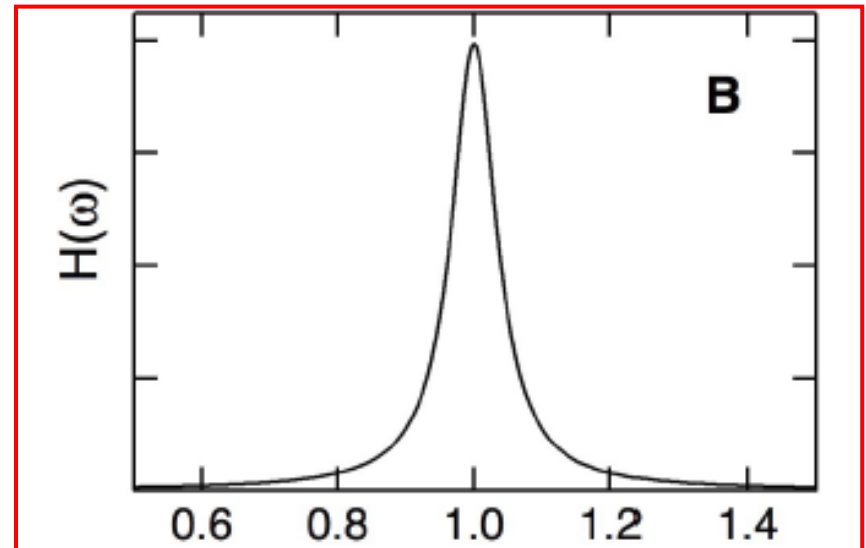
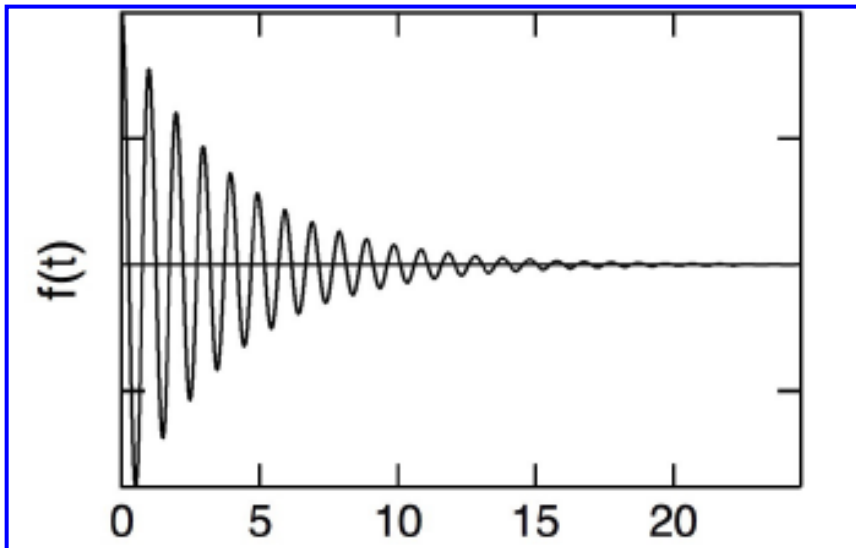
À la fin de l'impulsion de radio fréquence, l'aimantation se réoriente le long de  $B_0$

On obtient ainsi un signal nommé « décroissance libre d'induction » (free induction decay, FID)



## Acquisition d'un spectre RMN

La **FID** est par la suite transformée en spectre RMN via **une transformée de Fourier**,  $\mathcal{F}[f(t)]$

