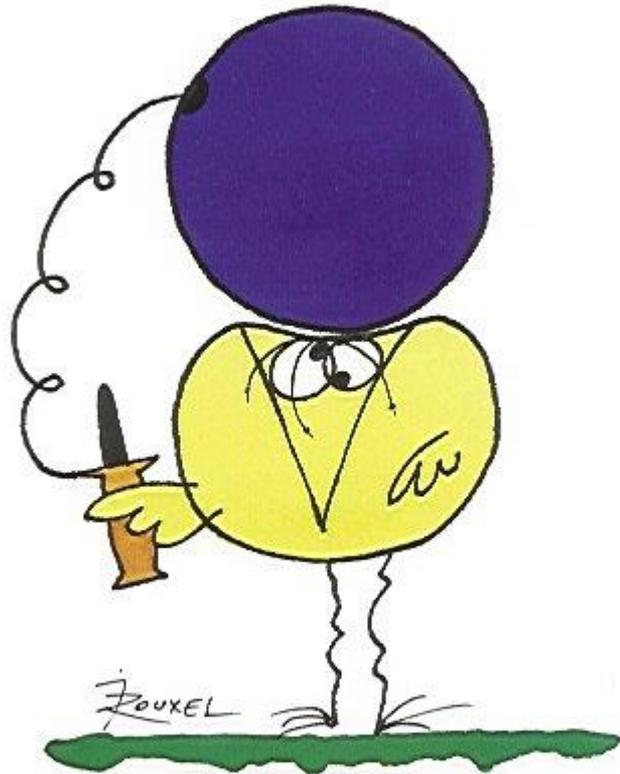
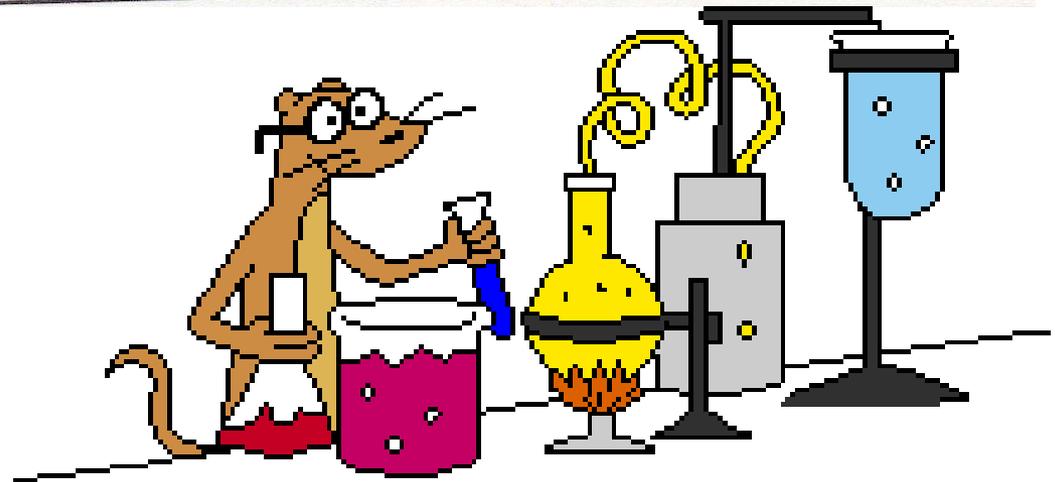


Spectroscopie d'absorption (UV visible, IR, RMN ^1H)

Les devises Shadok

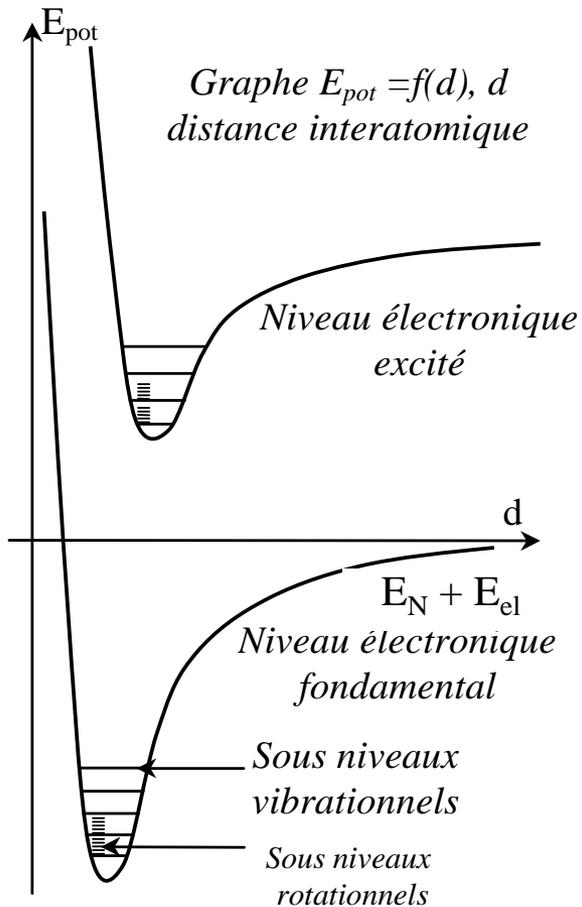


EN ESSAYANT CONTINUUELLEMENT
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.



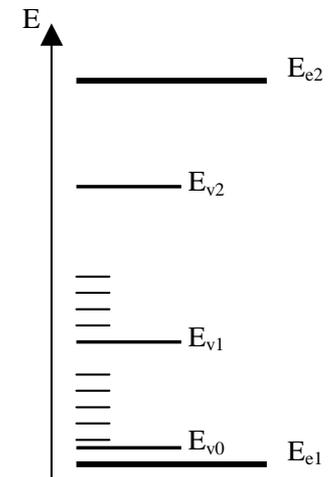
<p>Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge</p> <p>Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant.</p> <p>Transmittance, absorbance.</p>	<p>Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à la nature et à l'énergie de la transition associée.</p> <p>Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une entité chimique organique.</p>
<p>Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton</p> <p>Exploitation de spectres RMN ^1H. Déplacement chimique, intégration. Multiplicité d'un signal : couplages du premier ordre $A_m X_p$ et $A_m M_p X_q$.</p>	<p>Confirmer ou attribuer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton et de tables de nombres d'onde ou de déplacements chimiques caractéristiques.</p>

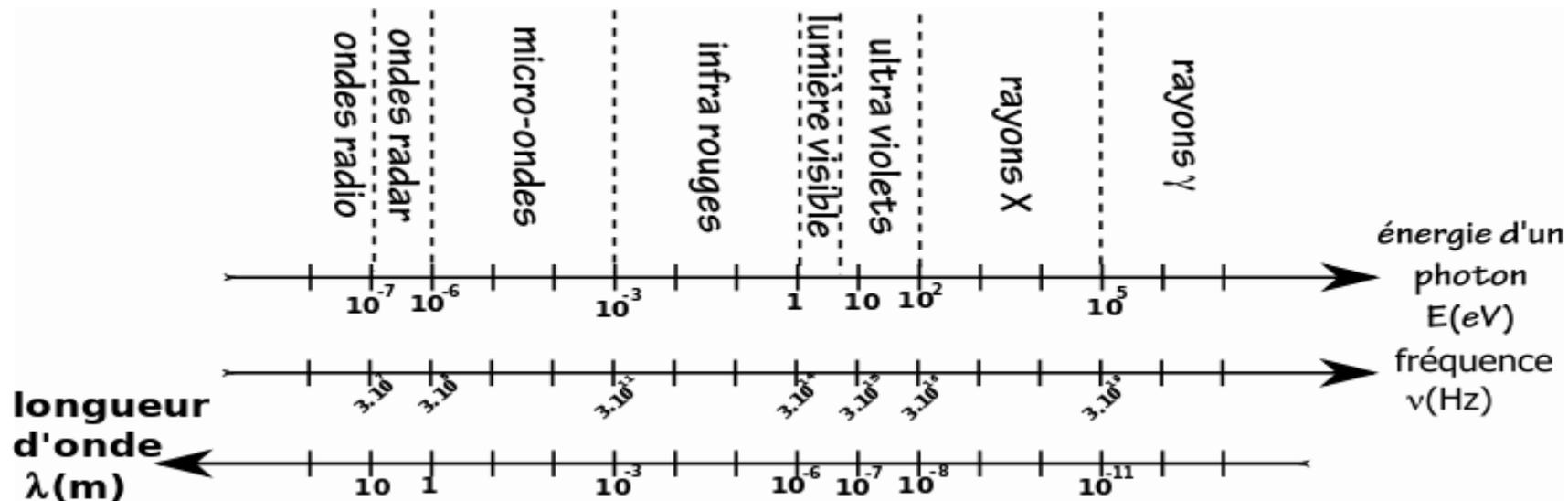
Energie potentielle, ordres de grandeurs



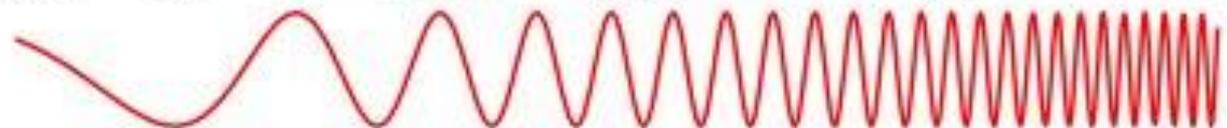
E	$= E_N + E_{el}$	$+ E_{vibration}$	$+ E_{rotation}$
	« niveaux d'énergie électronique »	Oscillation des noyaux autour de leurs positions d'équilibre	Rotation autour d'un axe passant par le centre de masse.
Ordres de grandeur Entre 2 niveaux	ΔE_e	ΔE_v	ΔE_r
(eV)	5 eV	0,1 à 0,5 eV	$5 \cdot 10^{-3}$ eV
(kJ.mol ⁻¹)	500 kJ.mol ⁻¹	10 à 50 kJ.mol ⁻¹	0,5 kJ.mol ⁻¹
$\lambda(m)$	250 nm	2,5 à 12,4 μm	12,4 mm
$\sigma(cm^{-1})$	$40 \cdot 10^3 cm^{-1}$	600 à 4000 cm⁻¹	$80 cm^{-1}$
Domaine spectral	UV visible	IR	IR lointain et micro ondes

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu = hc\sigma$$





Transparence de l'atmosphère terrestre



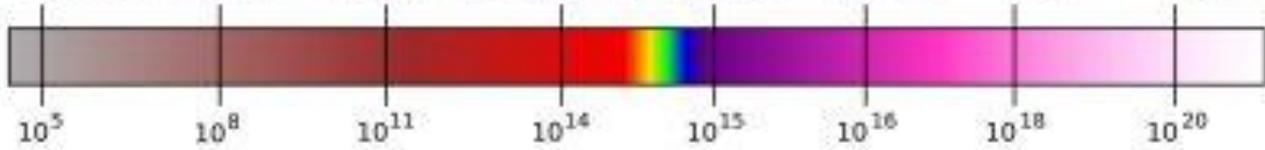
Type de radiation
Longueur d'onde (m)

Radio	Micro-ondes	Infrarouge	Visible	Ultraviolet	Rayons X	Rayons γ
10^2	10^{-2}	10^{-5}	$0,5 \times 10^{-6}$	10^{-8}	10^{-10}	$< 10^{-12}$

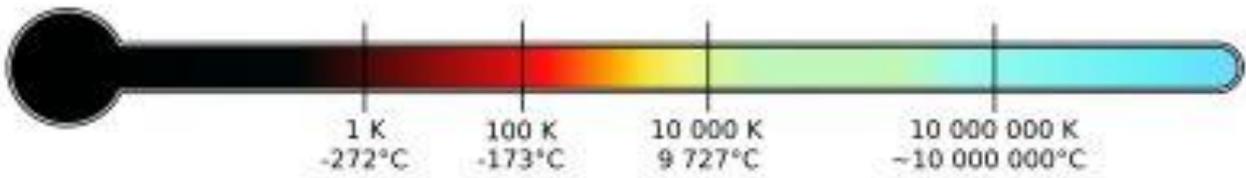
Echelle approximative de la longueur d'onde

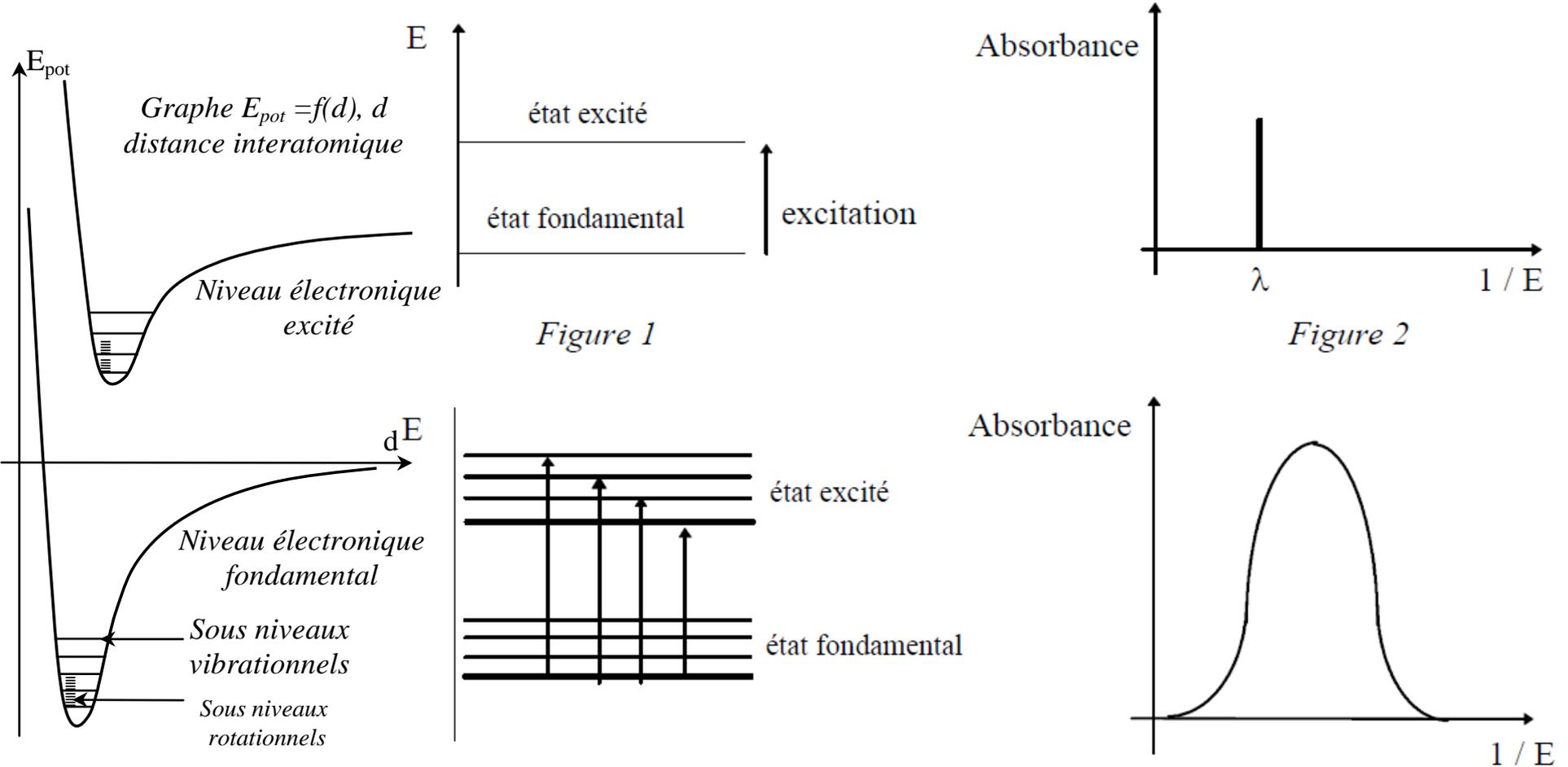


Fréquence (Hz)



Température du corps noir qui émet surtout ce rayonnement





- certaines transitions sont “permises”, d’autres non : on parle de **“règles de sélection”**.

- **HP** : **L’élargissement des raies** est dû :

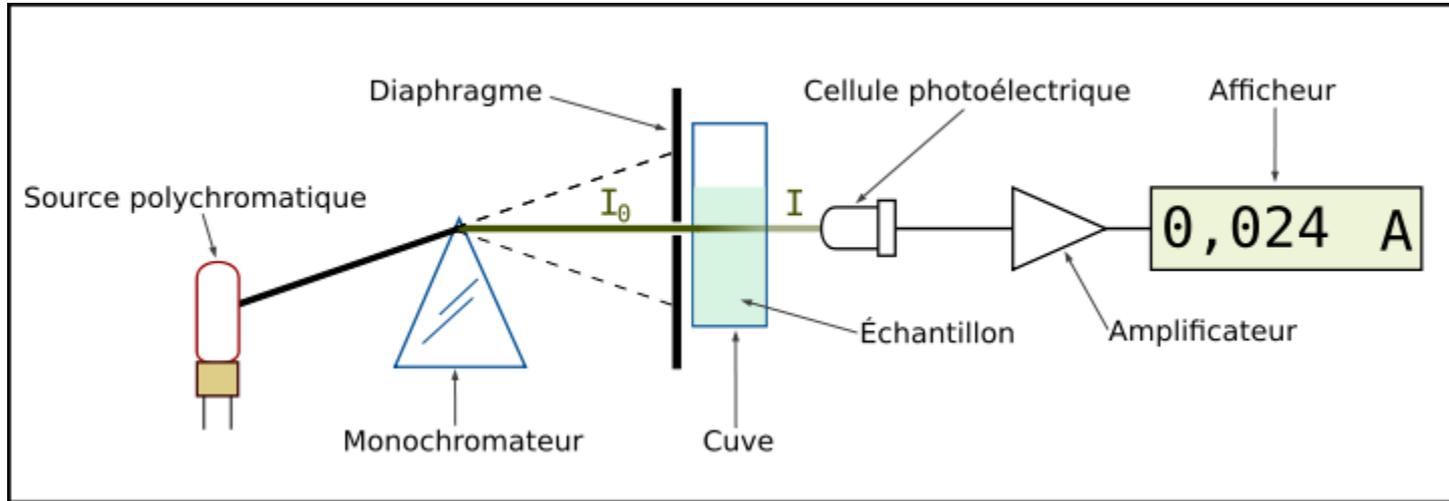
• à un élargissement dit “naturel” dû à **l’inégalité d’Heisenberg** :

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \Rightarrow \Delta \nu \cdot \Delta t \geq \frac{1}{2\pi}$$

• à la vitesse instantanée de chaque particule (effet Doppler)

• aux chocs en phases condensées (d’où un grand élargissement pour certaines bandes).

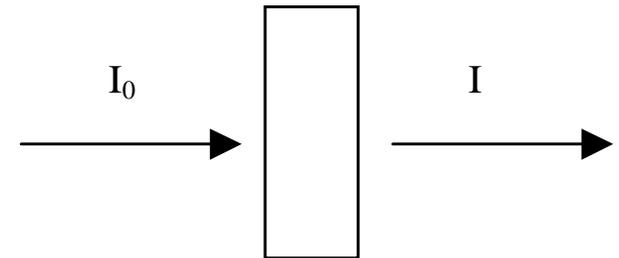
Notion de spectroscopie UV-visible 200 nm-400 à 800 nm



De plus en plus de spectro UV-IR à transformée de Fourier

Relation de Beer-Lambert

$$A = DO = \log \frac{I_0}{I} = \log \frac{1}{T} = \varepsilon_{\lambda} \cdot l \cdot c$$

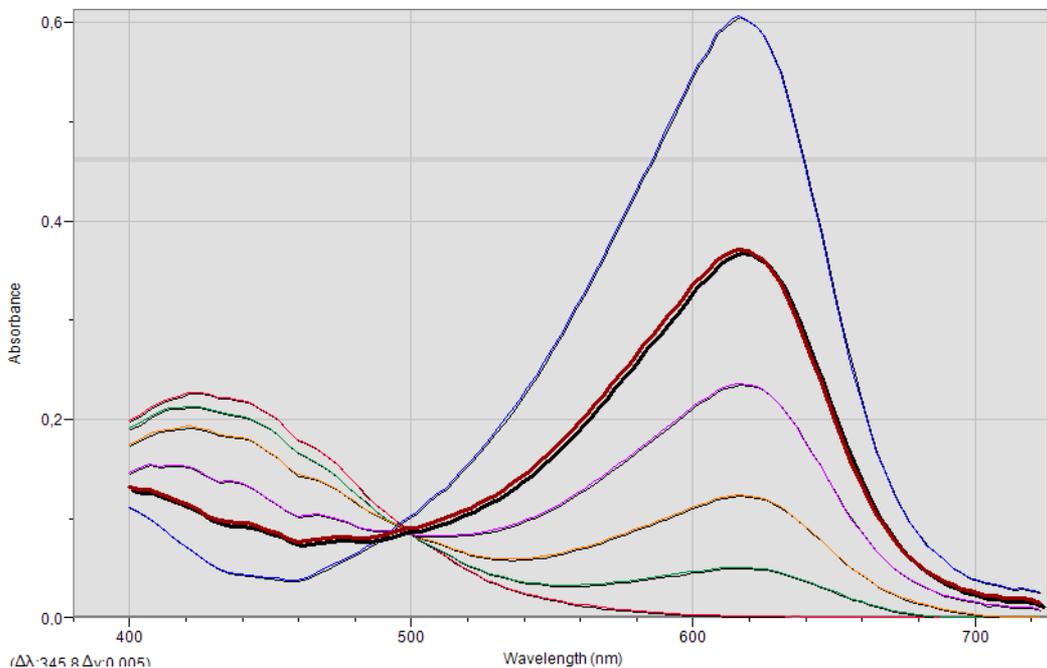


- c concentration de la substance étudiée, mol.L⁻¹ (usuel)
- A absorbance, ou densité optique.
- ε_{λ} coefficient d'extinction molaire (usuel : L.mol⁻¹cm⁻¹)
- T transmittance = I/I_0

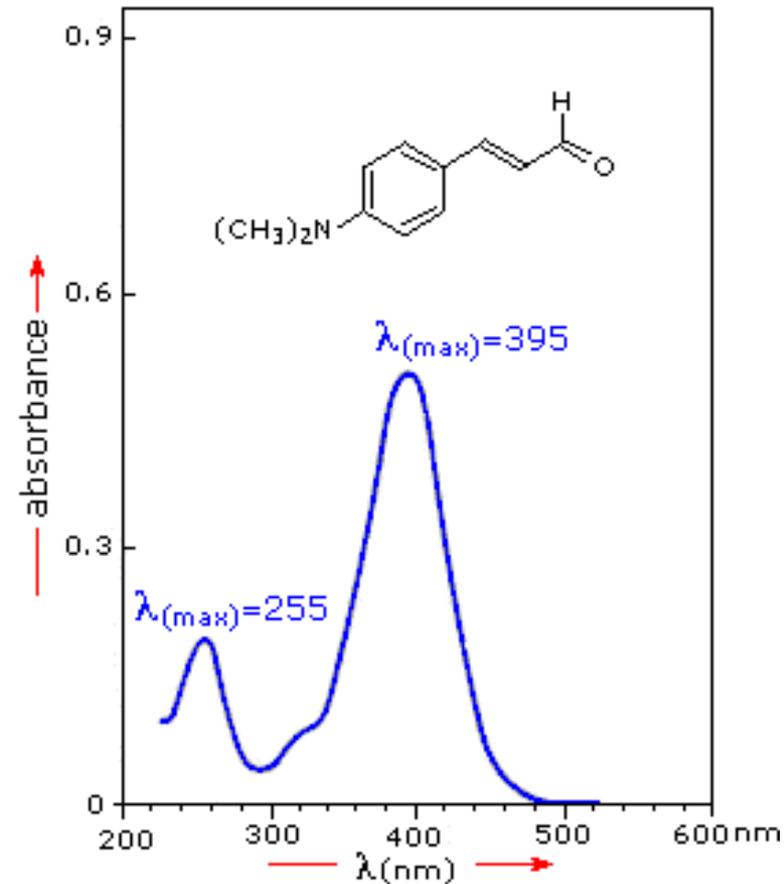
si $A = 0$ ($T = 100\%$), la substance n'absorbe pas à cette longueur d'onde.

Cette loi est additive

- **La plupart des transition ont lieu pour des longueurs d'ondes inférieures à 200 nm.**
- *Présence d'hétéroatomes (halogènes, O, N) => bandes d'absorption dans le domaine 200-300 nm. ((pas dans le visible)*
- Pour enregistrer des spectres dans le domaine **200nm-350 nm**, il faut utiliser **une cuve en quartz** (le verre ou le polystyrène absorbent fortement dans ce domaine).