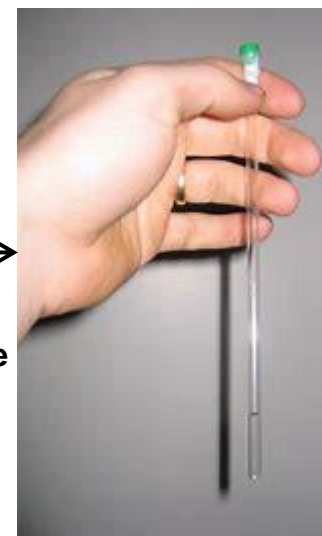
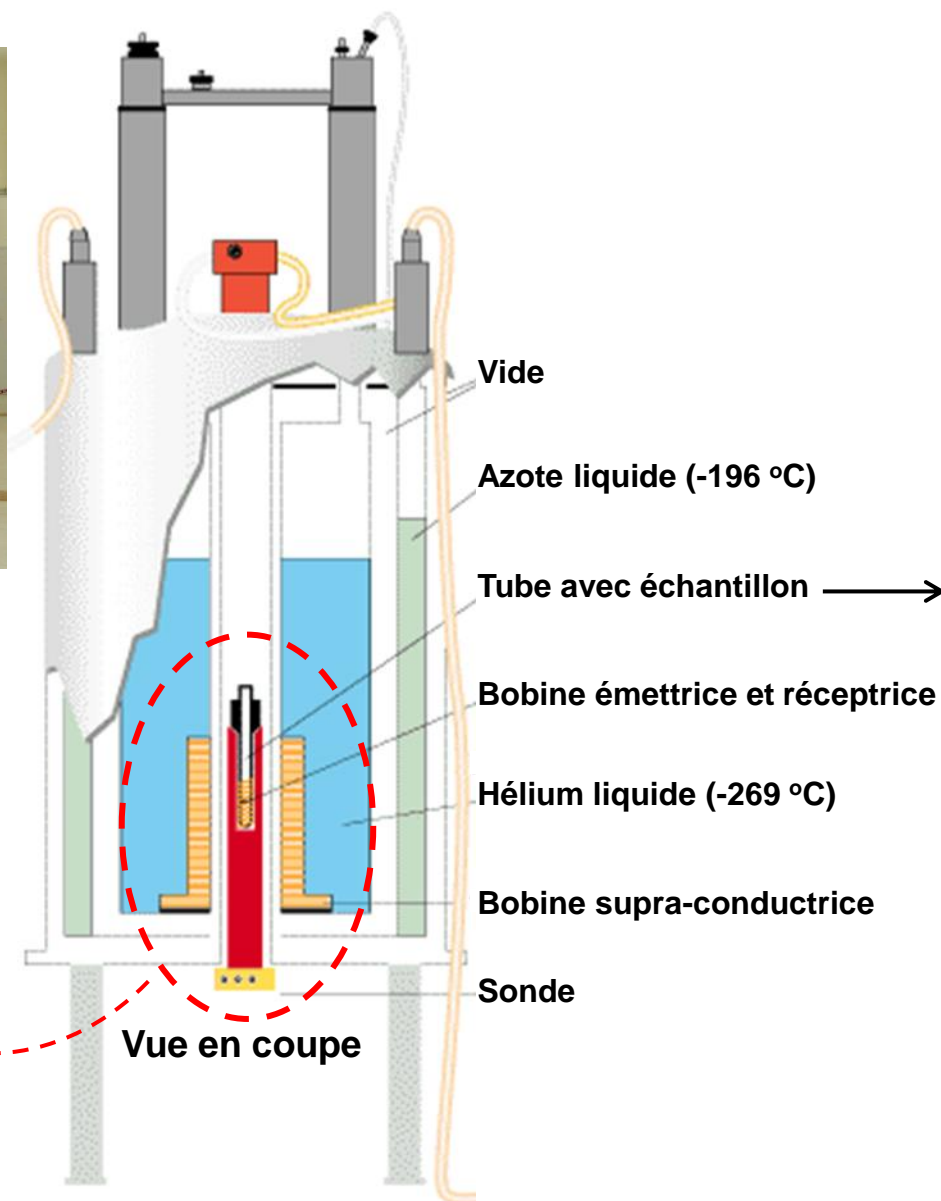


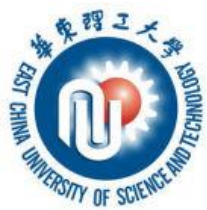
$$\mathcal{F}[f(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) [\cos(\omega t) - i \sin(\omega t)] dt = H(\omega)$$

## Aimant supra-conducteur



## Tête de mesure



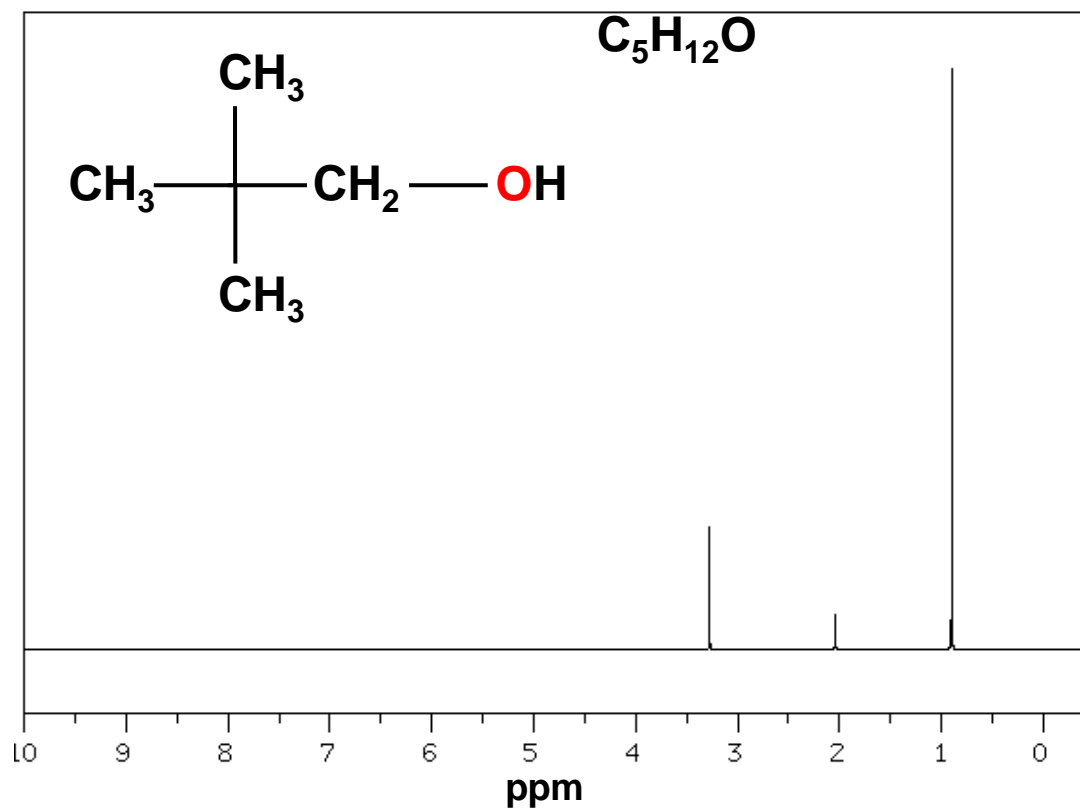


D'après ce que nous avons vu jusqu'à présent, tous **les protons** devraient donc résonner exactement à la même fréquence sous l'action d'un champ  $\vec{B}_0$ .