Spectre du BBT en fonction du pH.



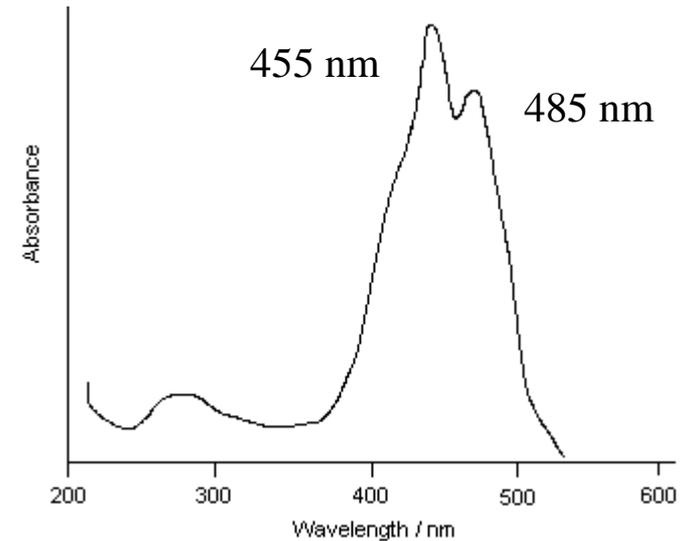
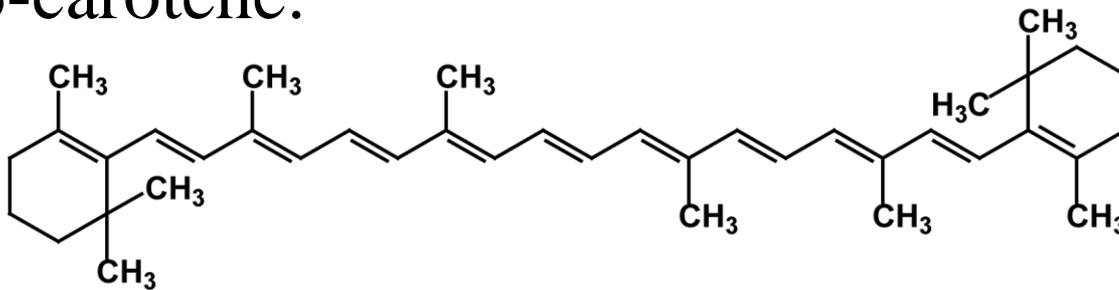
Effet bathochrome

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{max}} = 170 \text{ nm}$;

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ nm}$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$: $\lambda_{\text{max}} = 257 \text{ nm}$

β -carotène:

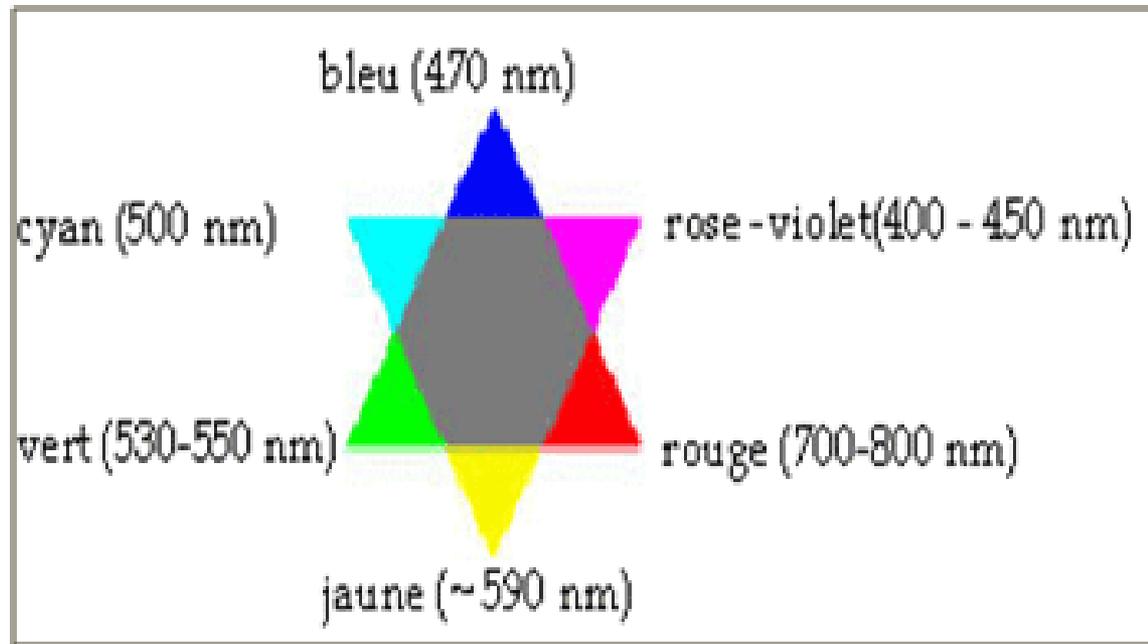


Spectre UV-visible du beta-carotène

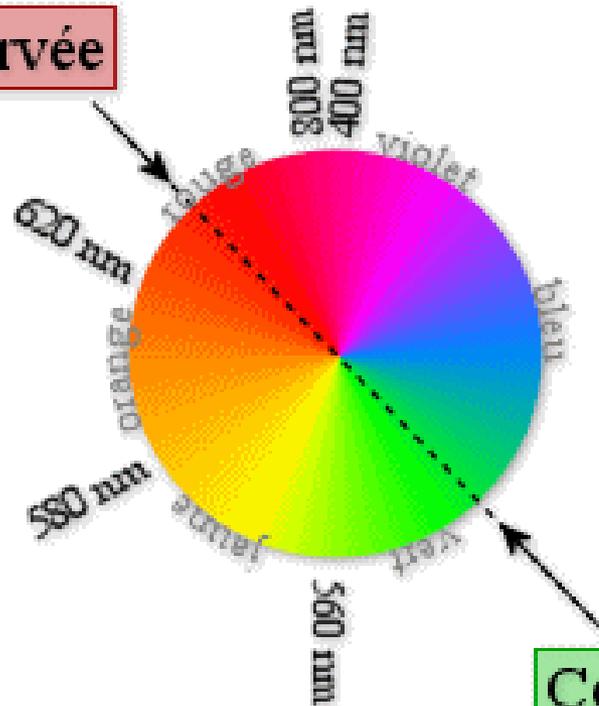
Plus la conjugaison des systèmes π est forte,
plus la transition UV-visible se rapproche des faibles énergies
donc des grandes longueurs d'onde (donc du domaine du visible)

(les niveaux π et π^* sont plus proches si la conjugaison est forte).

Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption.

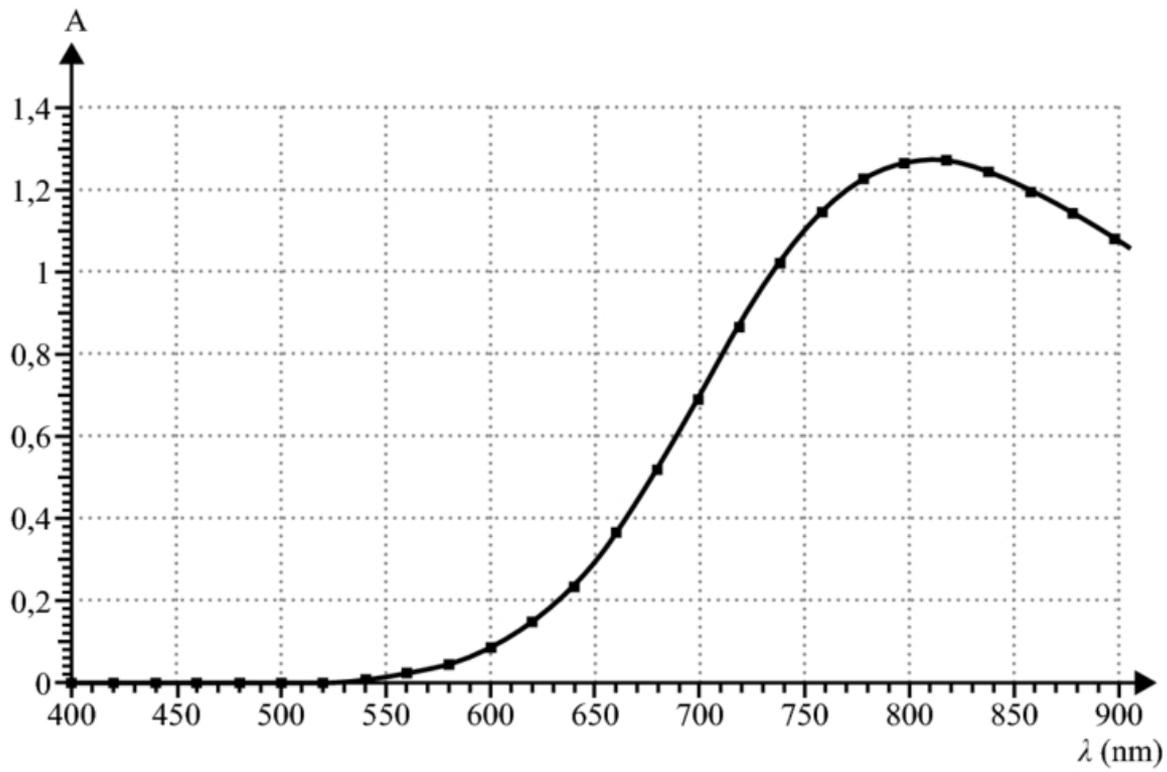


Couleur observée

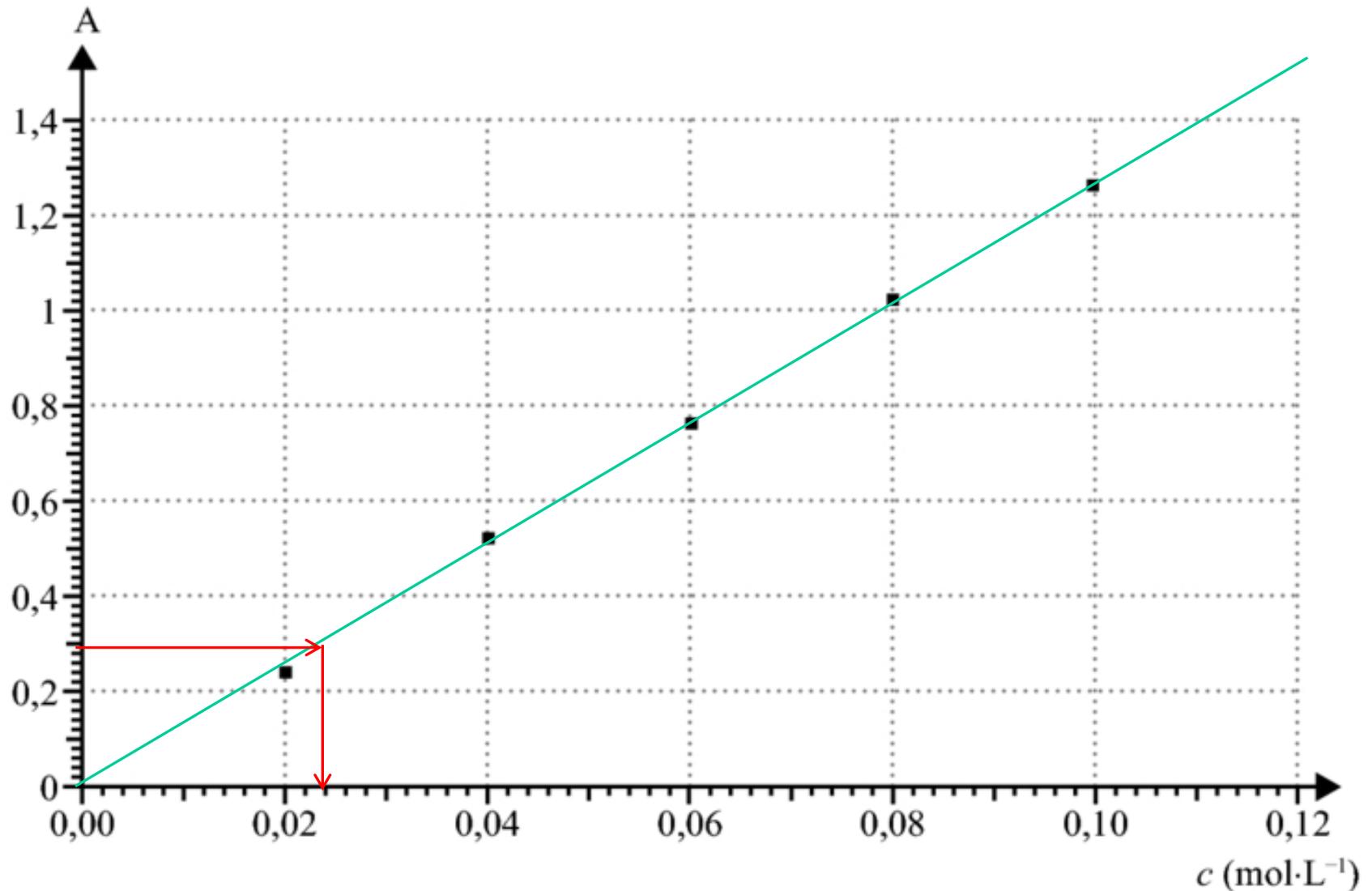


Couleur absorbée

Application en dosage



Droite d'étalonnage et détermination de la concentration.

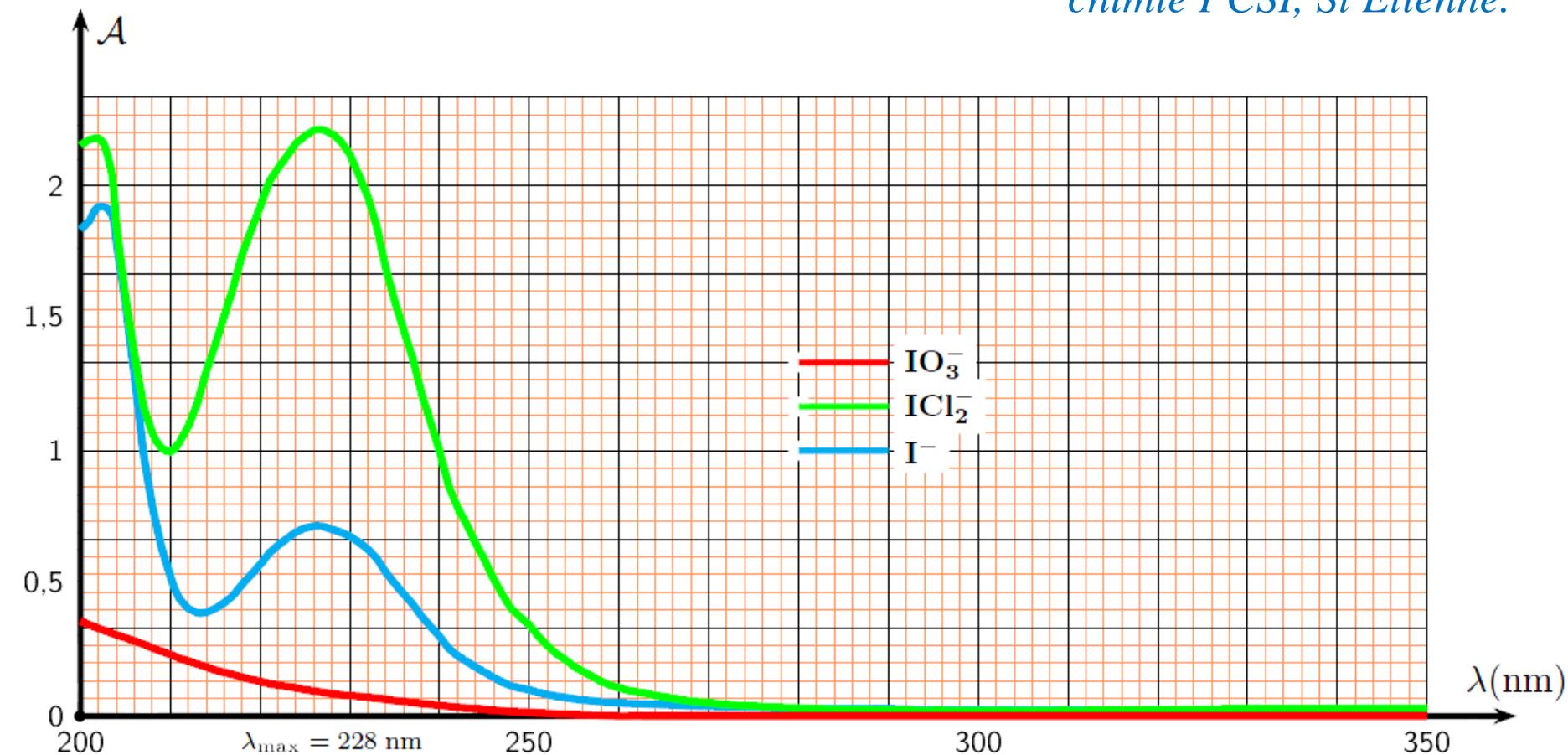


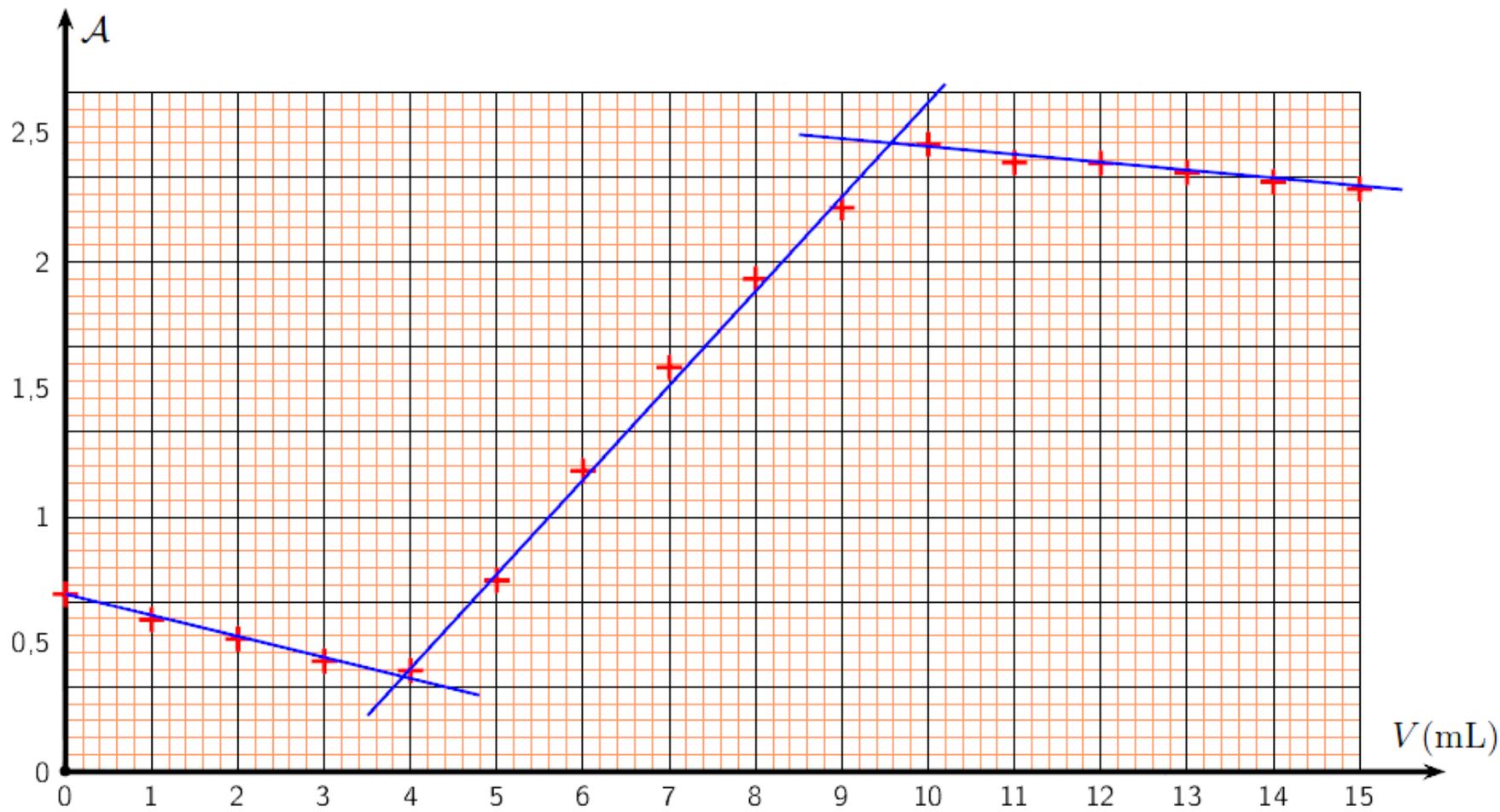
$$[\text{Cu}^{2+}] = \underline{\underline{0,022 \text{ mol/L}}}$$

Dosage des ions iodure par les ions iodate selon la méthode d'ANDREW

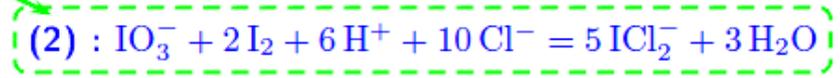
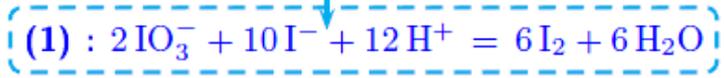
On réalise le dosage de $V_0 = 20$ mL d'une solution d'iodure de potassium à $C_{I^-} = 1,0 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹ en présence de 10 mL d'acide chlorhydrique à 3 mol·L⁻¹ par une solution d'iodate de potassium à la concentration $C_{IO_3^-} = 1,0 \times 10^{-4}$ mol·L⁻¹. Le dosage est suivi par spectrophotométrie en mesurant l'absorbance de la solution à 228 nm en fonction du volume V de solution titrante versée.

*TP de Willy DALL'ASEN,
chimie PCSI, St Etienne.*





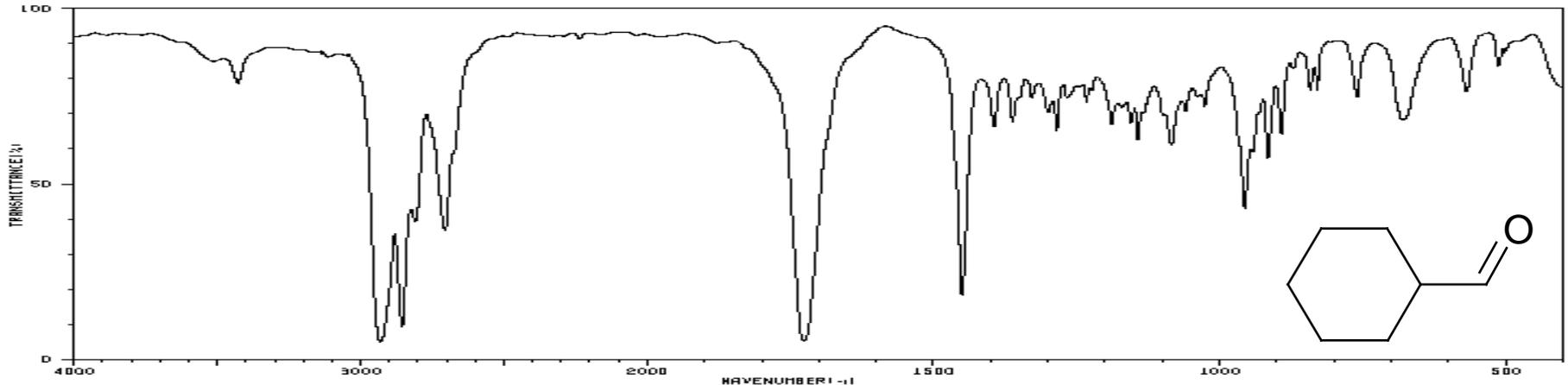
(1)
(2)
Dilution



Infra-Rouge (IR)

Spectroscopie d'absorption pour un nombre d'onde entre 600 et 4 000 cm^{-1} : transitions vibrationnelles

Cyclohexanecarbaldéhyde



Spectre en transmittance $T = f(\sigma)$, σ nombre d'onde en cm^{-1} .