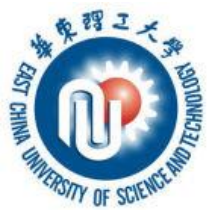
## Déplacement chimique du proton

Heureusement ce n'est pas le cas!

Spectre RMN du 2,2-diméthylpropan-1-ol





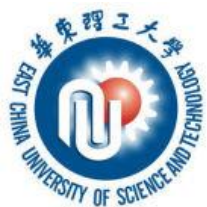


# RMN du $^1\text{H}$

## Déplacement chimique du proton ( $\delta$ )

Comme on peut le voir, tous les protons ne résonnent pas exactement à la même fréquence.

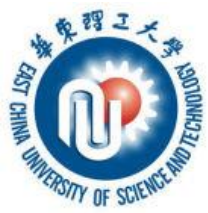
Pourquoi ????



## Déplacement chimique du proton ( $\delta$ )

La position d'une absorption de RMN, encore appelée **déplacement chimique**,  $\delta$ , dépend de la **densité électronique** autour de l'hydrogène, laquelle à son tour est contrôlée par **la structure moléculaire qui environne le noyau observé** (on parle d'environnement chimique).

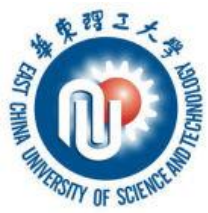
Les déplacements chimiques d'une molécule permettent donc d'élucider (en partie) la structure exacte d'un composé.



# Principe

## Résumé incomplet

Lors de la résonance, une radiation de radiofréquence est absorbée par le noyau pour effectuer des transitions de l'état  $\alpha$  vers l'état  $\beta$  (excitation). L'état  $\beta$  se relaxe en état  $\alpha$  en libérant une petite quantité de chaleur. La fréquence de résonance est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique extérieur.



# Principe

## Résumé corrigé

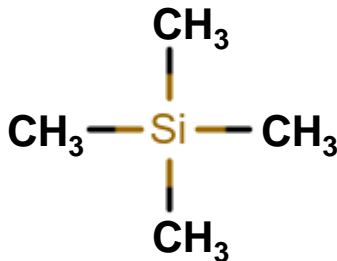
Lors de la résonance, une radiation de radiofréquence est absorbée par le noyau pour effectuer des transitions de l'état  $\alpha$  vers l'état  $\beta$  (excitation). L'état  $\beta$  se relaxe en état  $\alpha$  en libérant une petite quantité de chaleur. La fréquence de résonance est **caractéristique du noyau et de son environnement**, et est proportionnelle à l'intensité du champ magnétique extérieur.

## Déplacement chimique

### III.1.2 Déplacement chimique

Mesurer la fréquence de résonance d'un groupe de noyaux en utilisant les unités (Hz) est extrêmement difficile et rarement nécessaire. Plus communément ce sont des différences de fréquence par rapport à un groupe de noyaux de référence qui sont mesurées.

Pour le proton et le  $^{13}\text{C}$ , la référence universelle utilisée est le tétraméthylsilane TMS.



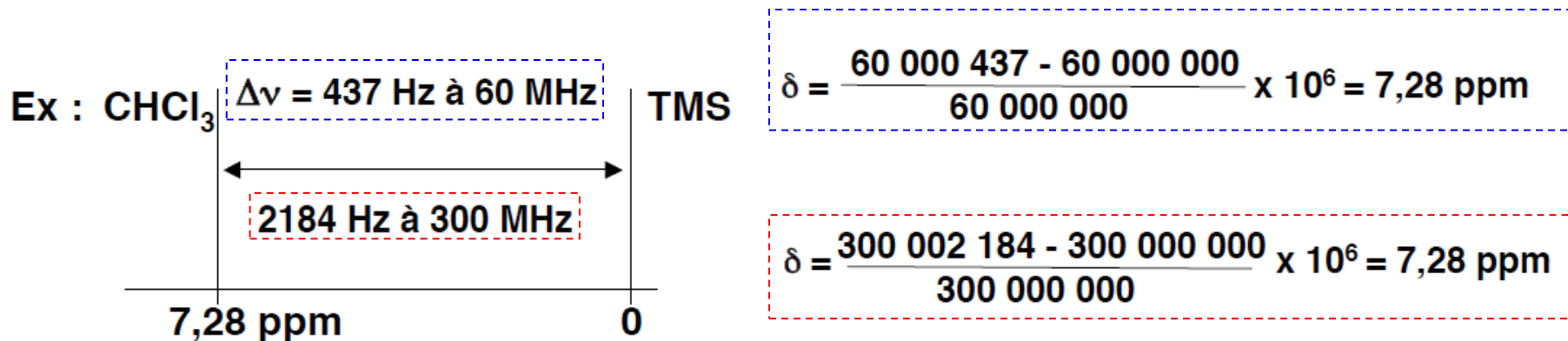
## Déplacement chimique du proton ( $\delta$ )

$\delta$  déplacement chimique est exprimé en parties par million (ppm)

fréquence de résonance du noyau (Hz)  $\rightarrow$   $\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \times 10^6$   $\leftarrow$  fréquence d'un noyau de référence (Hz)

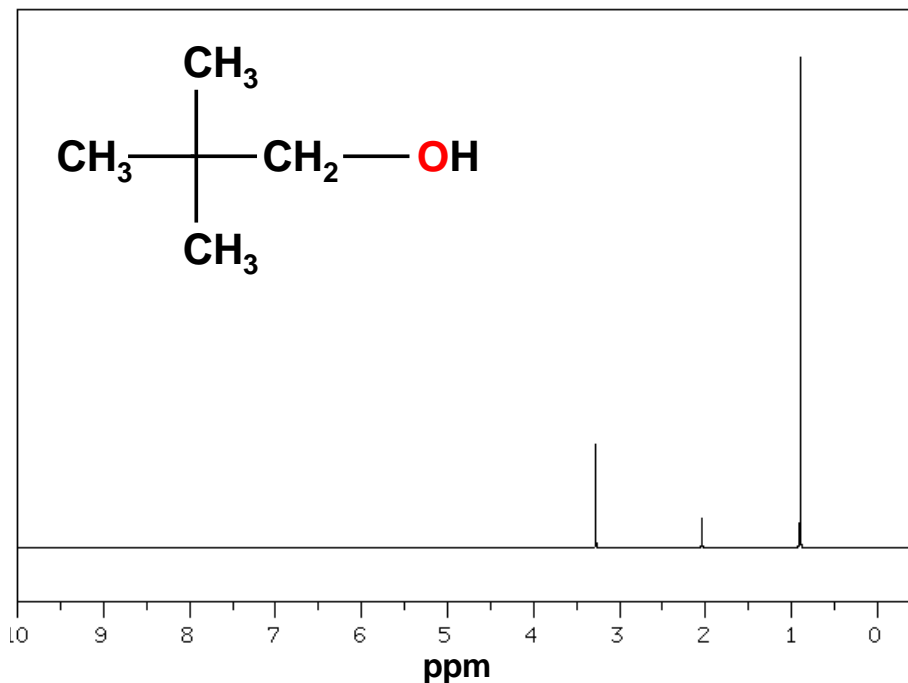
$\nu_0$   
fréquence "théorique" d'après  $B_0$  (Hz)

$\nu$  varie avec  $B_0$  (selon le spectromètre), **mais pas  $\delta$ !**



## Déplacement chimique

### III.1.1 Environnement électronique du noyau et position du signal de RMN

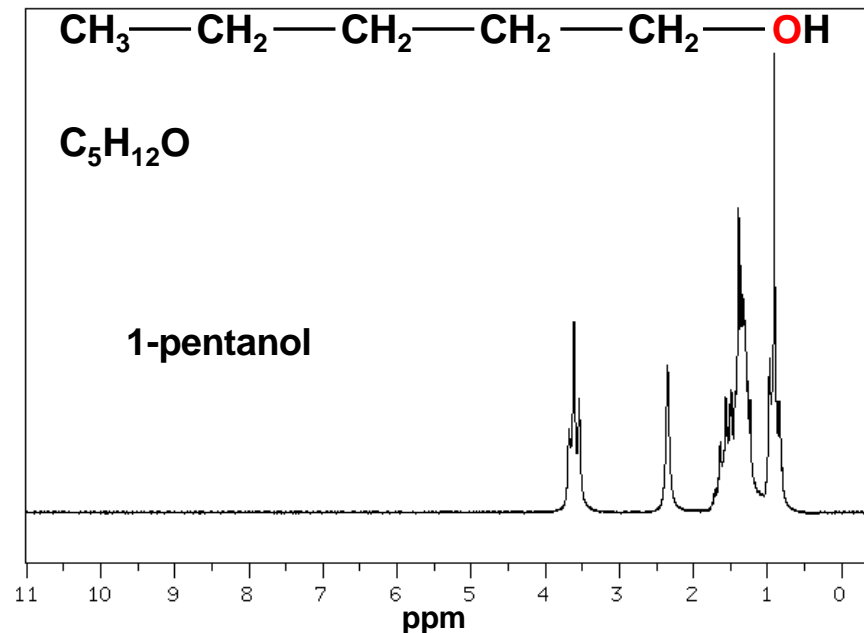
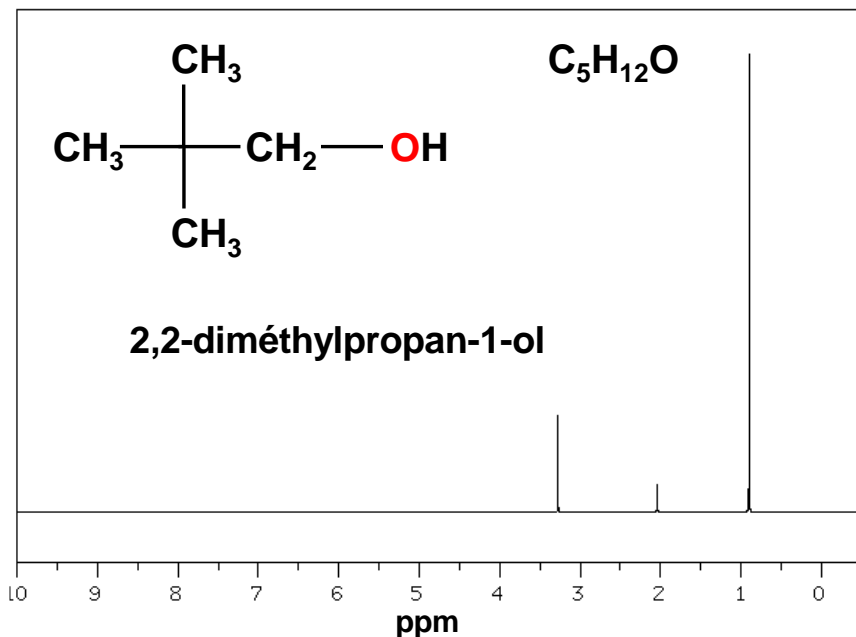