Bandes plus étroites que le spectre UV visible : on parle de bandes ou de pics

On qualifera une bande par la donnée :

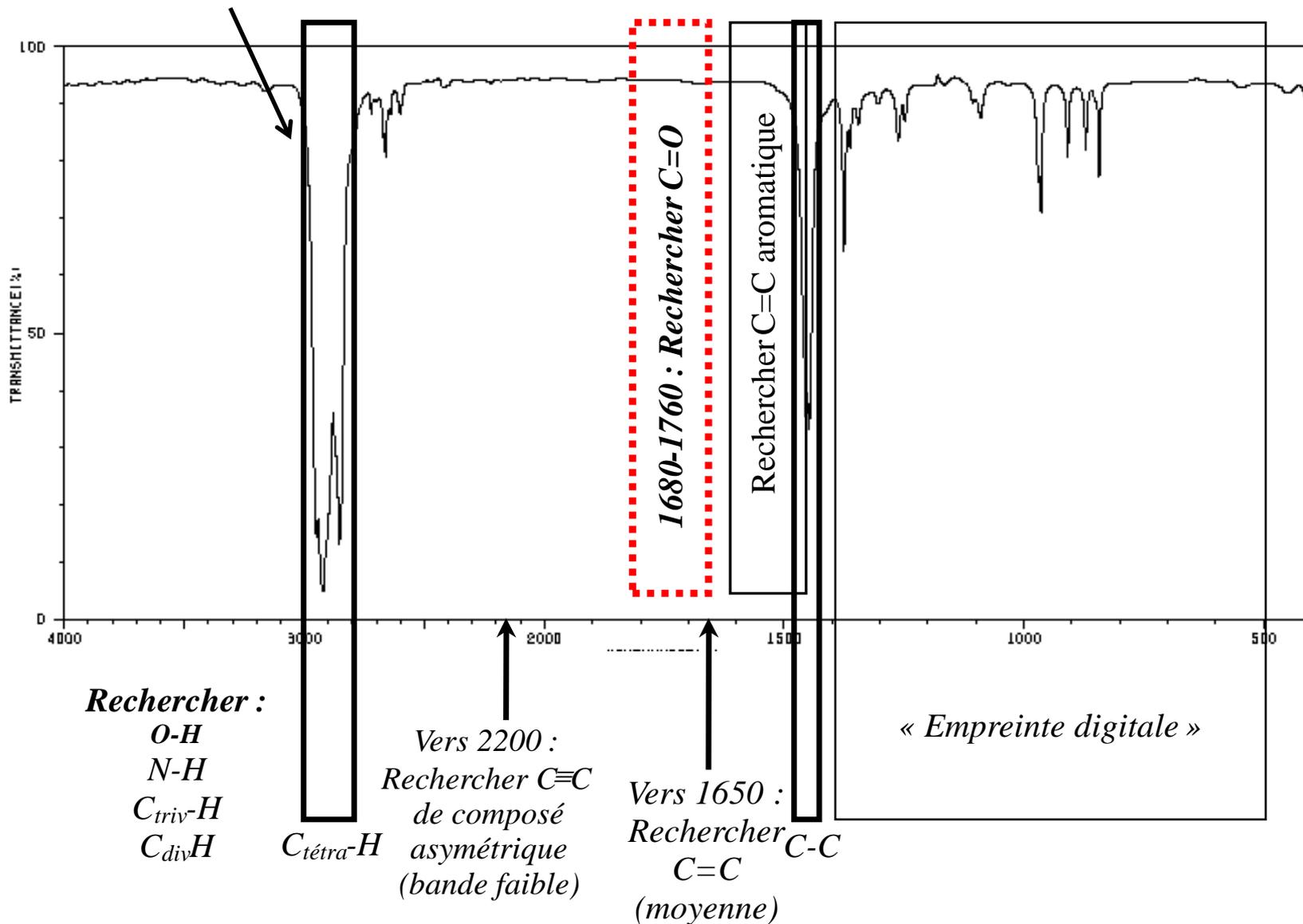
- de la valeur du nombre d'onde correspondant au minimum de transmittance
- de l'intensité du pic (fort (intense)/moyen/faible)
- de la largeur de la bande (étroite/large).

« *bande intense moyennement large à 1720 cm^{-1} »*

Analyse fonctionnelle : **identifier certaines liaisons présentes dans la molécule étudiée**, grâce à leurs vibrations (*la détermination complète de structure est très difficile à partir du seul spectre IR...*)

A RECHERCHER:

Si épaulement au dessus de 3000 cm^{-1} , présence de C=C-H

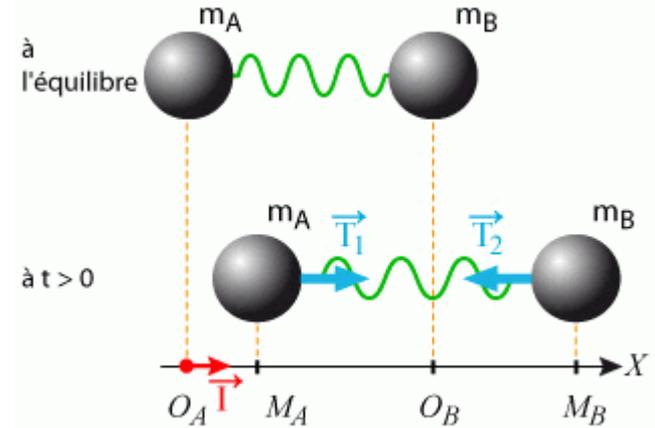


Interprétation théorique, loi de Hooke

(on assimile une liaison à un ressort de raideur k oscillant à la fréquence ν_0)

La fréquence infrarouge d'absorption est identique à la fréquence propre de l'oscillateur de constante de raideur k et de masse réduite

$$\mu = (m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)).$$



$$\omega_0^2 = \frac{k}{\mu}$$

loi de Hooke

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

soit en nombre d'onde

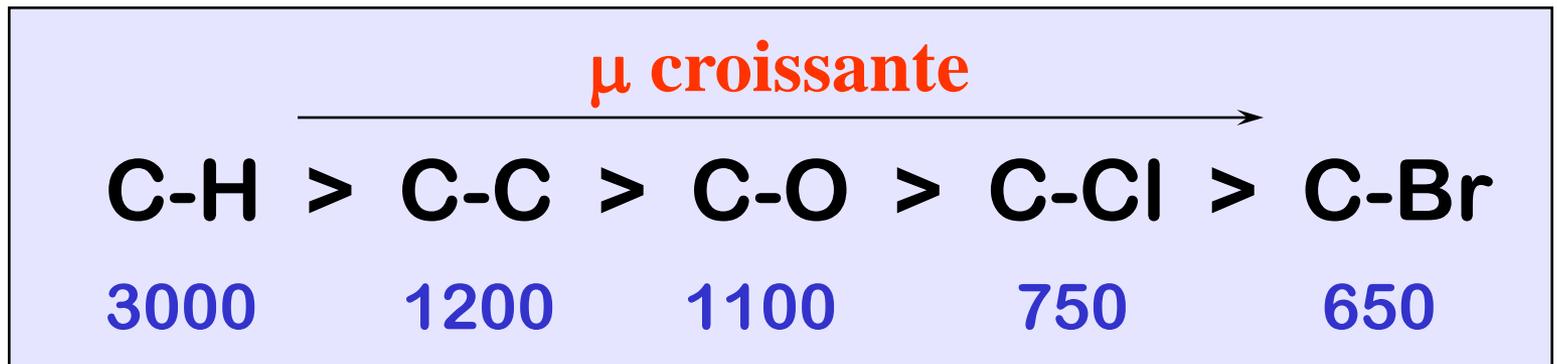
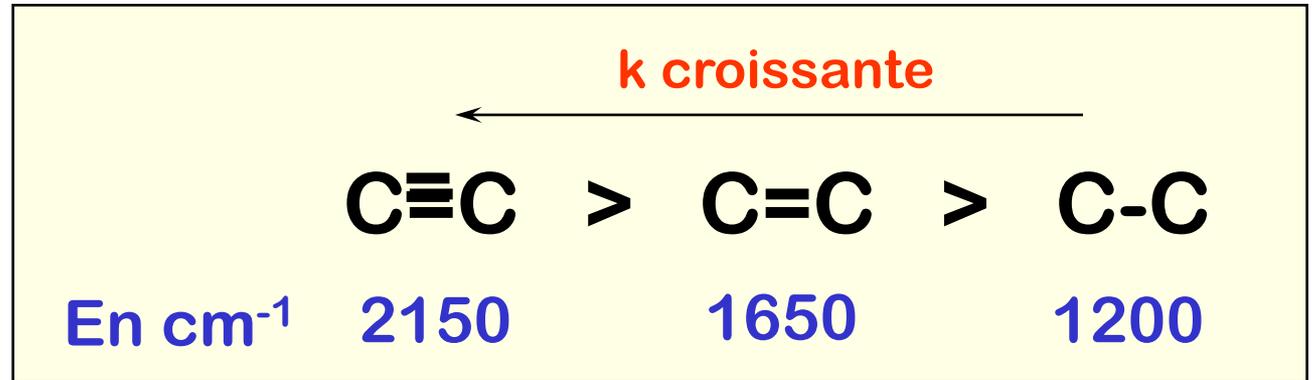
$$\sigma_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Grande constante de raideur k,
Grand nombre d'onde

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Masses importantes,
Faible nombre d'onde

Constante



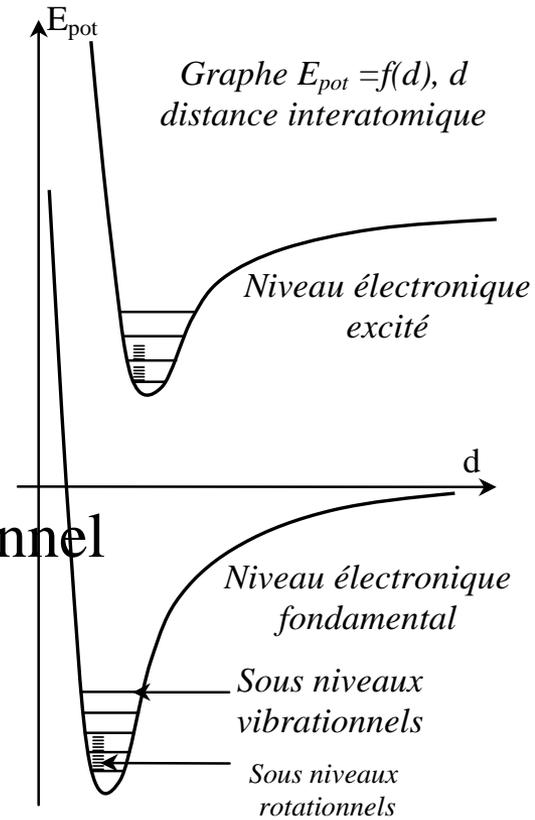
Quantification de l'énergie de vibration

Pour une molécule diatomique, l'énergie vibrationnelle s'écrit sous la forme

$$E_v = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

• n entier positif ou nul, nombre quantique vibrationnel

• Les transitions permises correspondent à $\Delta n = 1$
(i.e. absorption d'une énergie de fréquence ν_0)



Remarque : il faut de plus une variation du moment dipolaire de la molécule pour observer une absorption notable (« règle de sélection »).

les liaisons symétriques n'absorbent que très peu :

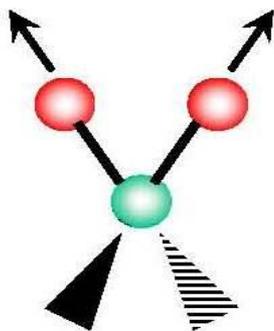
Alcyne symétrique $H-C\equiv C-H$: la liaison $C\equiv C$ n'absorbera pas en IR.

Une molécule polyatomique non linéaire constituée de N atomes présente **$3N-6$ modes normaux de vibration.**

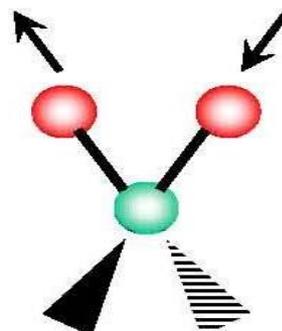
- A chacun de ces modes correspond une fréquence d'absorption ν_0 .
- Les modes de vibration peuvent être symétriques ou antisymétriques.
- Bandes de vibrations d'élongation (stretching):
les longueurs varient.
- Bandes de vibrations de déformation angulaire (bending):
les angles de liaisons varient.

Vibration d'élongation (stretching)

Elongation
Symétrique

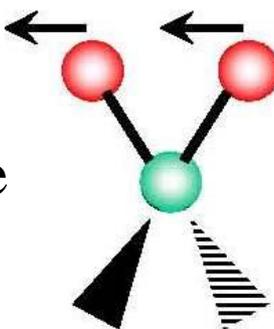


Elongation
Antisymétrique

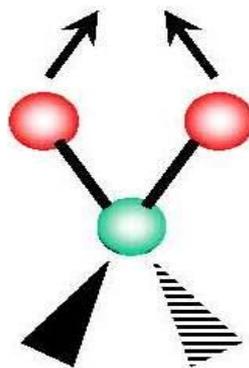


Vibration de déformation angulaire (bending)

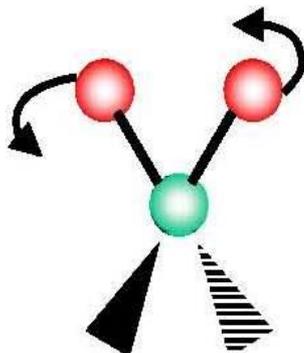
Rotation plane
ou bascule



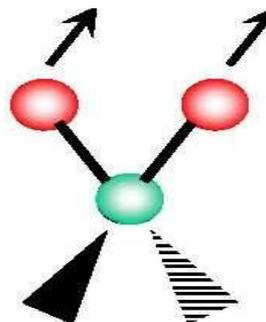
Cisaillement



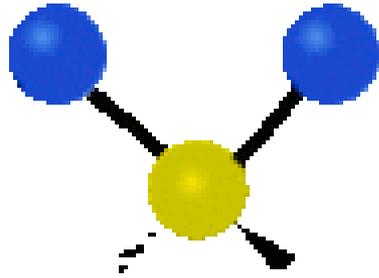
Torsion
(twisting)



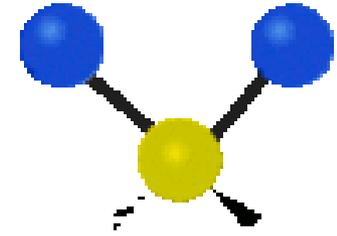
Balancement
ou agitation



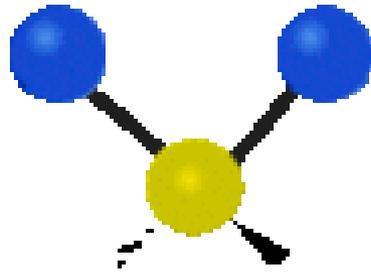
Etirement
symétrique



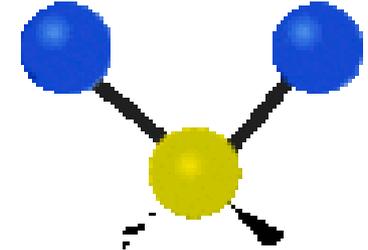
Etirement
antisymétrique



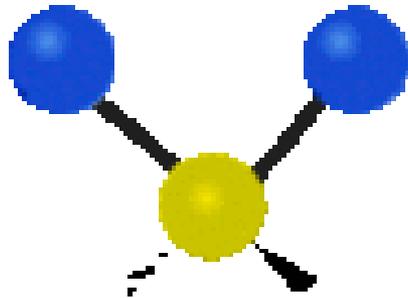
Cisaillement



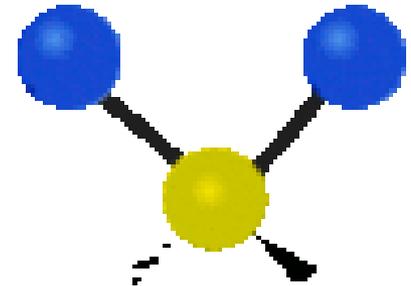
Bascule



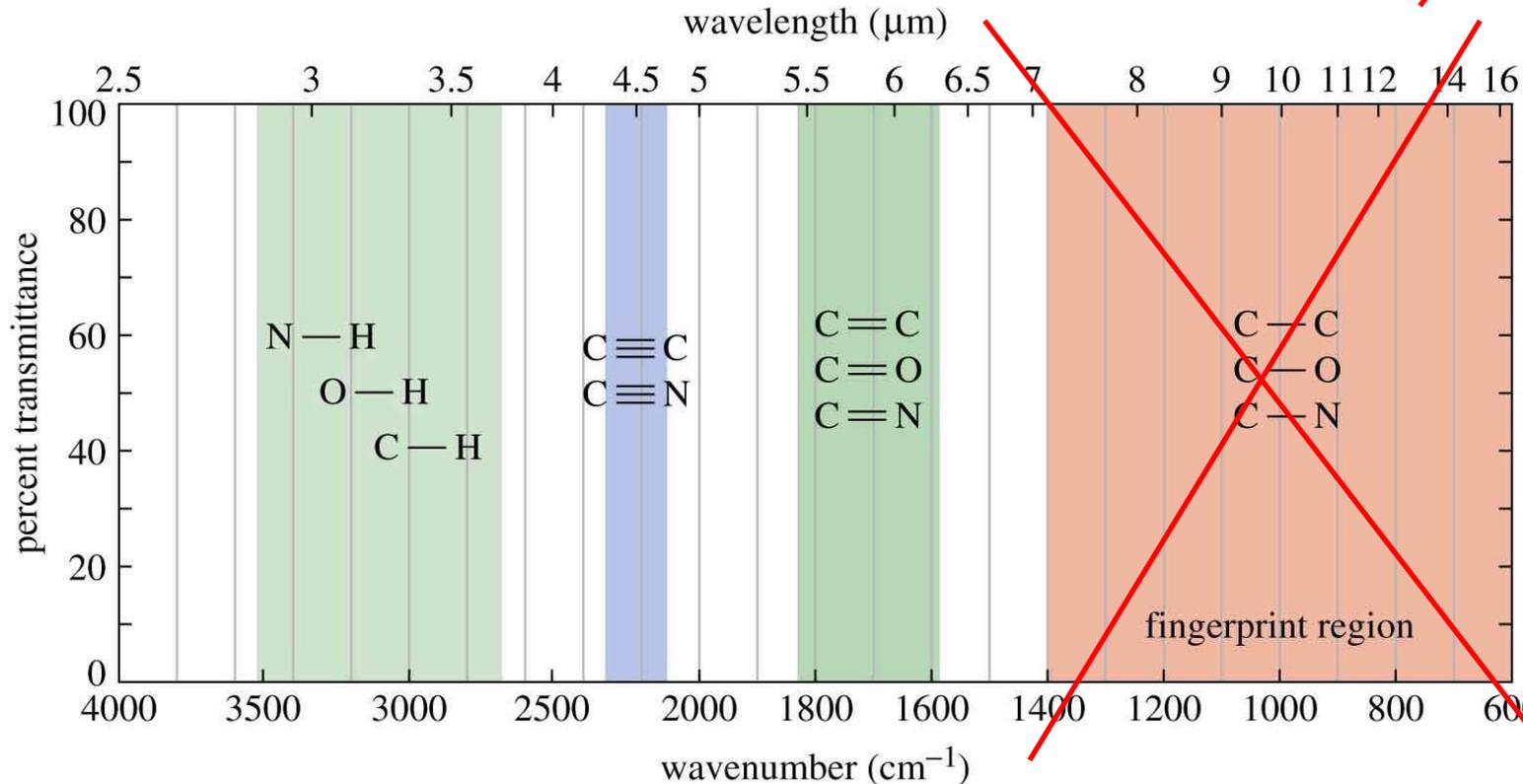
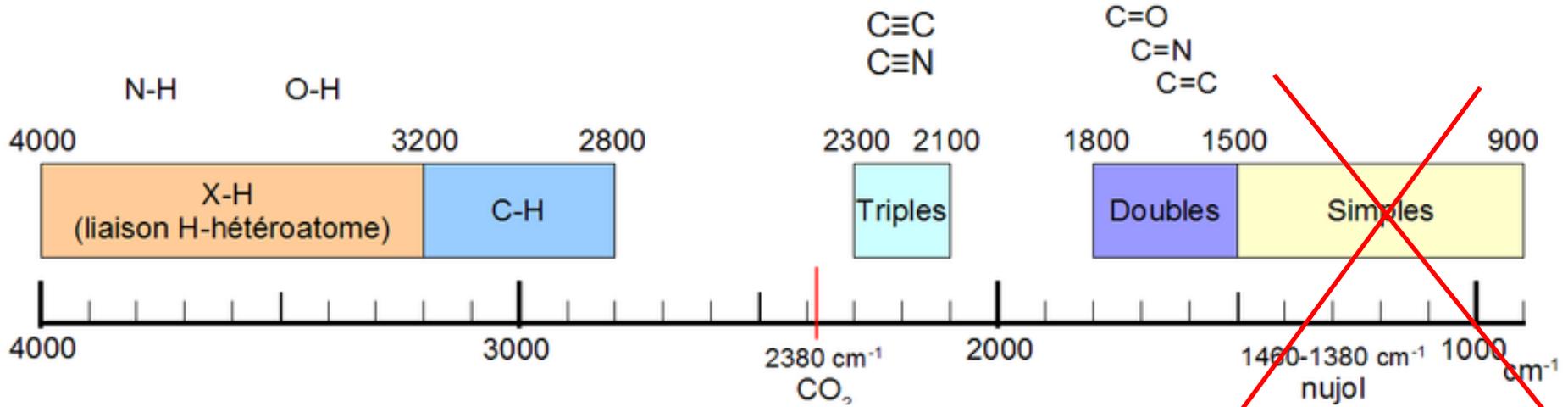
Agitation



Torsion



ENCORE PLUS SIMPLIFIEE!

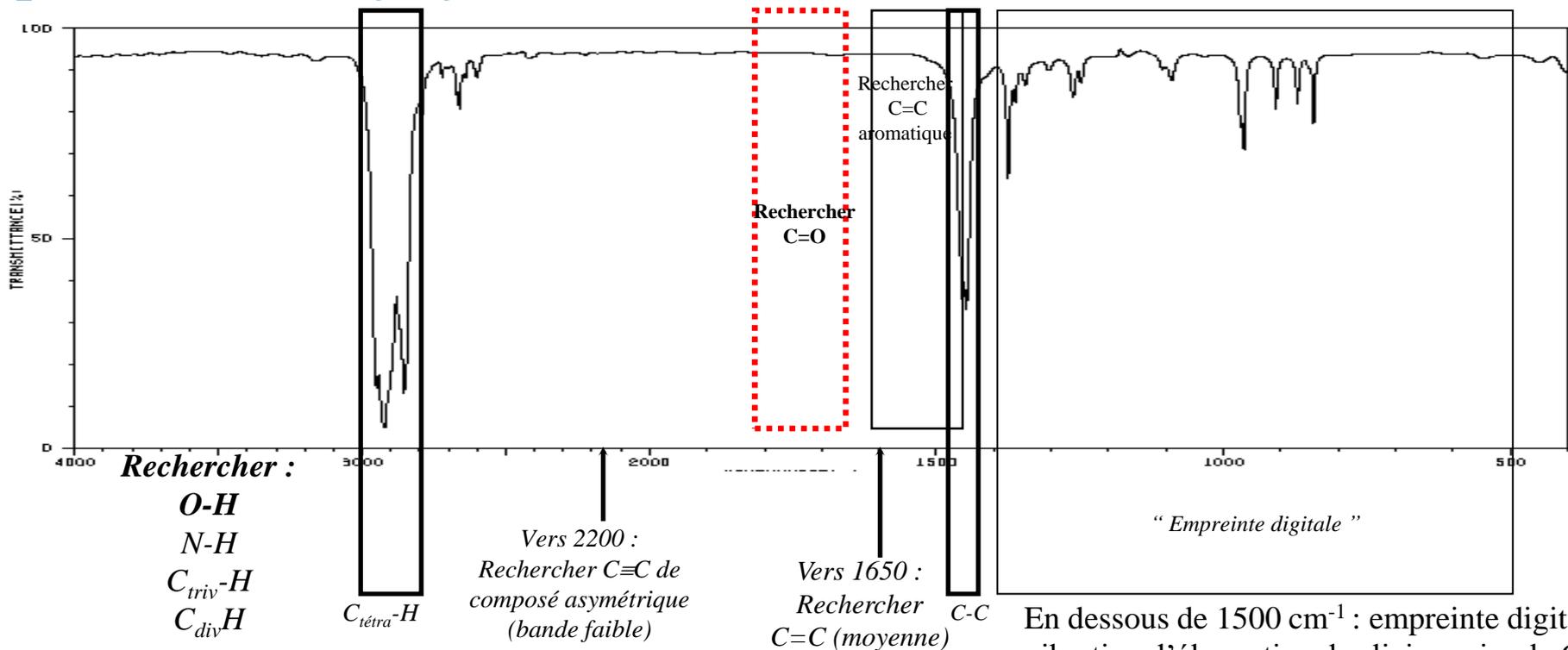


Non merci!