Dans le spectre du **2,2-diméthylpropan-1-ol**, on trouve 3 absorptions de résonance dues aux différents environnements électroniques des noyaux d'hydrogène. Les électrons des liaisons covalentes impliquant les protons influent sur les absorptions de RMN.

## Déplacement chimique

### III.1.1 Environnement électronique du noyau et position du signal de RMN

Les hydrogènes liés sont entourés par des couches électroniques dont la densité électronique varie selon la polarité de la liaison, l'hybridation de l'atome qui y est attaché et la présence de groupes électro-donneurs ou électro-attracteurs.

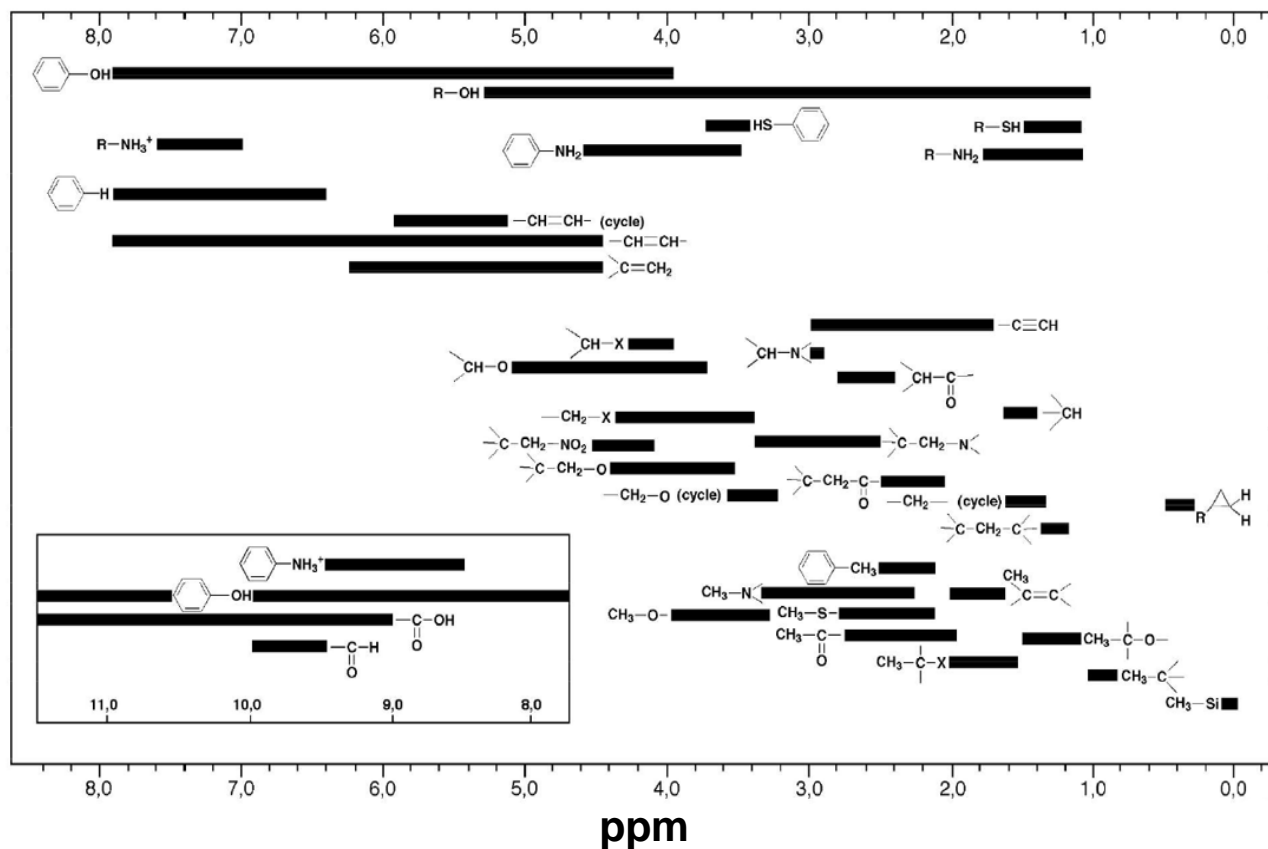




# Déplacement chimique

**Le déplacement chimique est caractéristique de l'environnement chimique du noyau concerné par la mesure.**

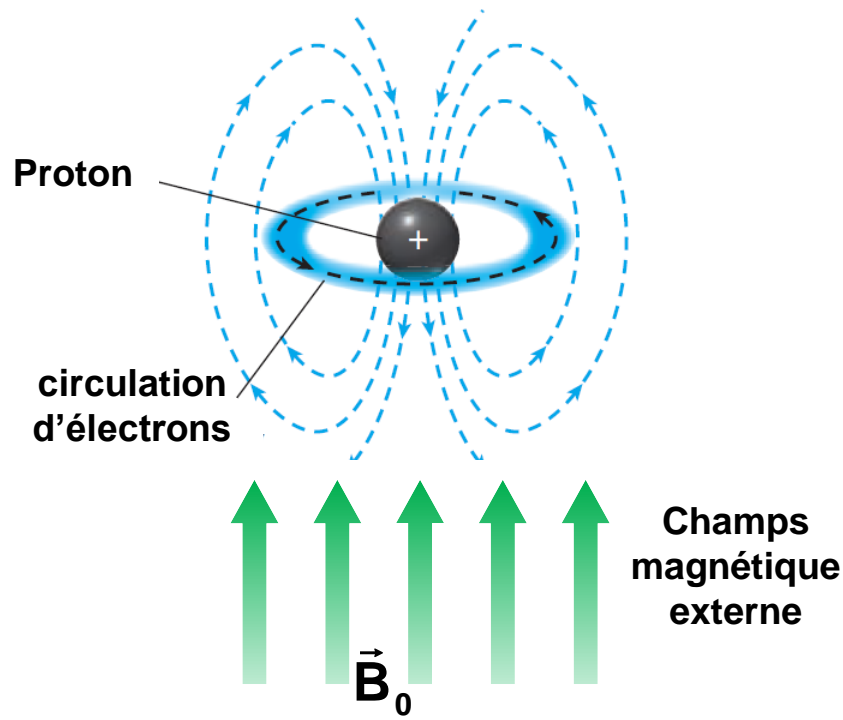
## Déplacements chimiques typiques de protons.



## Déplacement chimique

### III.1.3 Facteurs jouant une influence sur le déplacement chimique

Le champ  $\vec{B}_0$  appliqué aux noyaux provoque dans un plan perpendiculaire à la direction de  $\vec{B}_0$  une circulation d'électrons autour du noyau

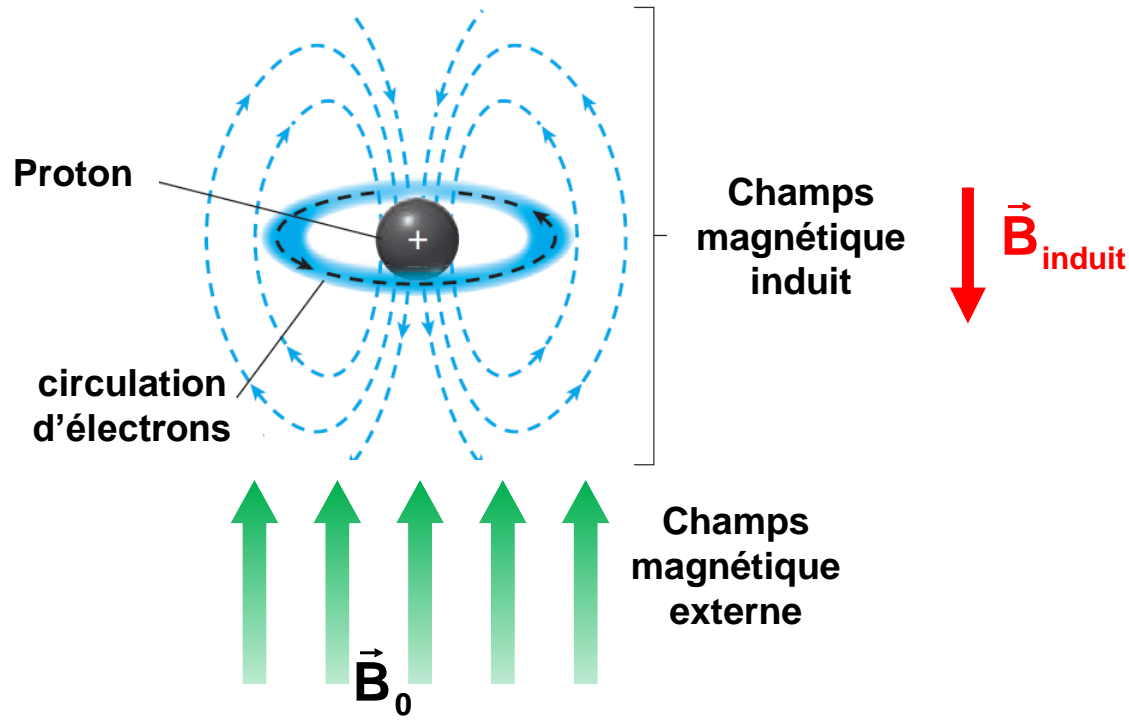


## Déplacement chimique

### III.1.3 Facteurs jouant une influence sur le déplacement chimique

Le champ  $\vec{B}_0$  appliqué aux noyaux provoque dans un plan perpendiculaire à la direction de  $\vec{B}_0$  une circulation d'électrons autour du noyau qui entraîne la formation d'un champ magnétique induit,  $\vec{B}_{\text{induit}}$  de sens opposé à  $\vec{B}_0$ , le champ subi par les noyaux est alors :

$$\vec{B}_{\text{global}} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{induit}}$$