La conjugaison abaisse de 20 à 40 cm^{-1} le nombre d'onde.

Spectre du méthylcyclohexane



μ petit

(H lié à C, N ou O) : $\sigma > 2800 \text{ cm}^{-1}$

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \omega_0^2 = \frac{k}{\mu}$$

μ moyen : en liaison simple : (C-C, C-O ...) : $\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$
 liaison multiple : **k plus grand** : (C=C, C=O) : 1650 à 1800 cm⁻¹
 À une liaison forte correspond un ν_0 grand:
 $\nu_0(\text{C}\equiv\text{C}) > \nu_0(\text{C}=\text{C}) > \nu_0(\text{C}-\text{C})$

Remarque : la conjugaison abaisse le nombre d'onde de l'ordre de 30 cm⁻¹

(voir sur l'écriture des “ formes limites ” : l'indice de liaison est diminué par conjugaison)

Autres remarques en vrac

IR essentiellement pour l'identification de liaison et de groupes d'atomes mais aussi pour la *comparaison* du spectre de la molécule étudiée avec un spectre de référence.

⇒ identifier les liaisons ou groupes fonctionnels dans un composé inconnu

⇒ en synthèse : vérifier qu'une modification de liaison ou de groupe fonctionnel a bien fonctionné, et vérifier la pureté du produit obtenu.

Les bandes sont plus ou moins intenses (règles de sélection)

Les bandes sont plus ou moins larges (effet d'environnement surtout)

penser à l'élargissement des bandes O-H lorsque l'hydrogène est engagé dans une liaison hydrogène.

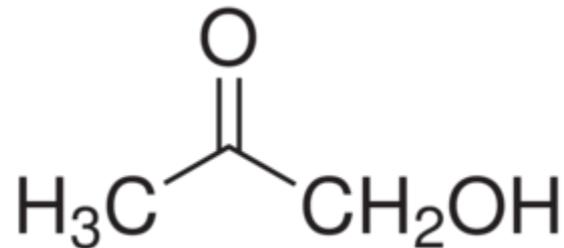
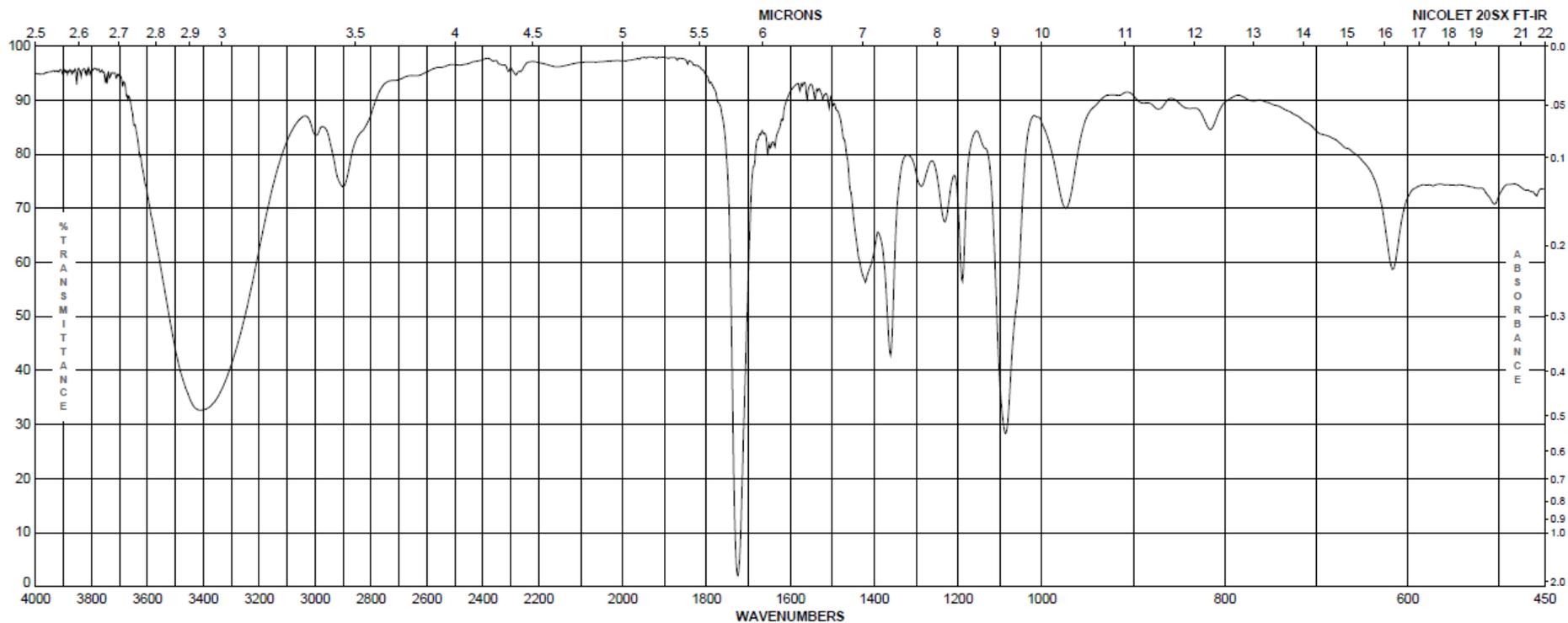
Il peut apparaître des harmoniques (*à des nombres d'ondes doubles ou triples du nombre d'onde du fondamental*)

Il existe des couplages entre les différentes absorptions

(ex : dédoublement de $-NH_2$, 2 pics voisins, contre 1 seul pic pour NH).

L'IR CARACTERISE DES LIAISONS ET NON DES FONCTIONS.

<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html>

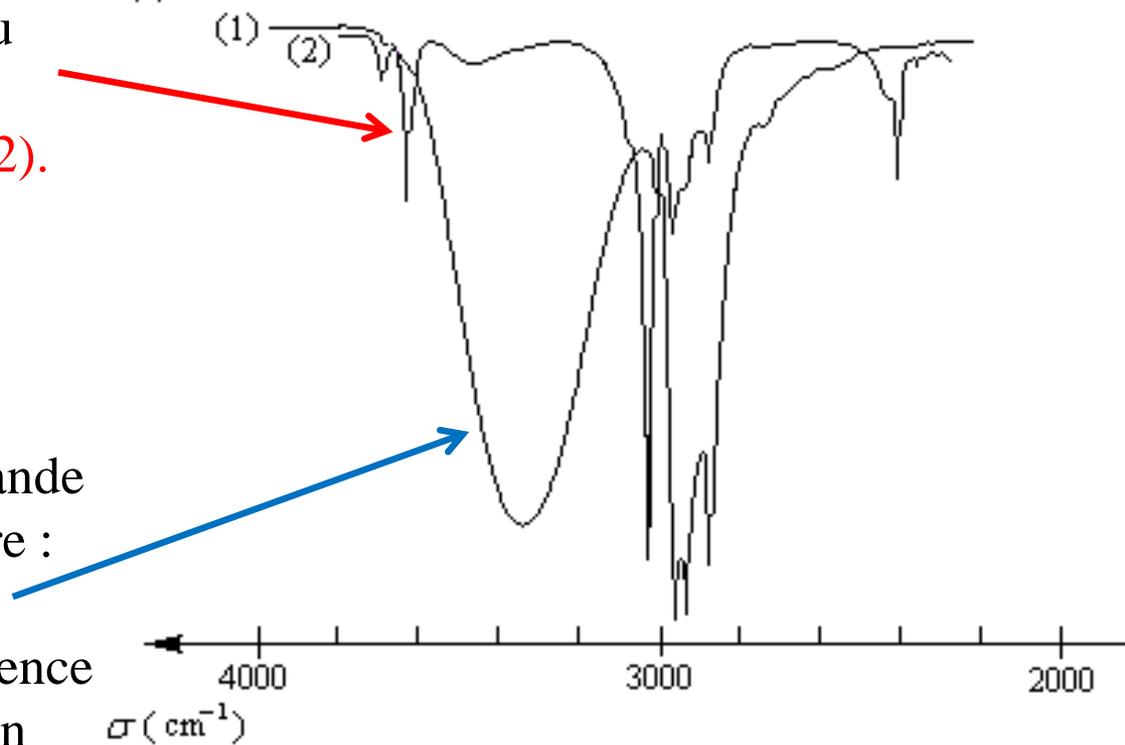


MISE EN EVIDENCE DE LA LIAISON HYDROGENE

Par dilution dans un solvant aprotique comme CCl_4 , cette bande disparaît au profit d'un pic fin situé dans la zone :
• $3590 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 3650 \text{ cm}^{-1}$ (courbe 2).

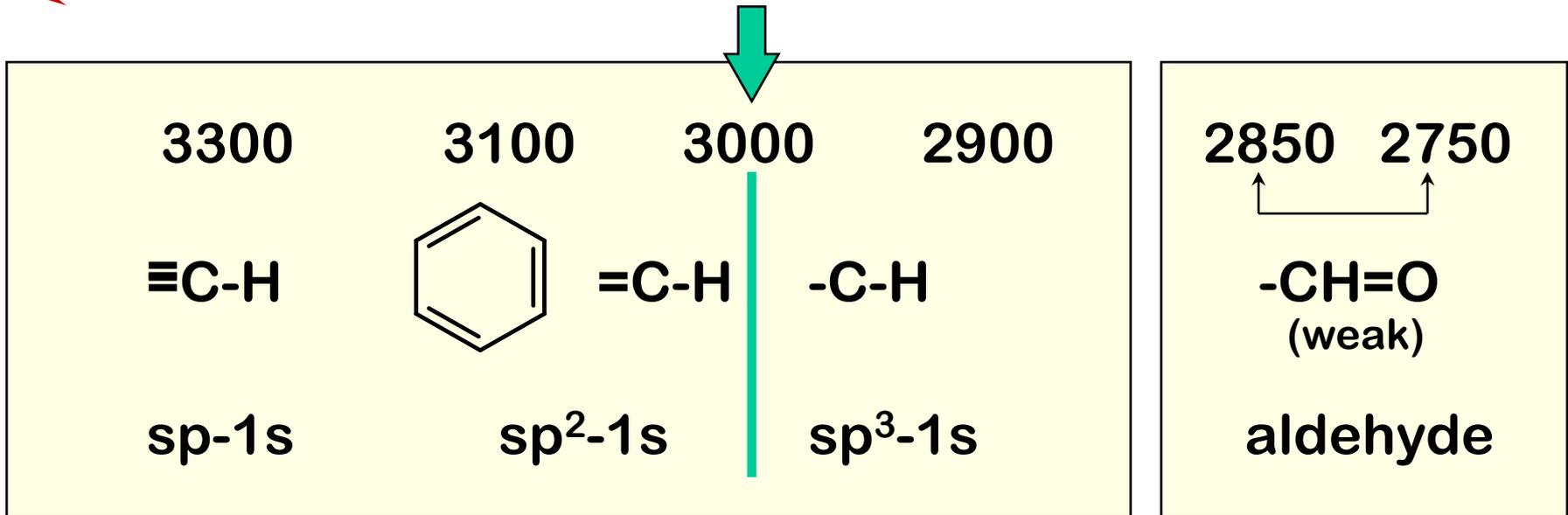
lorsque **l'alcool est pur ou dans un solvant protique**, on observe une bande *large* dans la partie gauche du spectre :
 $3200 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 3400 \text{ cm}^{-1}$.

Elle correspond à la vibration de valence des liaisons O-H associées par liaison hydrogène intermoléculaire (courbe 1) ;



Les liaisons fortes ont des constantes de force de liaison plus grandes et absorbent à des plus hautes fréquences.

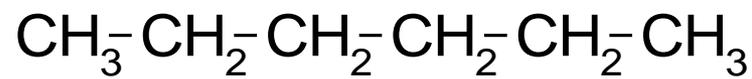
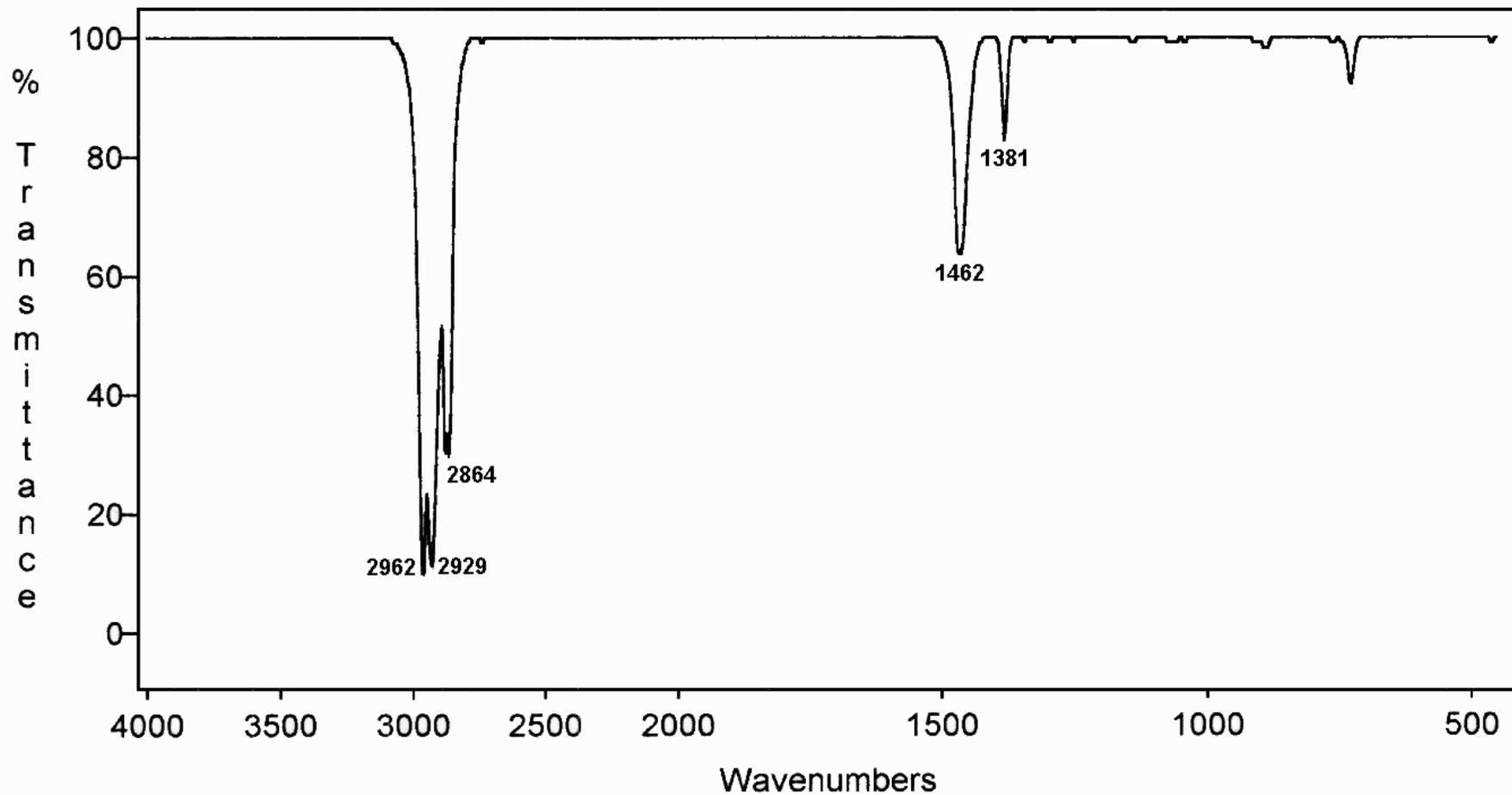
Fréquence croissante (cm⁻¹)



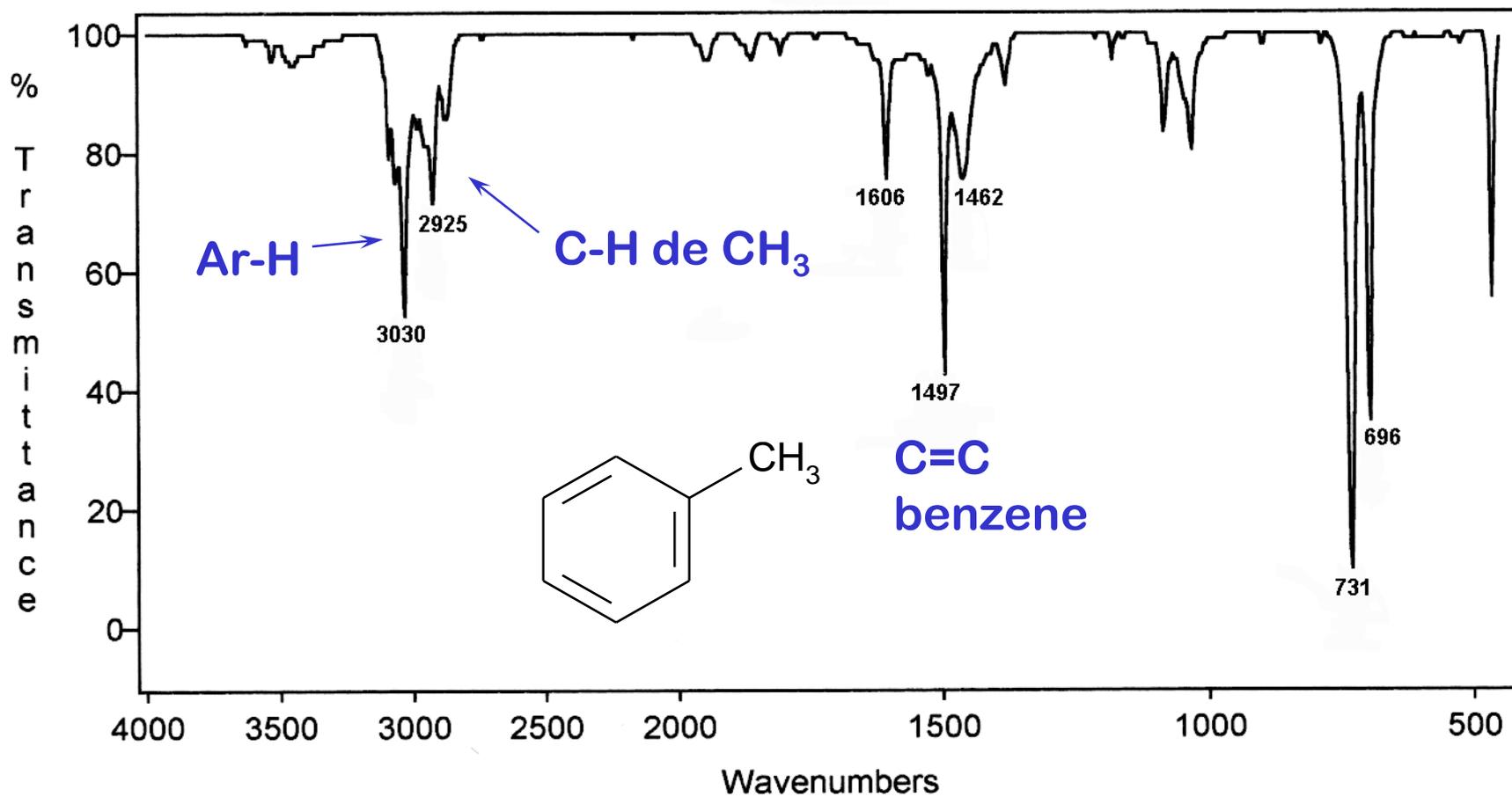
Augmentation du caractère s de la liaison

Augmentation de la force de la liaison C-H

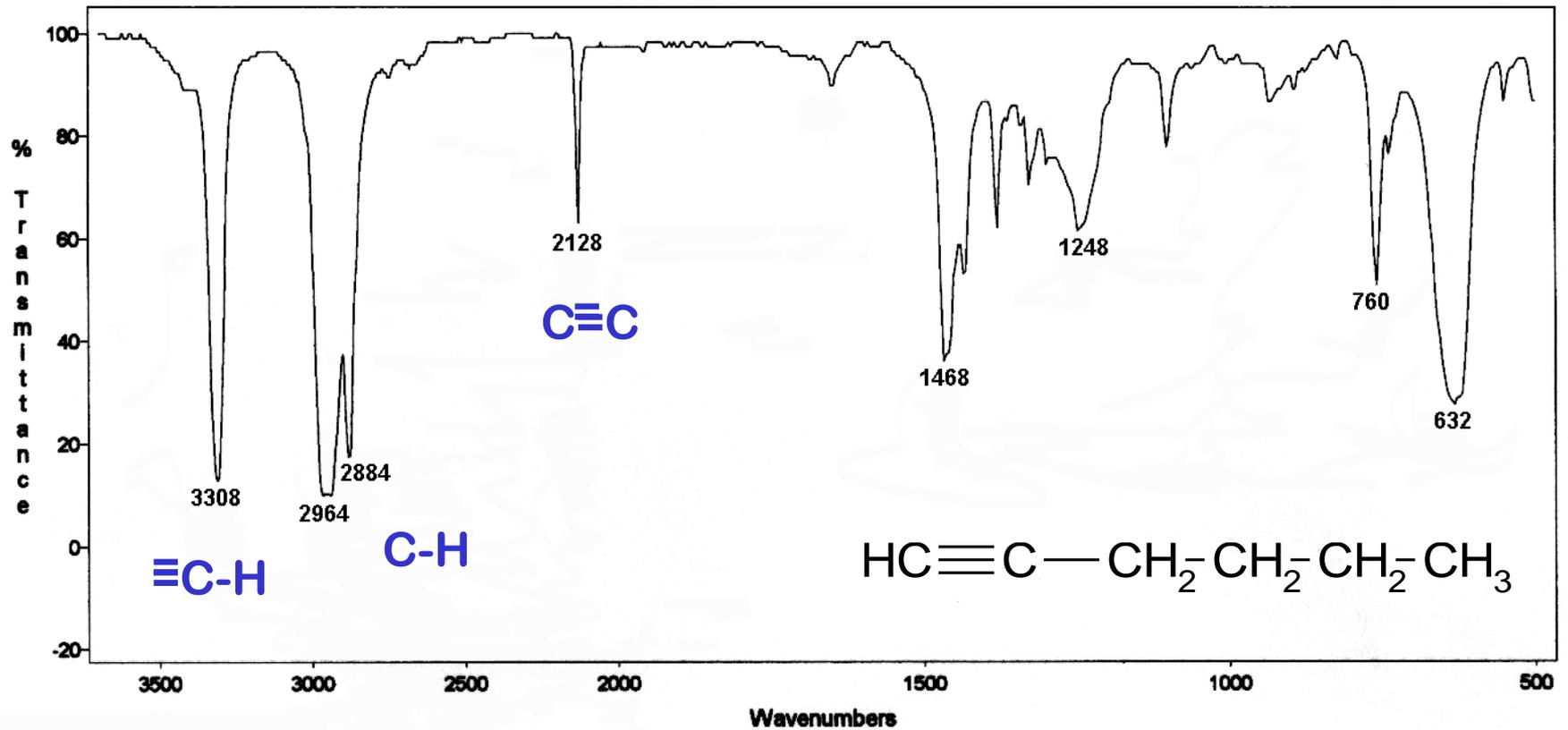
Augmentation de la constante de force de liaison k