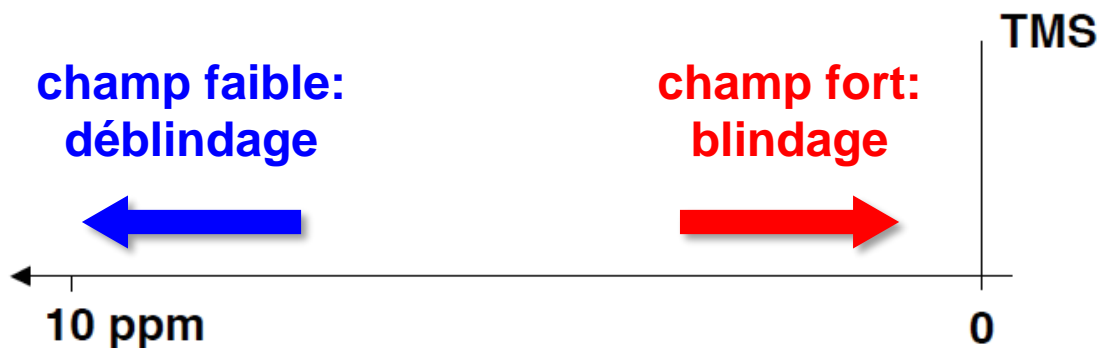


## Déplacement chimique

### III.1.3 Facteurs jouant une influence sur le déplacement chimique

Soit un proton X, quand **la densité électronique du proton X augmente**, le champ induit augmente, donc  $\vec{B}_{\text{global}}$  **diminue**, donc le déplacement chimique diminue. **Le proton est blindé.**

En revanche, quand **la densité électronique du proton X diminue**, le champ induit diminue, donc  $\vec{B}_{\text{global}}$  **augmente**, donc le déplacement chimique augmente. **Le proton est déblindé.**



## Effets électroniques

La présence de **groupements électro-attracteurs** ou **d'atomes électronégatifs** provoque une diminution de la densité électronique au voisinage du noyau, donc une **diminution du champ local** et une **augmentation du champ global**. Ainsi, la fréquence de résonance augmente, entraînant une augmentation du déplacement chimique. C'est l'effet de déblindage.



## Effets électroniques

On observe un effet **cumulatif** lorsqu'on augmente le nombre de substituants électro-attracteurs :

$\text{CH}_3\text{Cl}$	3.05 ppm
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	5.3 ppm
$\text{CHCl}_3$	7.27 ppm

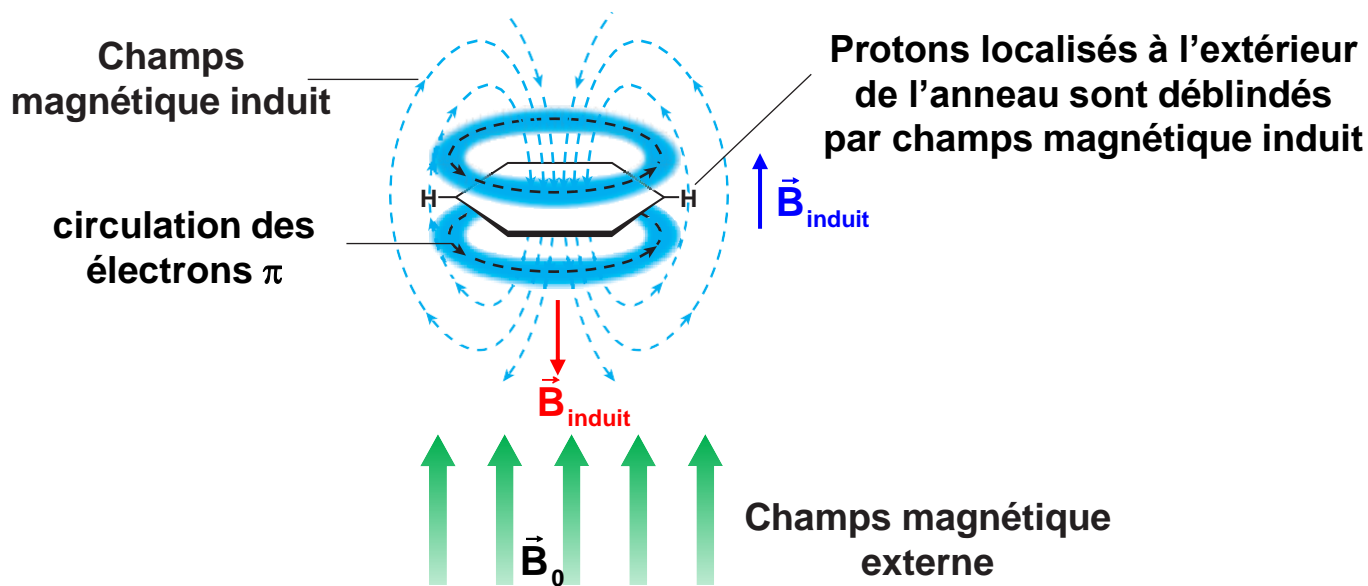
L'effet de déblindage diminue lorsque la distance augmente par rapport au carbone portant l'entité électronégative :

$\text{CH}_3$	—	$\text{CH}_2$	—	$\text{CH}_2$	—	Br
1.06		1.81		3.47		
ppm		ppm		ppm		

## Effets d'anisotropie

L'anisotropie est due à la circulation des électrons  $\pi$  ( $\pi$ ) sous l'influence du champ magnétique  $\vec{B}_0$ , ce qui génère des champs magnétiques **locaux et anisotropes, variables dans l'espace**.