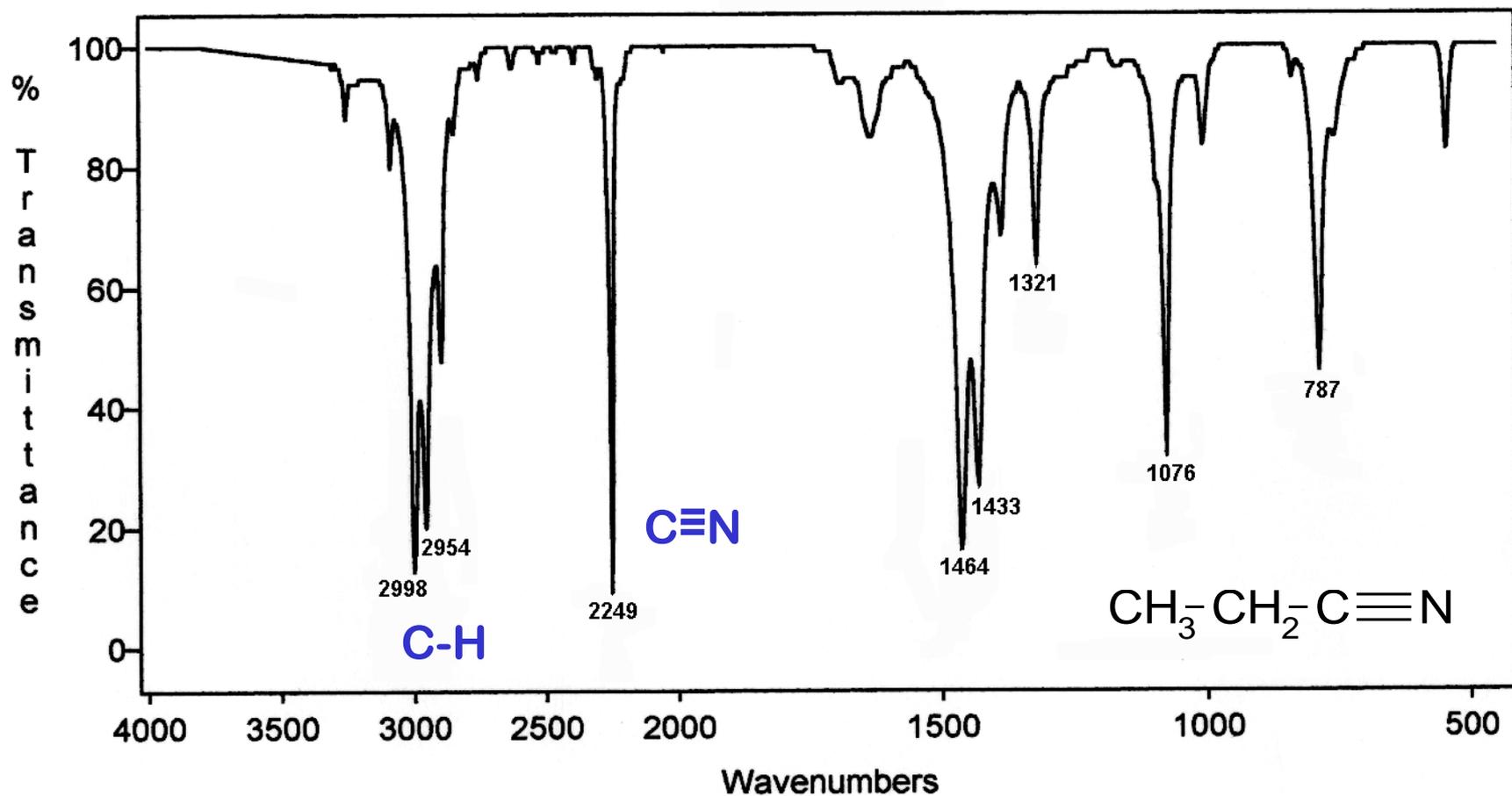
Toluene



Hex-1-yne

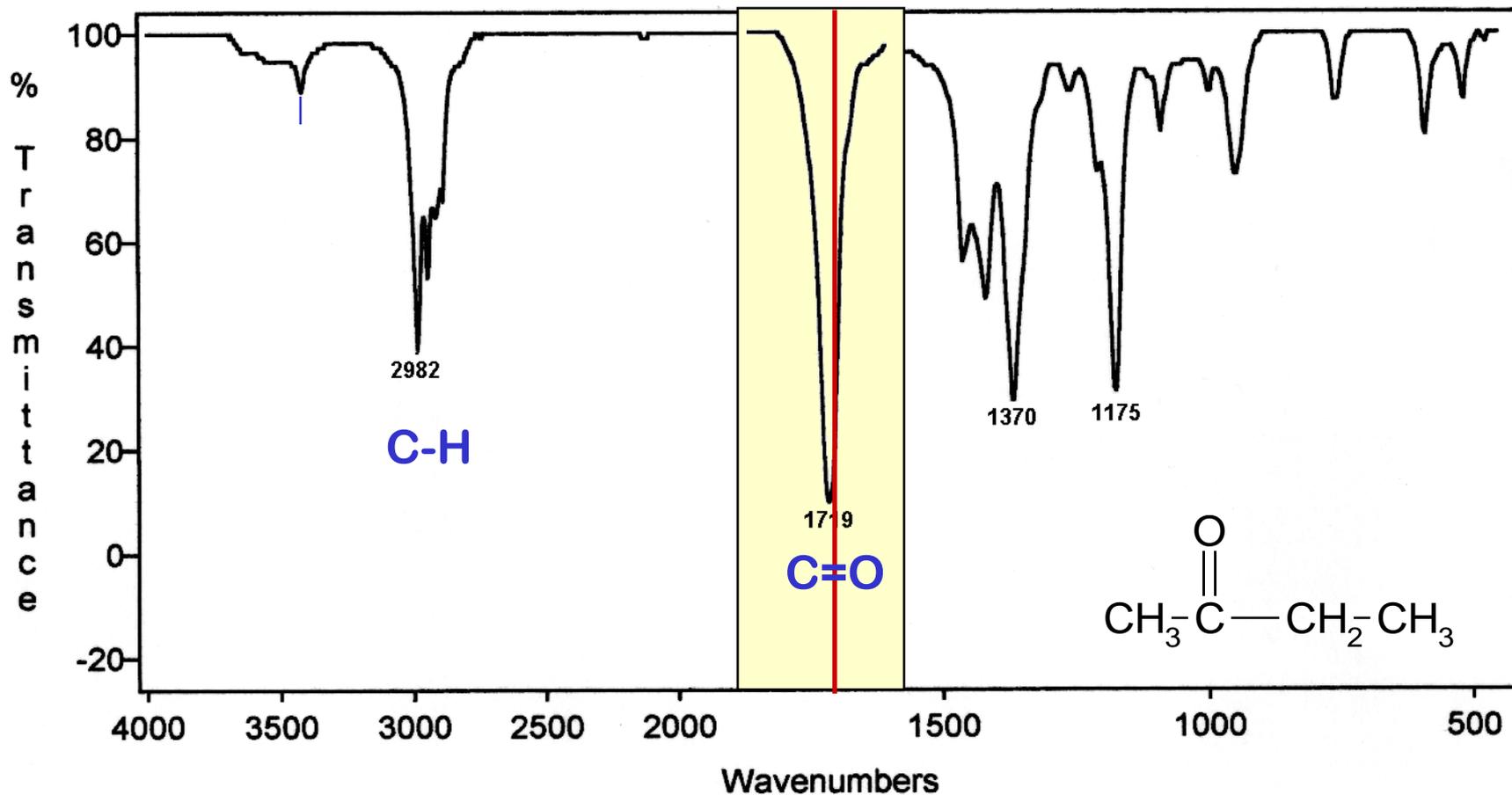


Propanenitrile

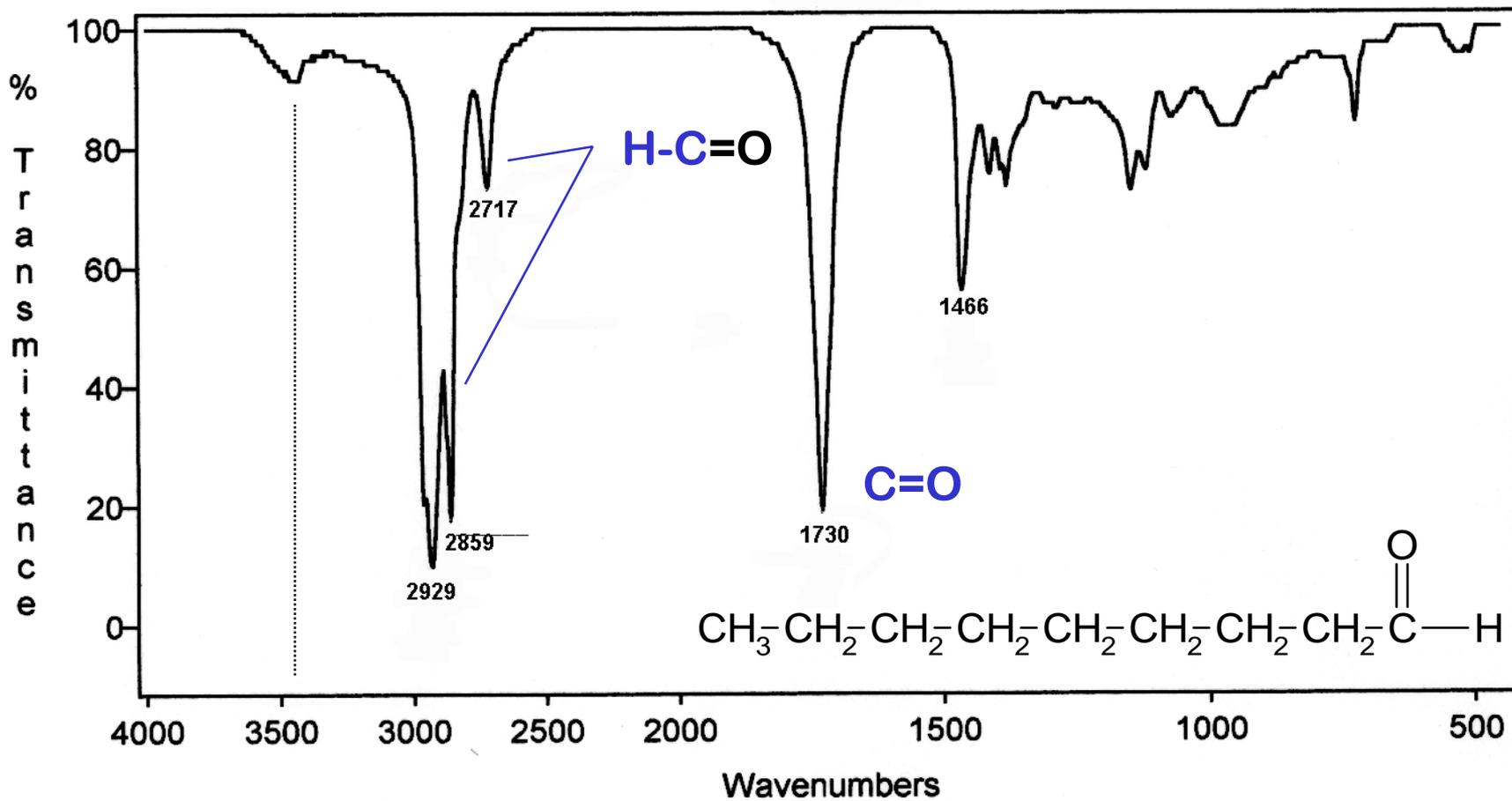


Butan-2-one

1715

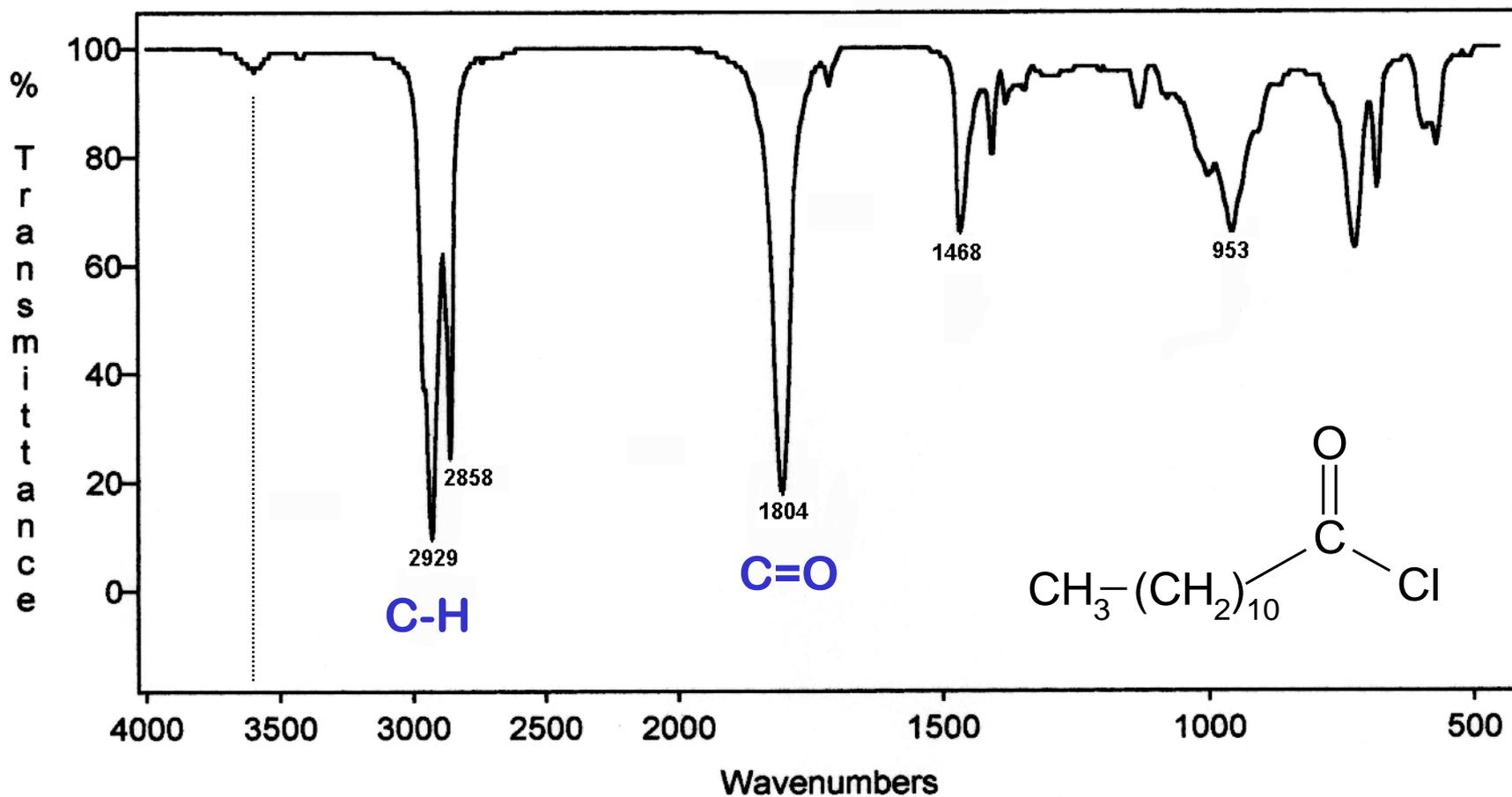


Nonanal



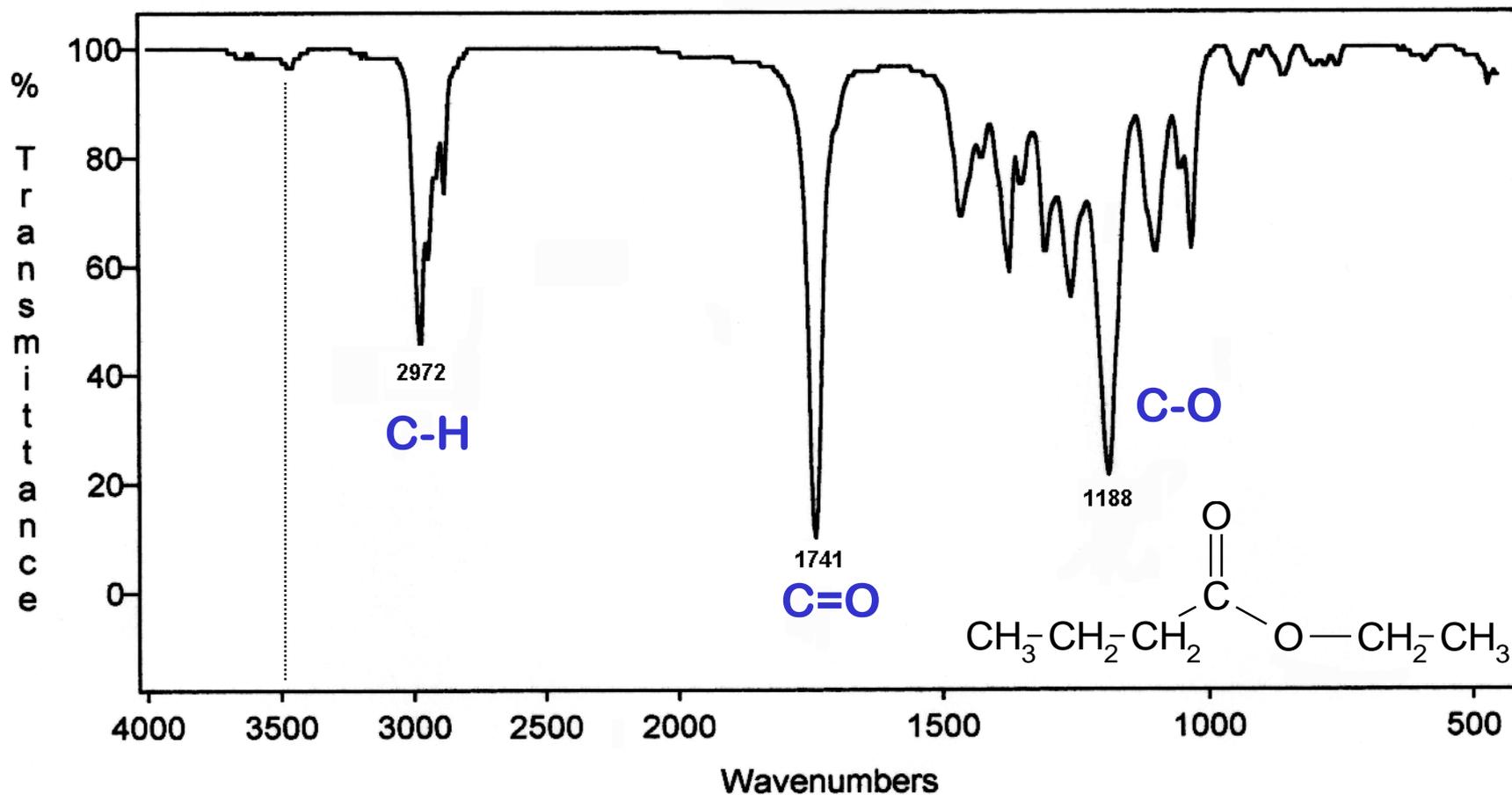
3460

Chlorure de Dodécanoyle



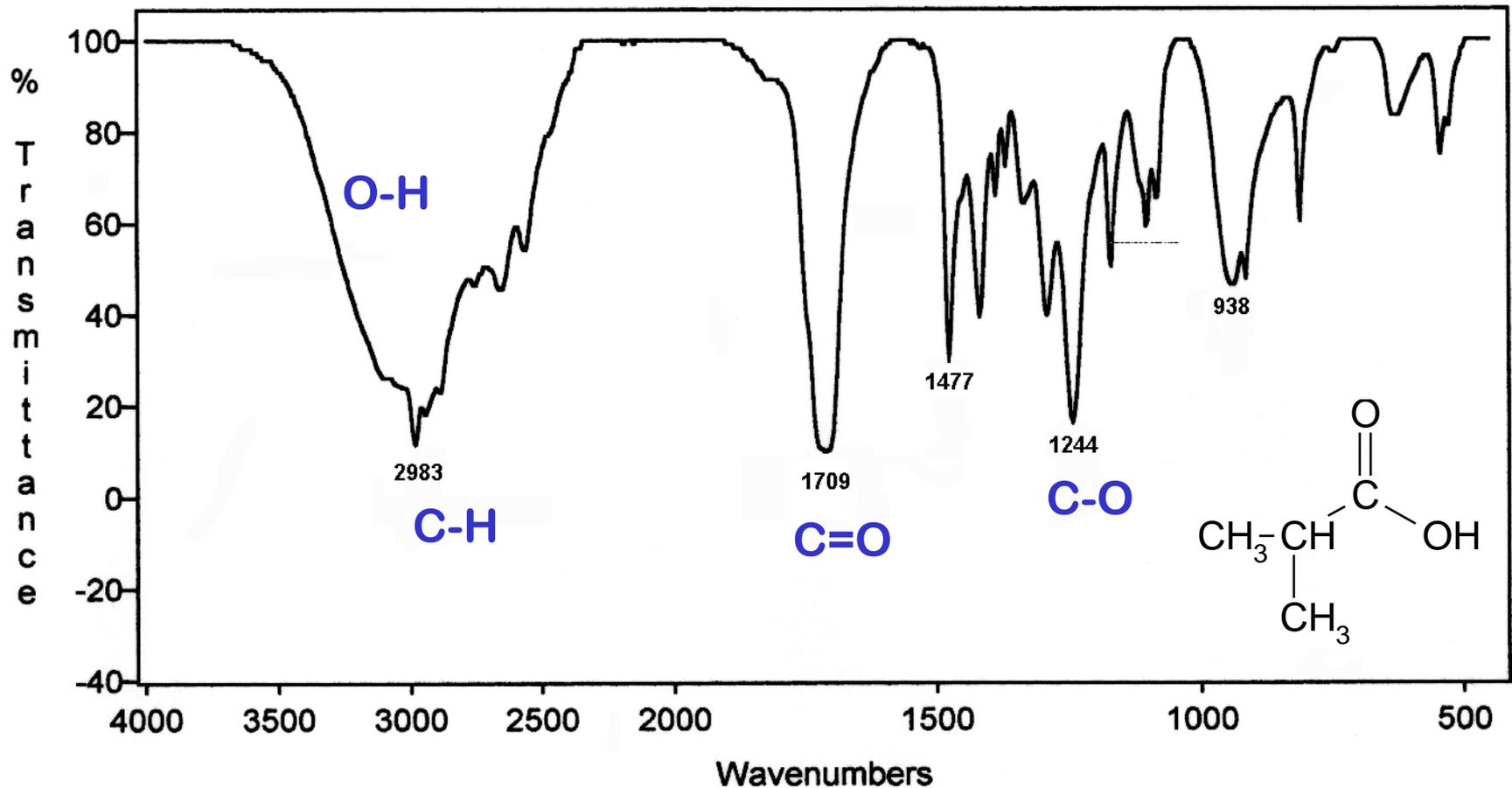
3608

Butanoate d'éthyle

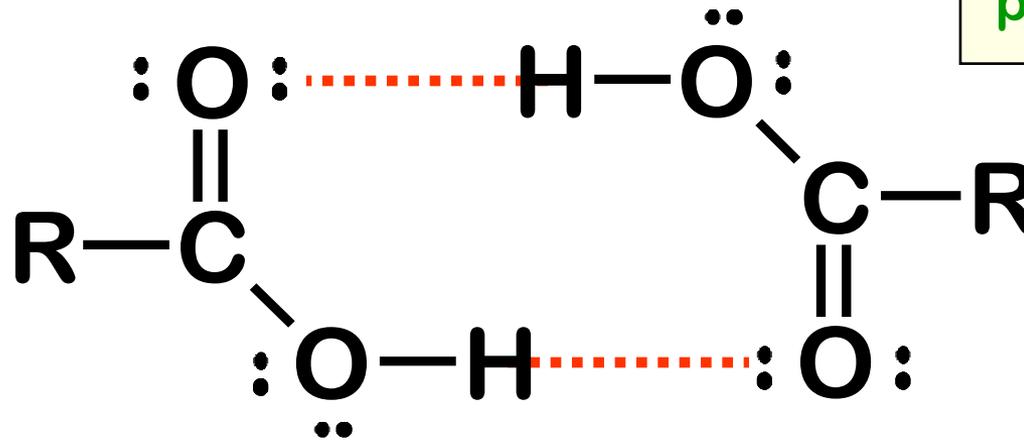


3482

Acide 2-Methylpropanoïque



Dimère d'acide carboxylique

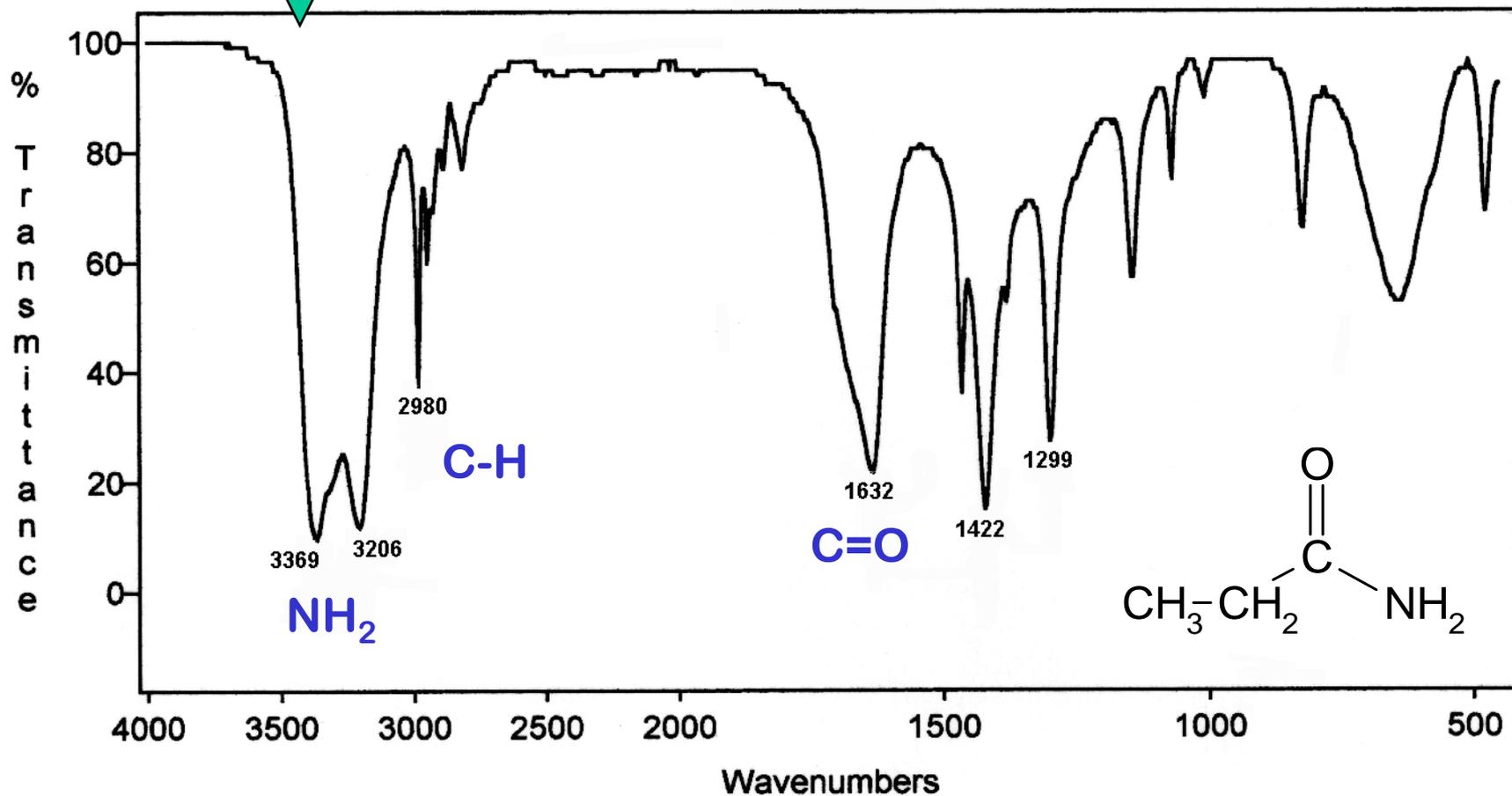
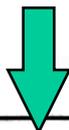


Plus faible
nombre d'onde
pour C=O

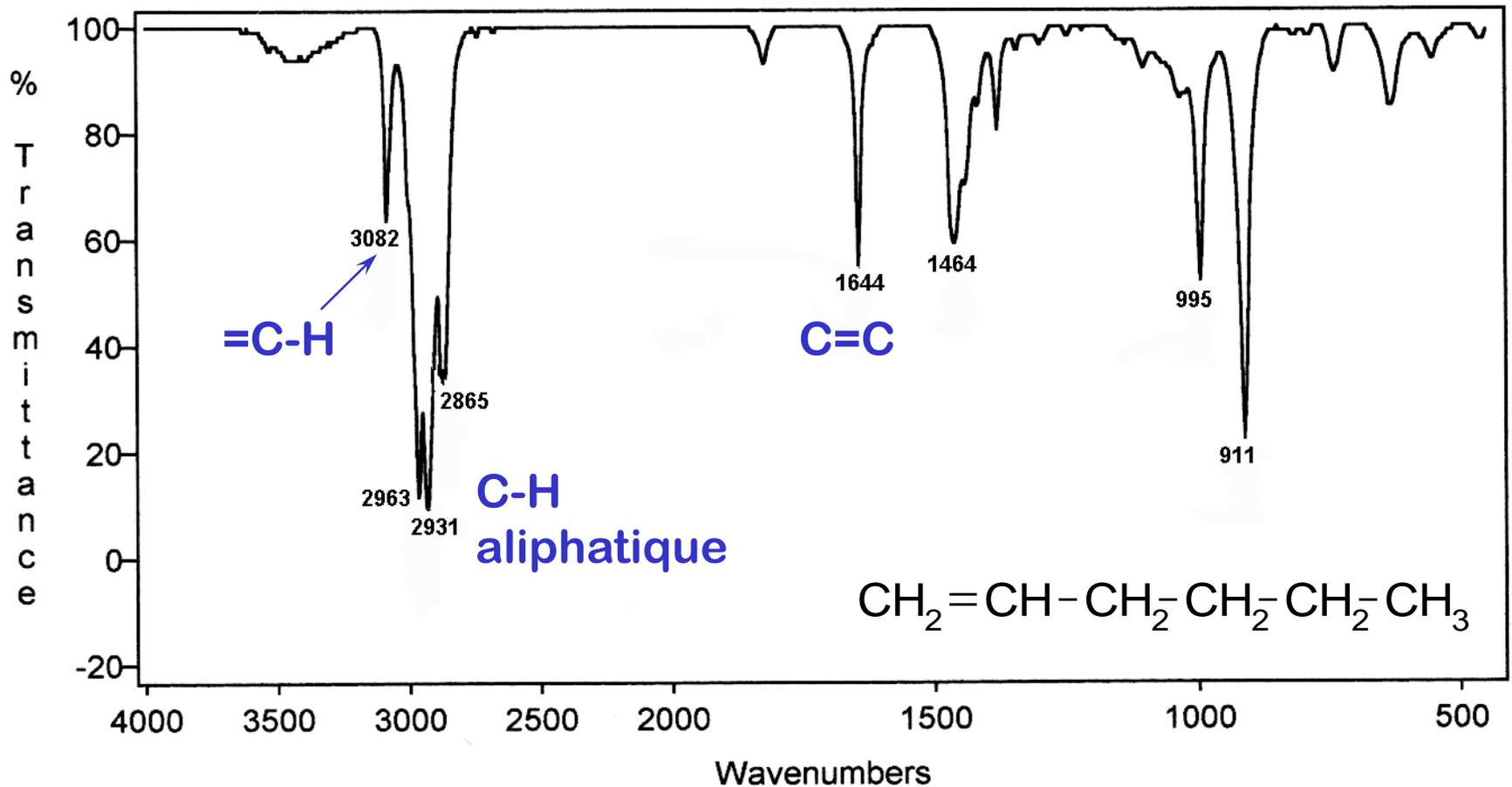
Aussi
pour O-H

Les fortes liaisons dans le dimère affaiblissent les liaisons O-H et C=O et abaissent les nombres d'ondes de résonance.

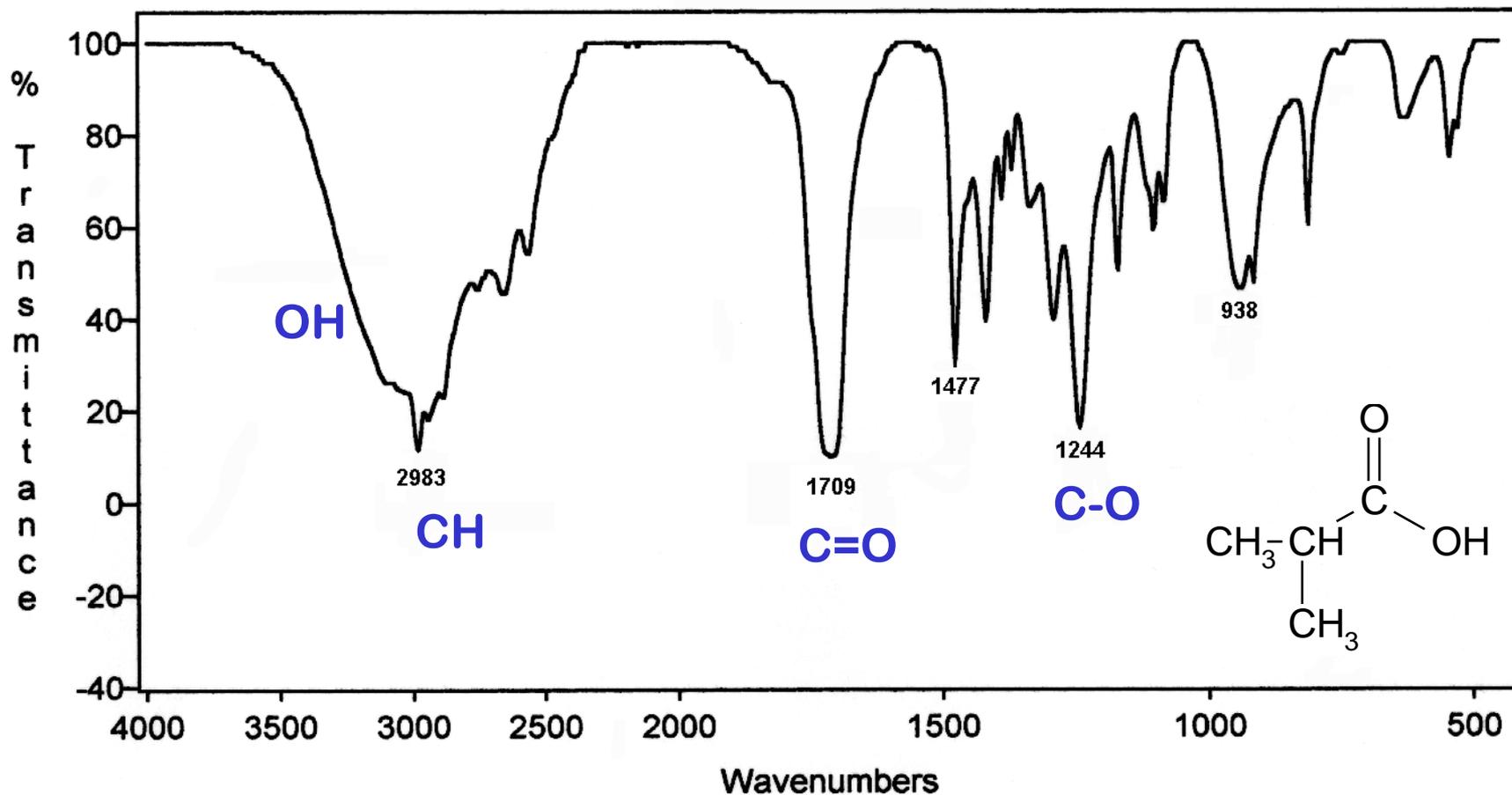
Propanamide



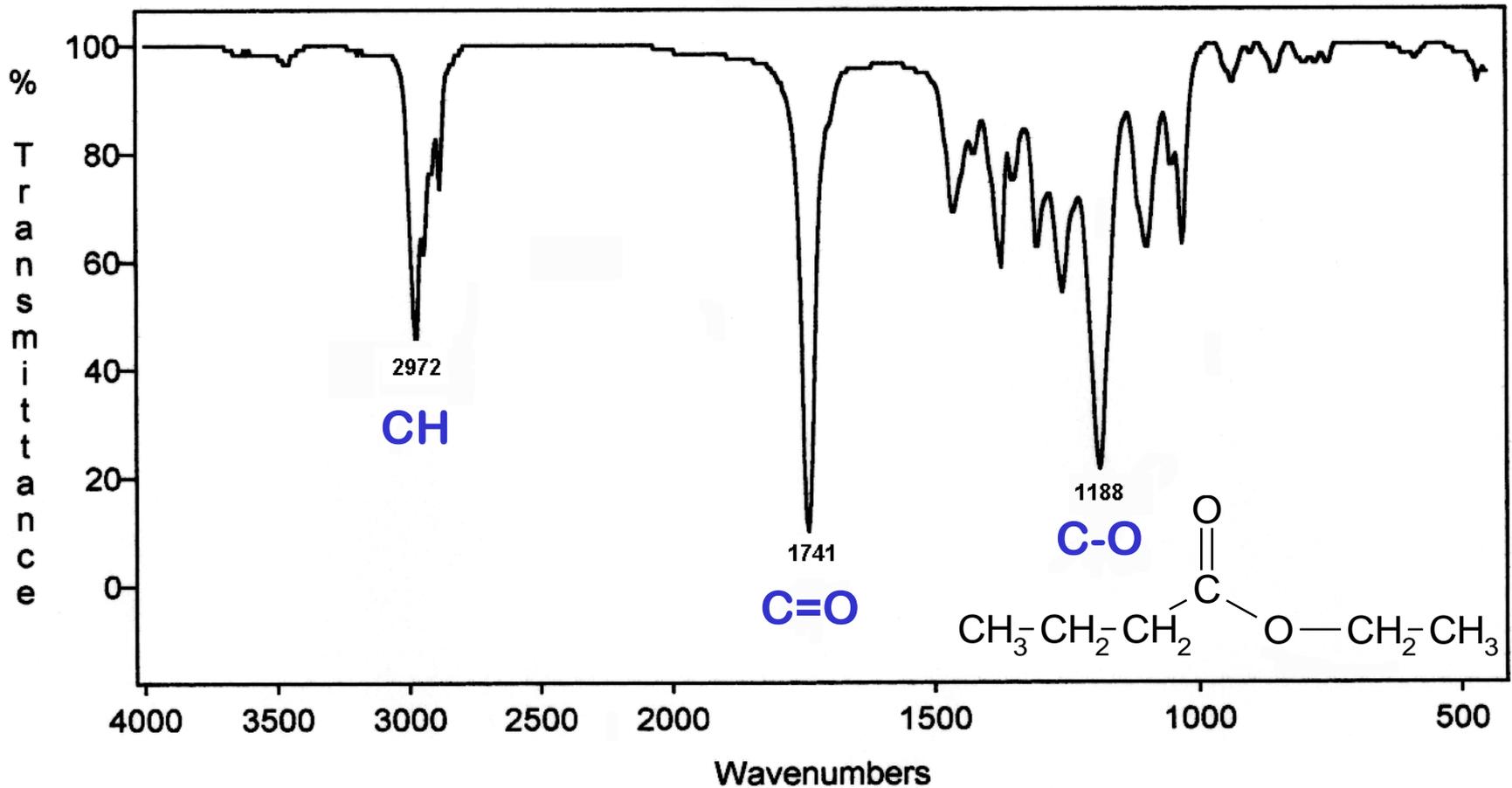
Hex-1-ene



Acide 2-Methylpropanoïque



Butanoate d'éthyle



RMN du proton

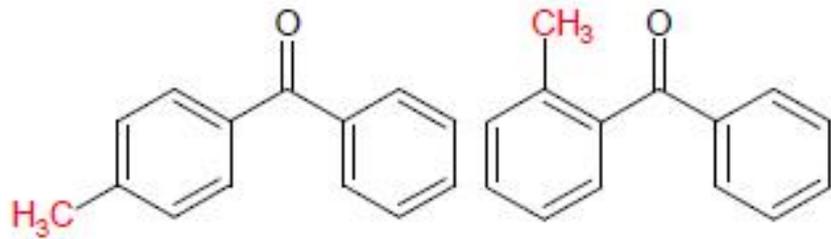
- Les noyaux des atomes absorbent et réémettent l'énergie en présence des RF (1946).
- Felix BLOCH et Edward PURCELL
(Prix Nobel de Physique en 1952)



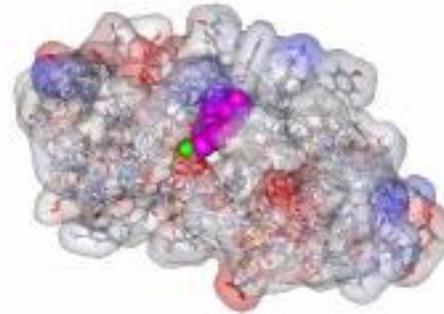
Equation de BLOCH

La RMN est née en 1946 et a explosé vers de multiples applications :

- la chimie avec l'élaboration des structures chimiques et la dynamique moléculaire,

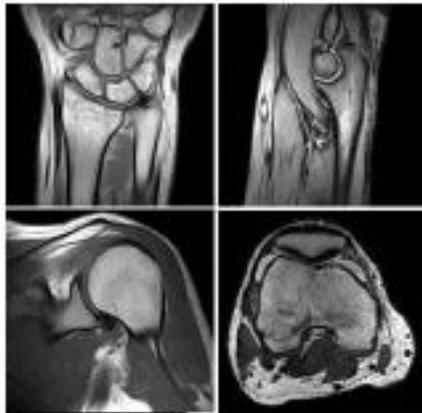


4-méthylbenzophénone ou 2-méthylbenzophénone ??



Complexe aspirine –
phospholipase A2

- le domaine médical avec l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)...



Le qualificatif "Nucléaire" a
disparu de l'intitulé pour ne pas
effrayer (à tort !) les malades...

Pourquoi étudier la RMN ?

- Etudes Structurales (détermination)
 - Chimie des produits naturels
 - Chimie de synthèse (outil analytique de choix des organiciens)
- Etudes de la dynamique des systèmes
 - Cinétiques de réaction
 - Etude des équilibres (chimiques ou structuraux)
- Structure tridimensionnel (3D) des macromolécules
 - Protéines
 - ADN/ARN
 - Polysaccharides
- Recherche pharmaceutique
 - Relation Structure Activité
- Médecine - Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)
sans « nucléaire » !!
- Etc.

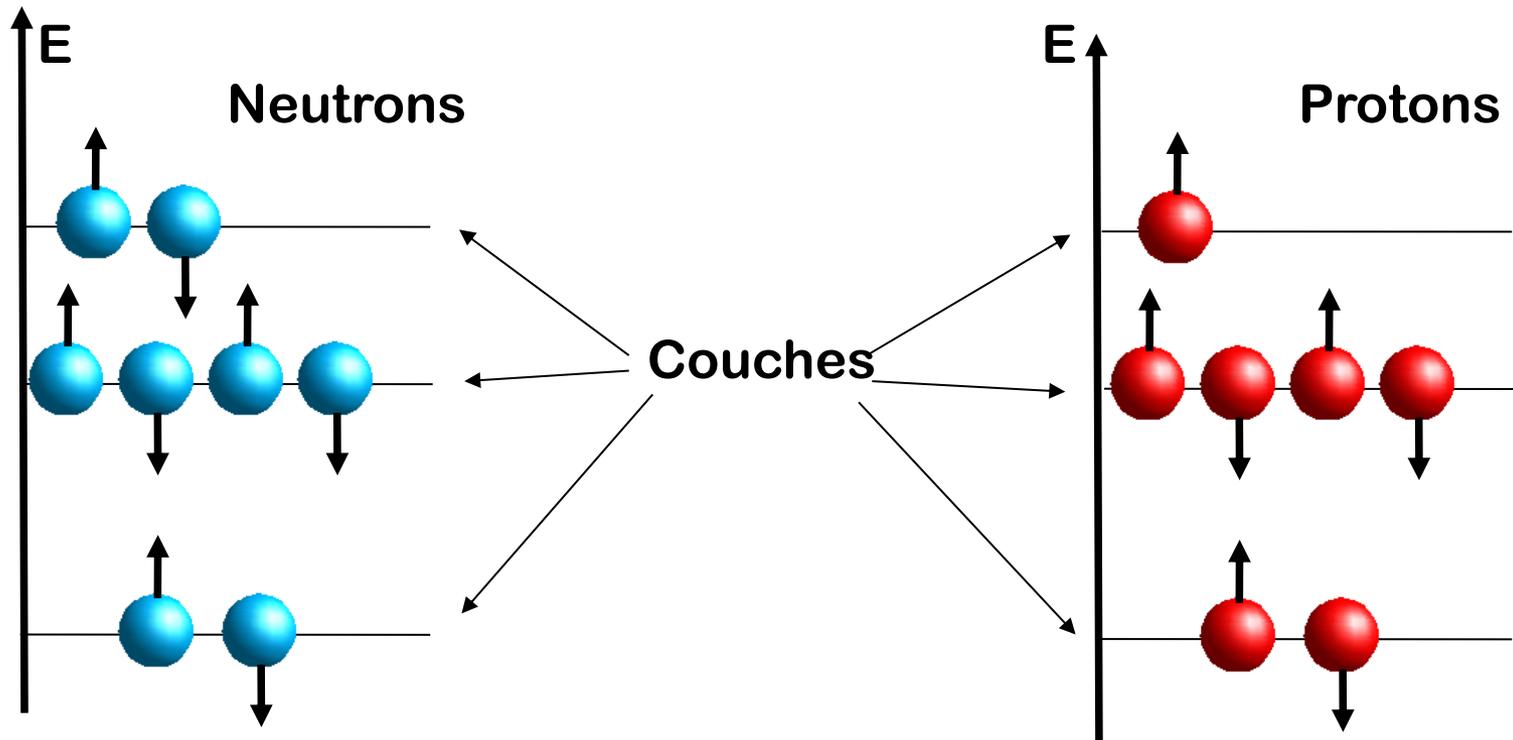
Attention :

- ❑ Rien de la présentation théorique simpliste suivante n'est à apprendre.
- ❑ Seules les conséquences sur les spectres sont à retenir.



Pour faire très très simple... voire simpliste

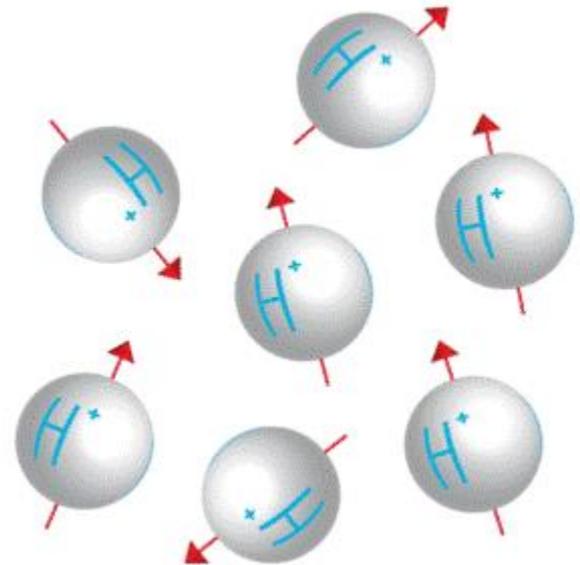
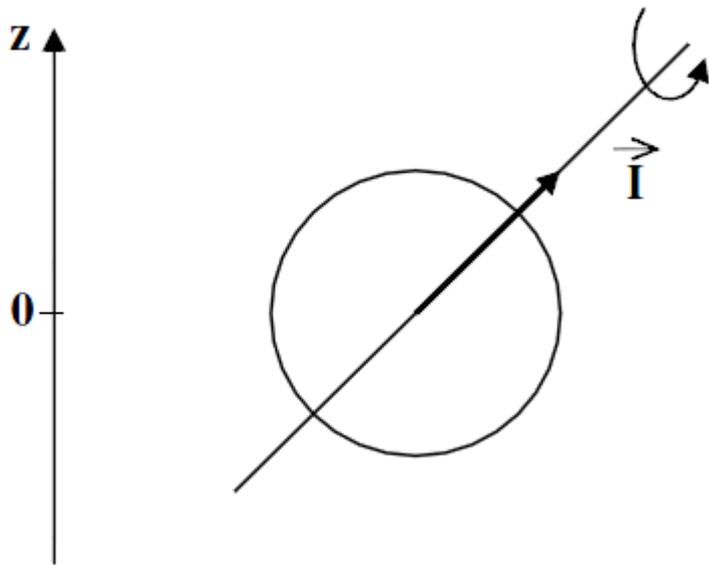
L'énergie du noyau est quantifiée. Le noyau est caractérisé par une série de configuration des protons et neutrons sur leurs couches, ce qui donne une série de niveaux d'énergie qui est la signature du noyau (notion de **spin nucléaire**).



Dans le noyau, les protons et les neutrons se regroupent par niveaux d'énergie (couches).

Le spin: *propriété quantique qui ne possède pas d'équivalent classique* .