Cas du noyau aromatique :

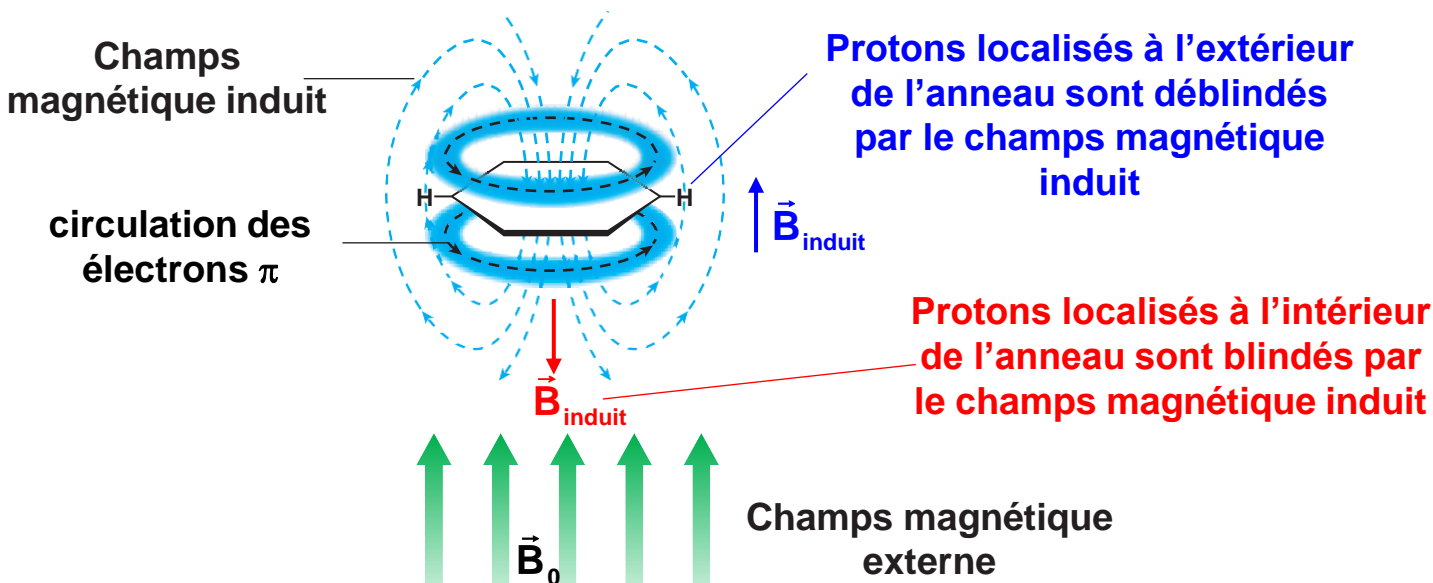


## Effets d'anisotropie

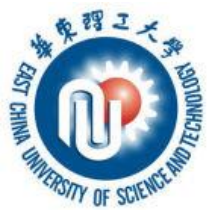
A l'intérieur du cycle, le champ induit est de sens opposé à  $\vec{B}_0$ , mais les protons se trouvent dans la zone où  $\vec{B}_0$  et  $\vec{B}_{\text{induit}}$  sont de même sens.

Si  $\vec{B}_{\text{induit}}$  est de sens opposé à  $\vec{B}_0$ , il est **diamagnétique**. La valeur du champ  $\vec{B}_{\text{global}}$  diminue et on a un **effet de blindage**.

Si  $\vec{B}_{\text{induit}}$  est de même sens que  $\vec{B}_0$ , il est **paramagnétique**. La valeur du champ  $\vec{B}_{\text{global}}$  augmente et on a un **effet de déblindage**.





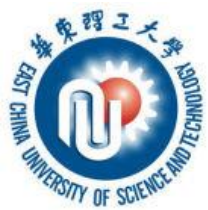


## Effets d'anisotropie

L'intensité du **champ anisotrope diminue avec la distance**, et au-delà d'une certaine limite, il n'existe plus d'effets d'anisotropie.

L'effet d'anisotropie est **toujours prépondérant** quand, dans une molécule, il **existe simultanément d'autres effets** influant sur le déplacement chimique (effets électroniques...).

**L'anisotropie se rencontre donc dans les composés possédant des électrons  $\pi$  tels les alcènes, les alcynes, les cycles benzéniques....**



## Liaisons hydrogène : protons acides et protons échangeables. Rôle des solvants

Les protons susceptibles d'être engagés dans des phénomènes de liaisons hydrogène ont un déplacement chimique très variable

Plus il y a de liaisons hydrogène, plus l'effet de déblindage est important: la **densité électronique diminue** (augmentation de la longueur de liaison **O-H**) et le **déplacement chimique augmente**.

Cette augmentation est fonction **de la concentration et de la température**, dont dépend la probabilité de former les liaisons hydrogène.