Image élémentaire de physique classique : consiste à l'associer à la rotation de la particule sur elle-même (to spin : tourner.)



En l'absence de champ magnétique, la direction et sens du vecteur spin est aléatoire.

Seuls les **noyaux** de **nombre de spin (I) $\neq 0$** peuvent émettre ou absorber des ondes électromagnétiques.

Nombre de masse (A) & nombre de charge (Z) pairs , $I = 0$ (^{12}C , ^{16}O)

Nombre de masse pair & nombre de charge impair , $I = \text{entier}$ (^{14}N , ^2H , ^{10}B)

Nombre de masse impair, $I = \text{demi entier}$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P)

Element	Z	N	spin	$\gamma/2\pi$ (MHz/T)
^1H	1	0	$1/2$	42,6
^{19}F	9	10	$1/2$	40,0
^{31}P	15	16	$1/2$	17,2
^{23}Na	11	12	$3/2$	11,3
^{13}C	6	7	$1/2$	10,7
^{12}C	6	6	0	-

Noyaux utilisés en RMN: essentiellement ^1H et ^{13}C

La mécanique quantique prévoit que les états de spin nucléaire sont quantifiés. \vec{I}

Le spin nucléaire peut être décrit par un opérateur vectoriel de module $\|\mathbf{I}\|$ et dont la projection sur un axe fixe arbitraire est notée I_z .

Soit un champ magnétique appliqué B_0 suivant (Oz) , le spin ne peut prendre que $2I+1$ orientations.

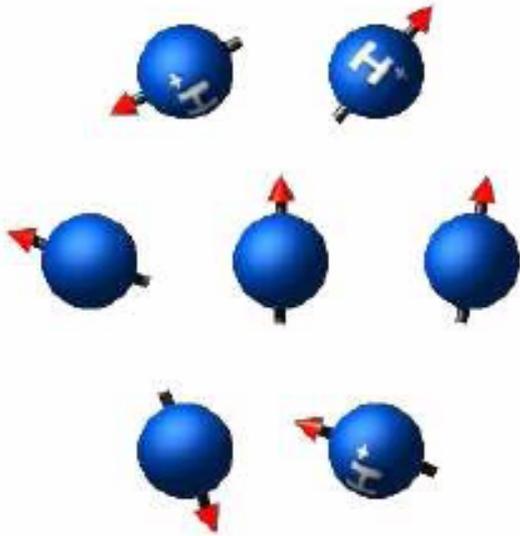
$$\|\vec{I}\| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

$$I_z = m_l \cdot \hbar$$

$$-I \leq m_l \leq +I$$

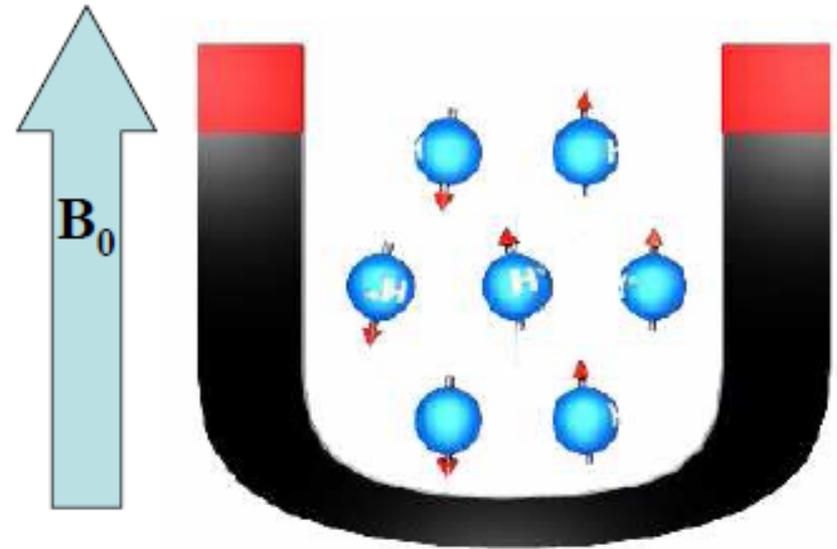
$$\Delta m_l = 1$$

En l'absence de champ magnétique



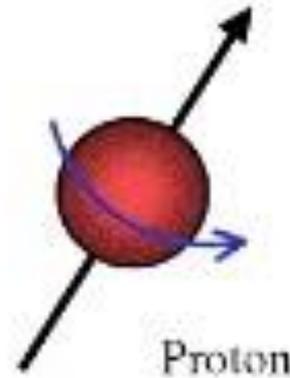
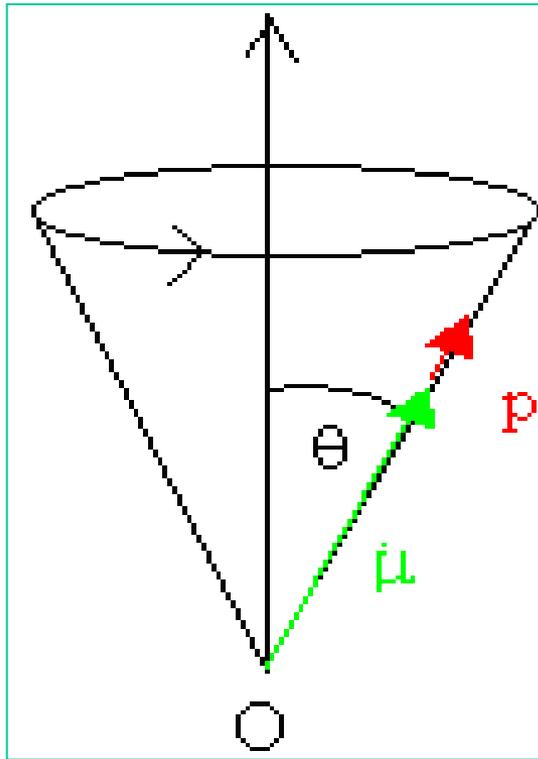
Absence d'orientation privilégiée

En présence d'un champ magnétique B_0 uniforme

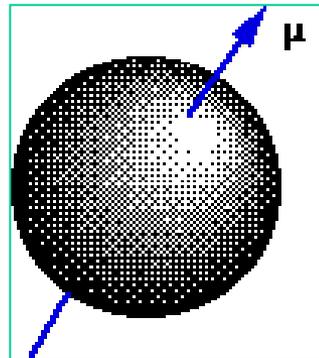
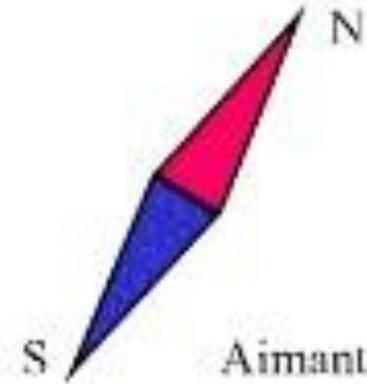


Les spins prennent $(2I + 1)$
orientations définies

Au spin est associé un moment magnétique



=



$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

γ : rapport gyromagnétique dépendant du noyau

$$\|\mu\| = \gamma \cdot \hbar \sqrt{I(I+1)}$$

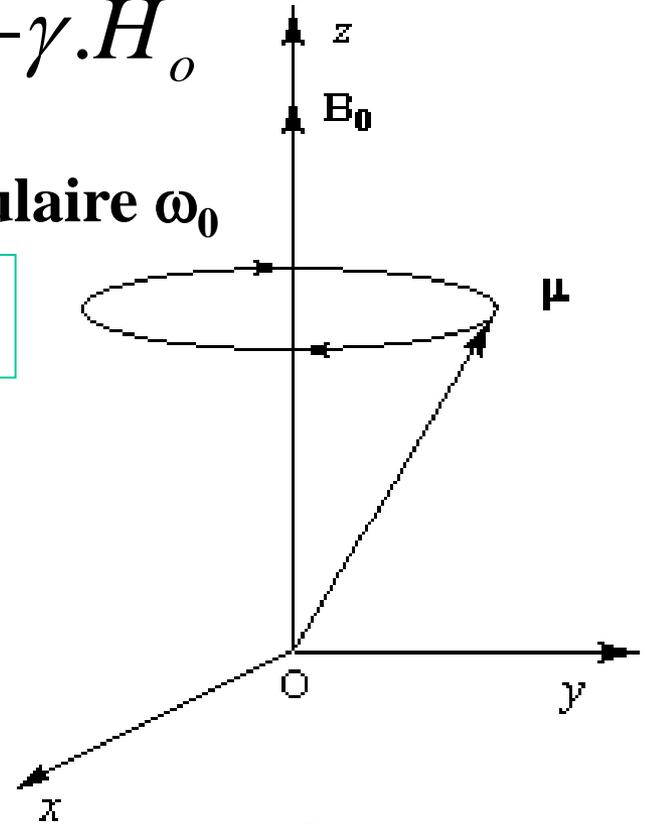
$$\mu_z = \gamma \cdot m_l \cdot \hbar$$

L'application d'un *champ magnétique statique externe* \mathbf{H}_0 , crée une interaction avec le moment magnétique $\boldsymbol{\mu}$. Cette interaction entraîne l'apparition d'un couple de moment $\boldsymbol{\Gamma}$.

$$\vec{\Gamma} = \vec{\mu} \wedge \vec{H}_o \quad \text{On obtient ensuite:} \quad \vec{\omega}_o = -\gamma \cdot \vec{H}_o$$

➤ **Mouvement de précession avec vitesse angulaire ω_0**

ω_0 proportionnelle au champ : $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$



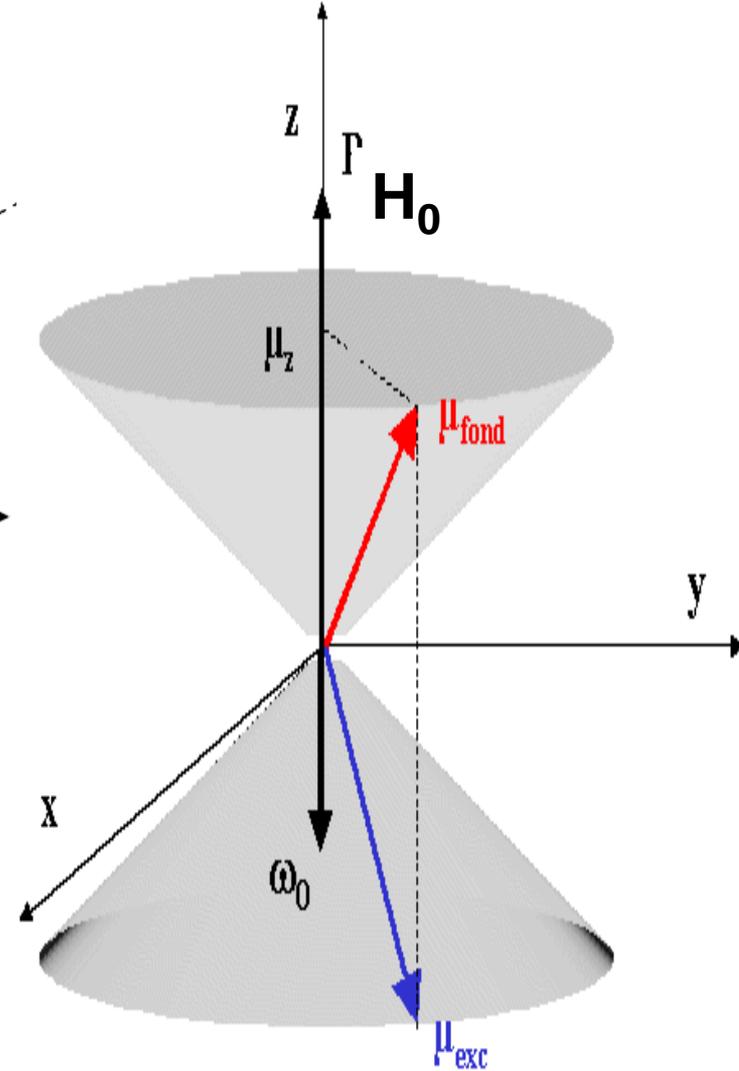
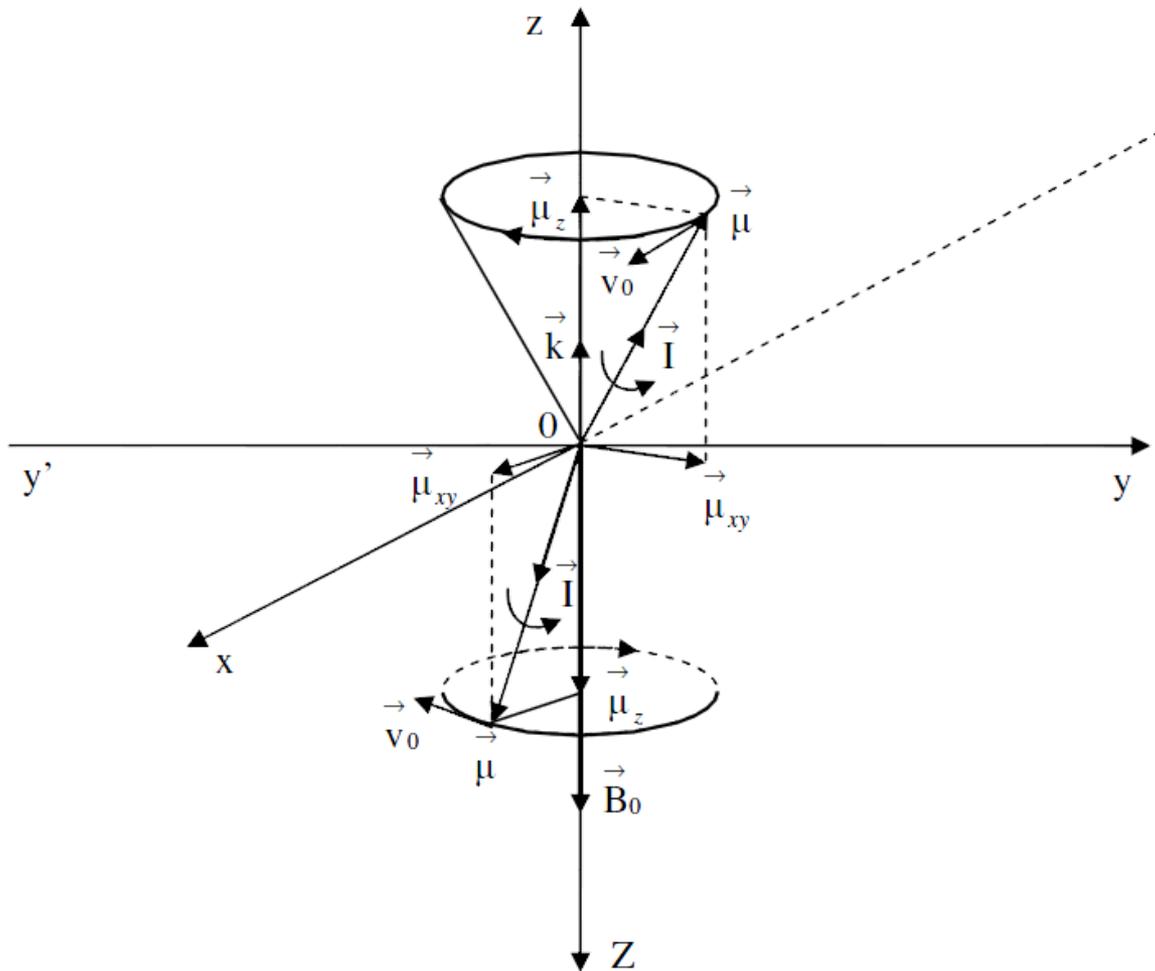
Détails des calculs:

<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/rmn2.htm>

http://www.agroparistech.fr/IMG/pdf/RMN_CH.1.CORRIGE_CONCEPTS_Total_21-01-09_avec_Noms_-2.pdf

Etude cinématique

Mouvement de précession de Larmor autour de l'axe du champ magnétique externe H_0 de **vitesse angulaire ω_0** .



$I = 1/2$ et $m_I = \pm 1/2$

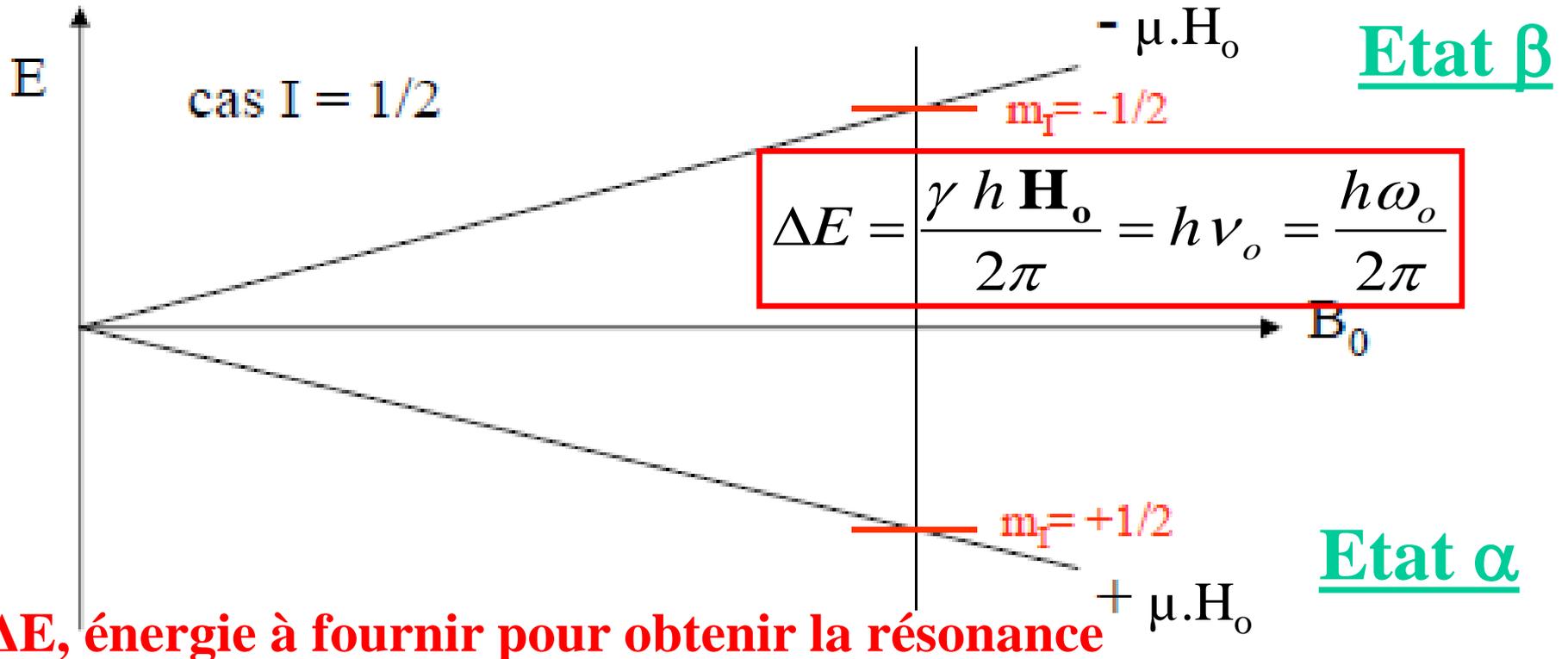
Etude énergétique dans le cas $I = 1/2$ (proton)

Deux états α et β :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0$$

$$E = \pm \frac{\gamma h \mathbf{H}_0}{4\pi}$$

$$\omega_0 = \gamma \cdot \mathbf{H}_0$$



A une température donnée les populations des niveaux peuvent être calculées **selon la loi de Boltzmann**

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

Compte tenu de la très faible valeur de la différence d'énergie entre les deux niveaux, on peut faire l'approximation suivante :

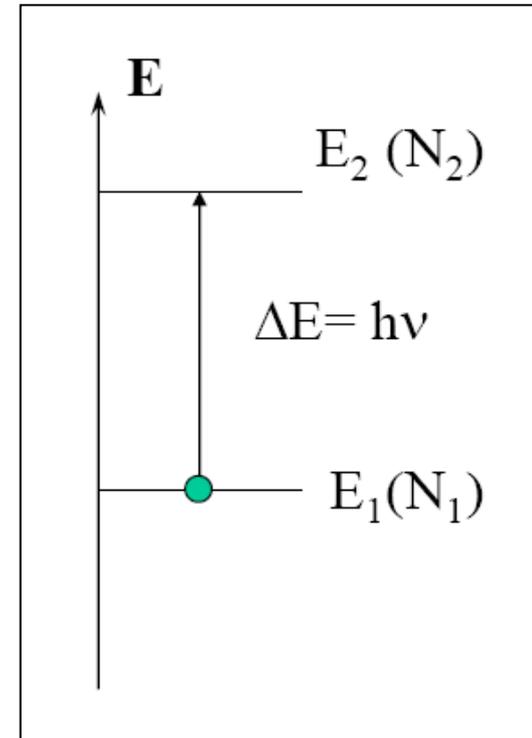
$$\Delta E \ll k.T$$

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} \approx 1 - \frac{\gamma \cdot h \cdot B_0}{2\pi \cdot k \cdot T}$$

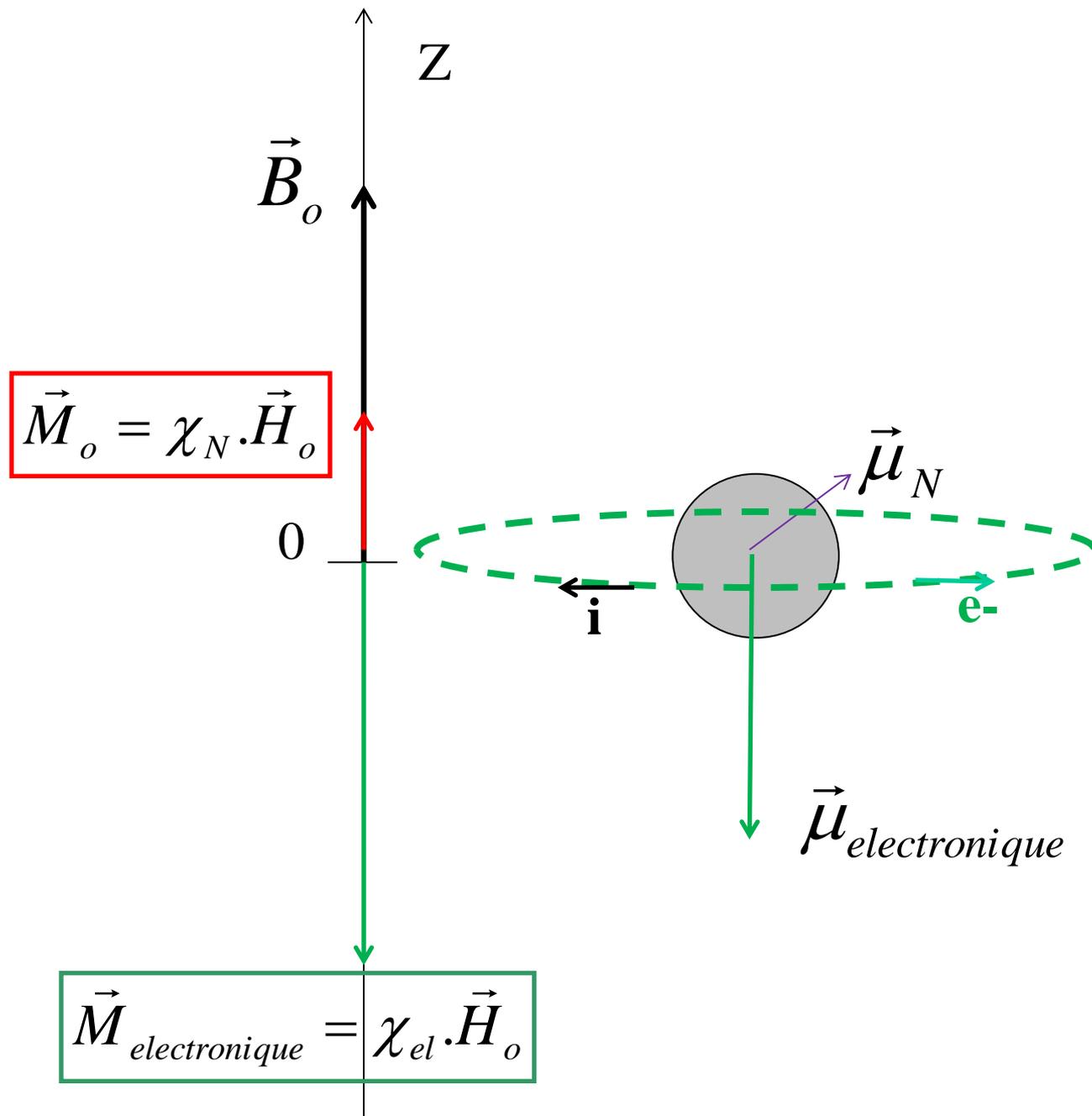
des protons plongés dans un champ magnétique de 2,35 T à 300 K.

$$\frac{\gamma_H H_0 \hbar}{kT} = \frac{2,675 \cdot 10^8 \times 2,35 \times 1,054 \cdot 10^{-34}}{1,381 \cdot 10^{-23} \times 300} \approx 1,6 \cdot 10^{-5}$$

Ainsi, pour une population de 10^6 noyaux, il y a 8 noyaux de plus dans l'état α que dans l'état β .



Ce qui fait de la spectroscopie de RMN une méthode d'analyse peu sensible a priori: utilisation du champ magnétique le plus élevé possible afin d'accroître l'écart entre les populations des deux niveaux.



Paramagnétisme nucléaire et diamagnétisme électronique avec $\chi_{el} \gg \chi_N$

Diamagnétisme électronique beaucoup plus intense que le paramagnétisme nucléaire: χ_{el} 10⁵ fois supérieure à χ_N .

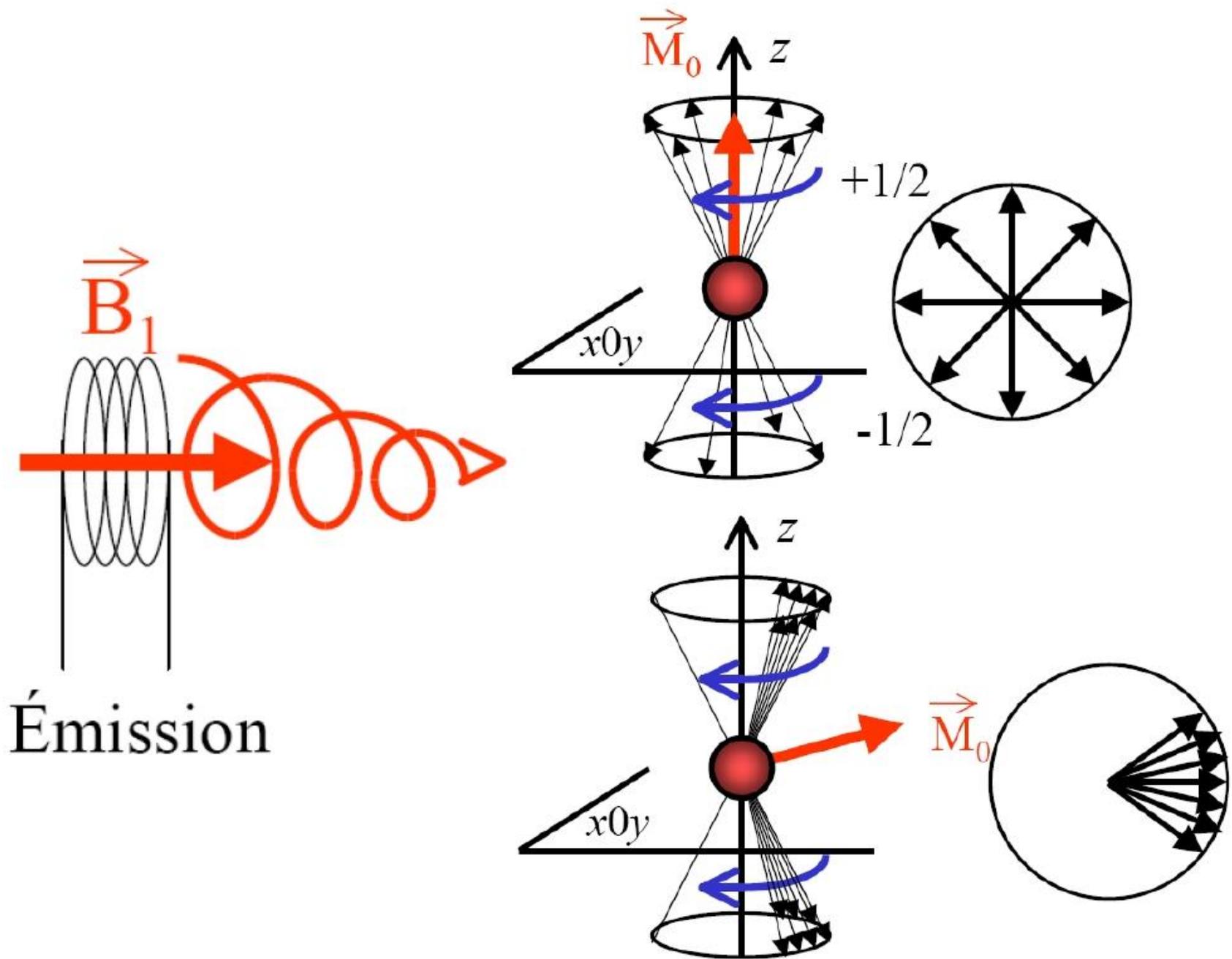
Le diamagnétisme électronique masque donc le paramagnétisme nucléaire directement liée à chaque catégorie de noyaux leur environnement.

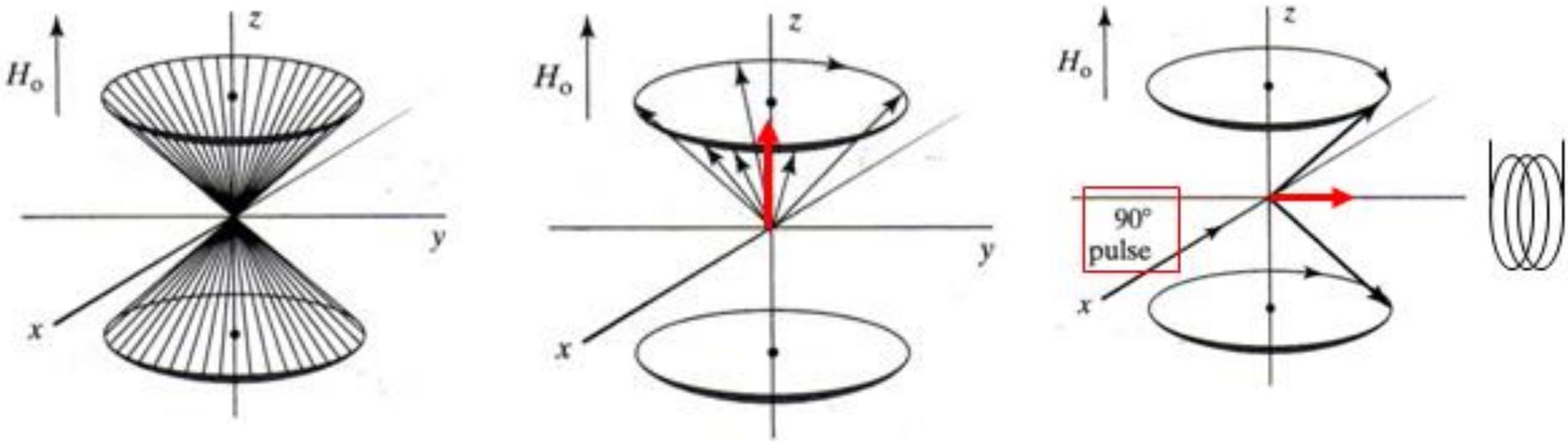
De ce fait, on ne pourra observer \vec{M}_o que dans une direction perpendiculaire à Oz, en faisant « basculer » cette aimantation vers le plan xOy orthogonal à Oz.

Dans un champ de 2,5T, on applique une onde électromagnétique de fréquence

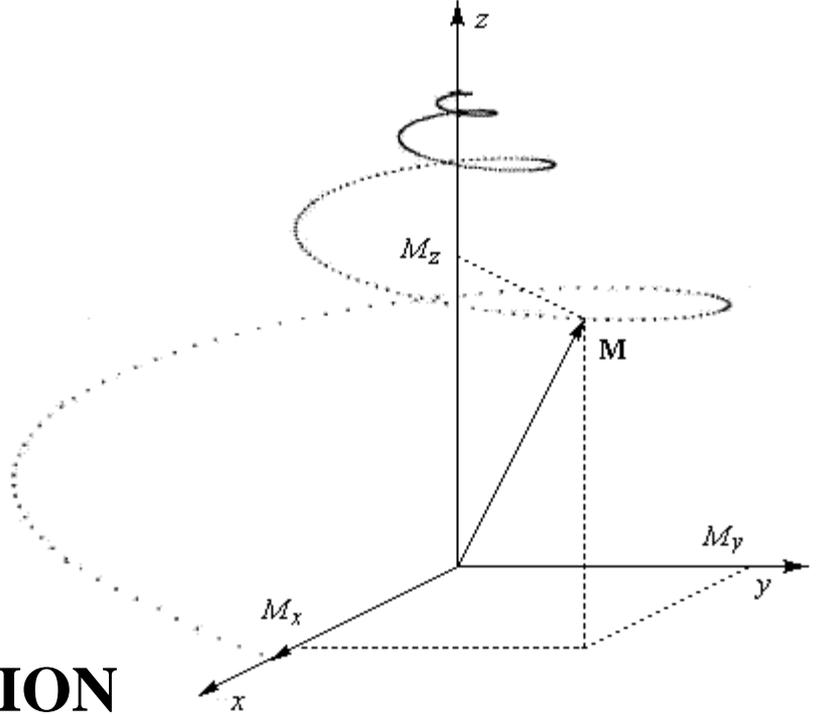
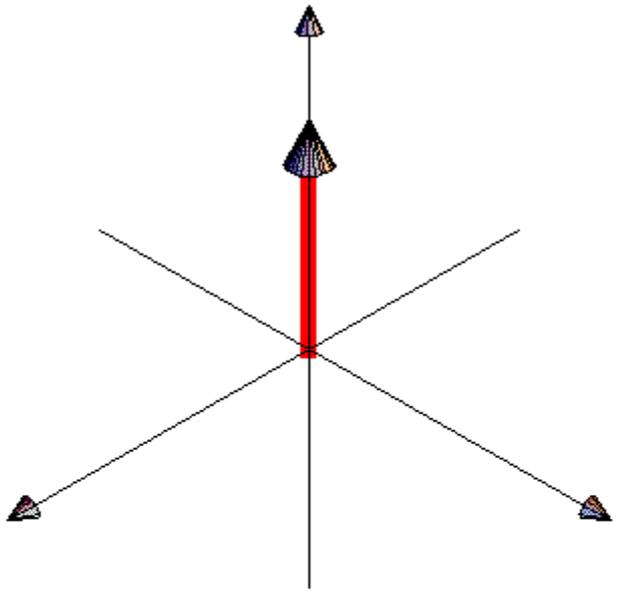
$$\nu_o = \frac{2,675 \cdot 10^8 \cdot 2,35}{2\pi} = 100 \text{MHz}$$

C'est le domaine des radiofréquences.

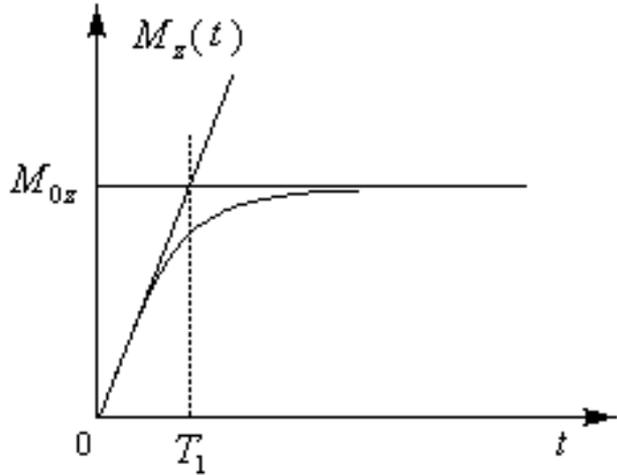




L'excédent de spin entraîne une aimantation permanente.
 Grâce à une impulsion à 90° , précession de l'aimantation dans le plan Oxy

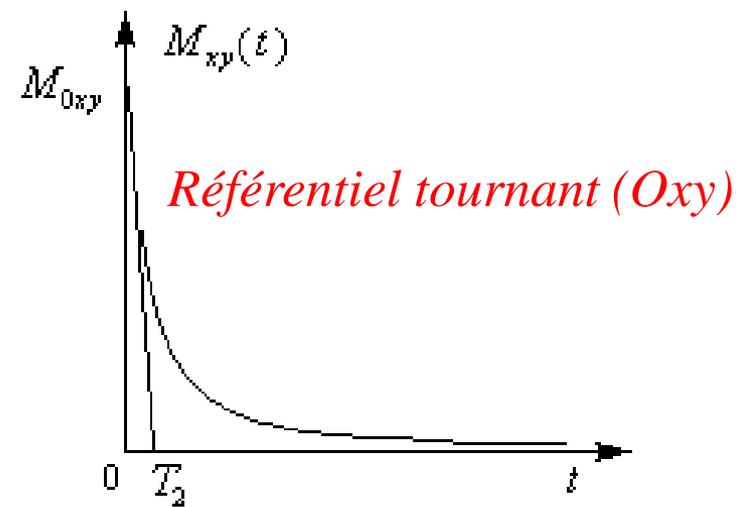


RELAXATION

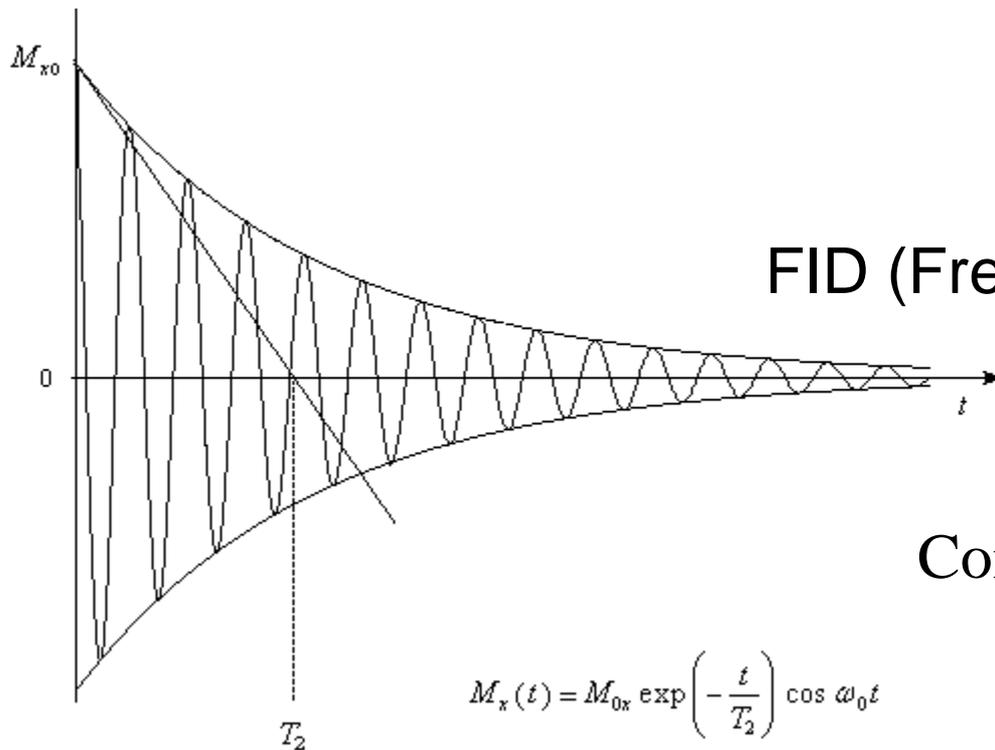


$$M_z(t) = M_{0z} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) \right]$$

Le contraste en IRM est dû à la différence entre ces deux temps caractéristiques T1 et T2.



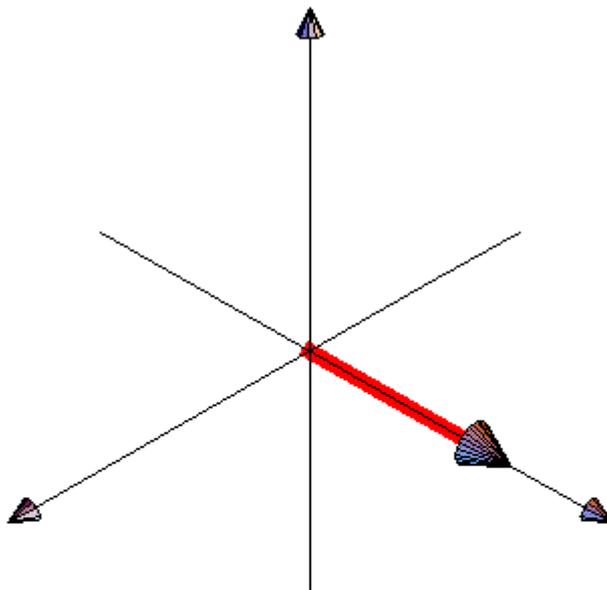
$$M_{xy}(t) = M_{0xy} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right)$$



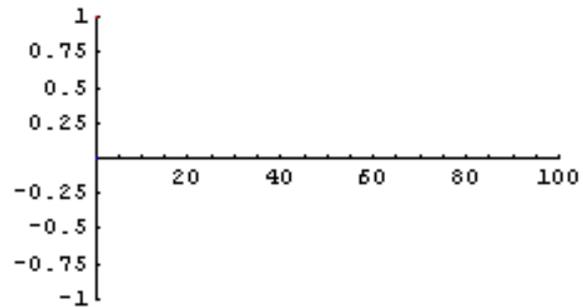
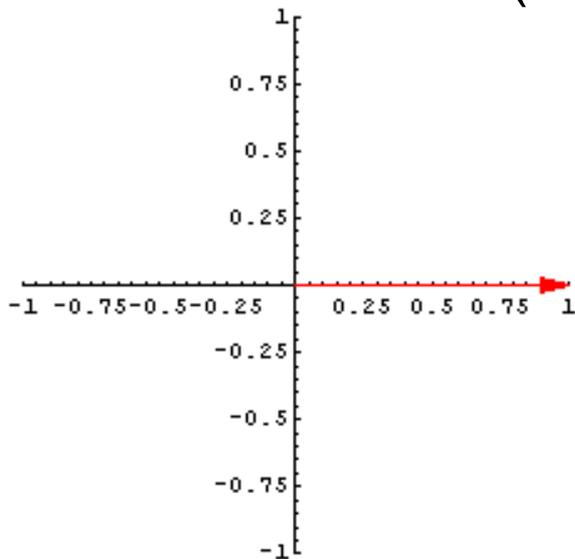
FID (Free Induction Decay)

Composante suivant (ox)

$$M_x(t) = M_{0x} \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cos \omega_0 t$$

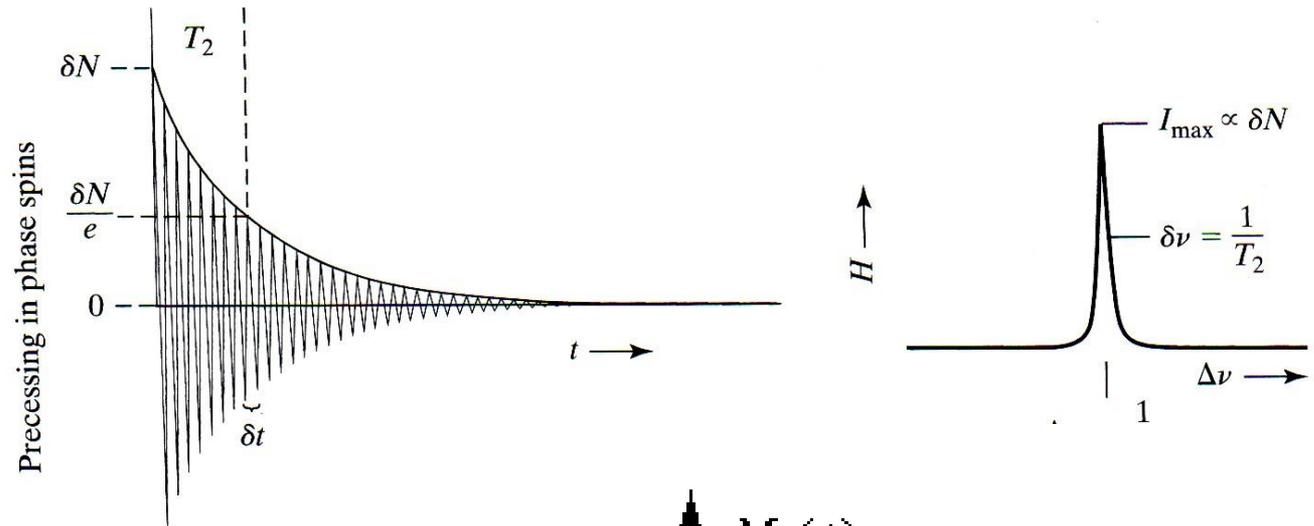


FID (Free Induction Decay)

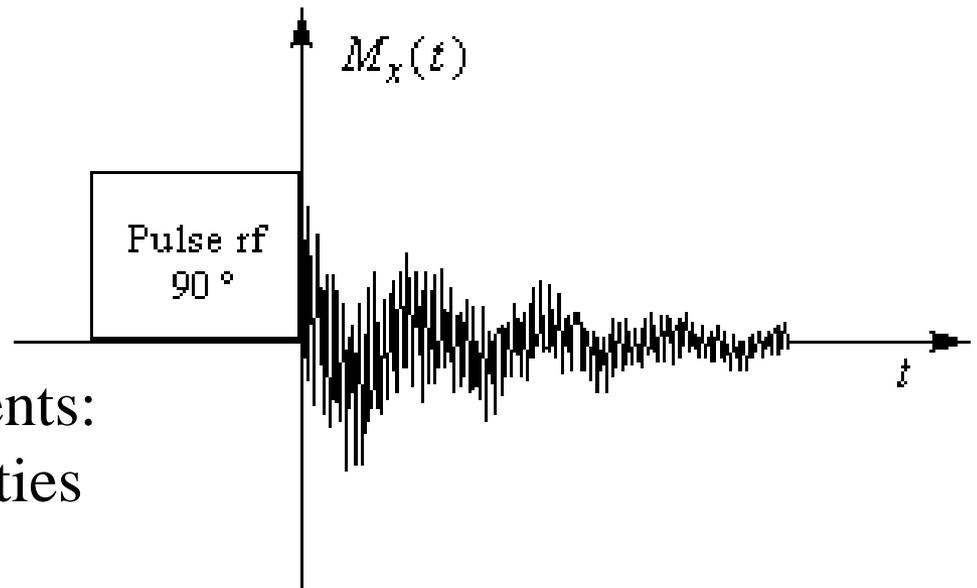


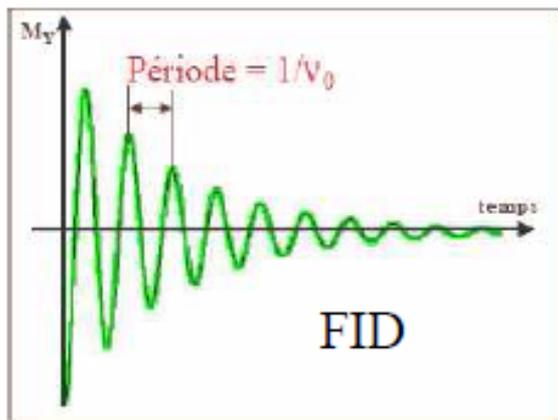
Etude de la relaxation: FID (Free Induction Decay) et transformée de Fourier

Un seul type de noyau:

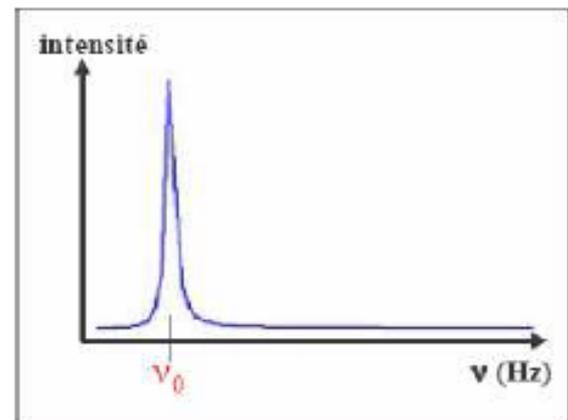


Plusieurs noyaux dans des environnements chimiques différents: Superposition de sinusoides amorties



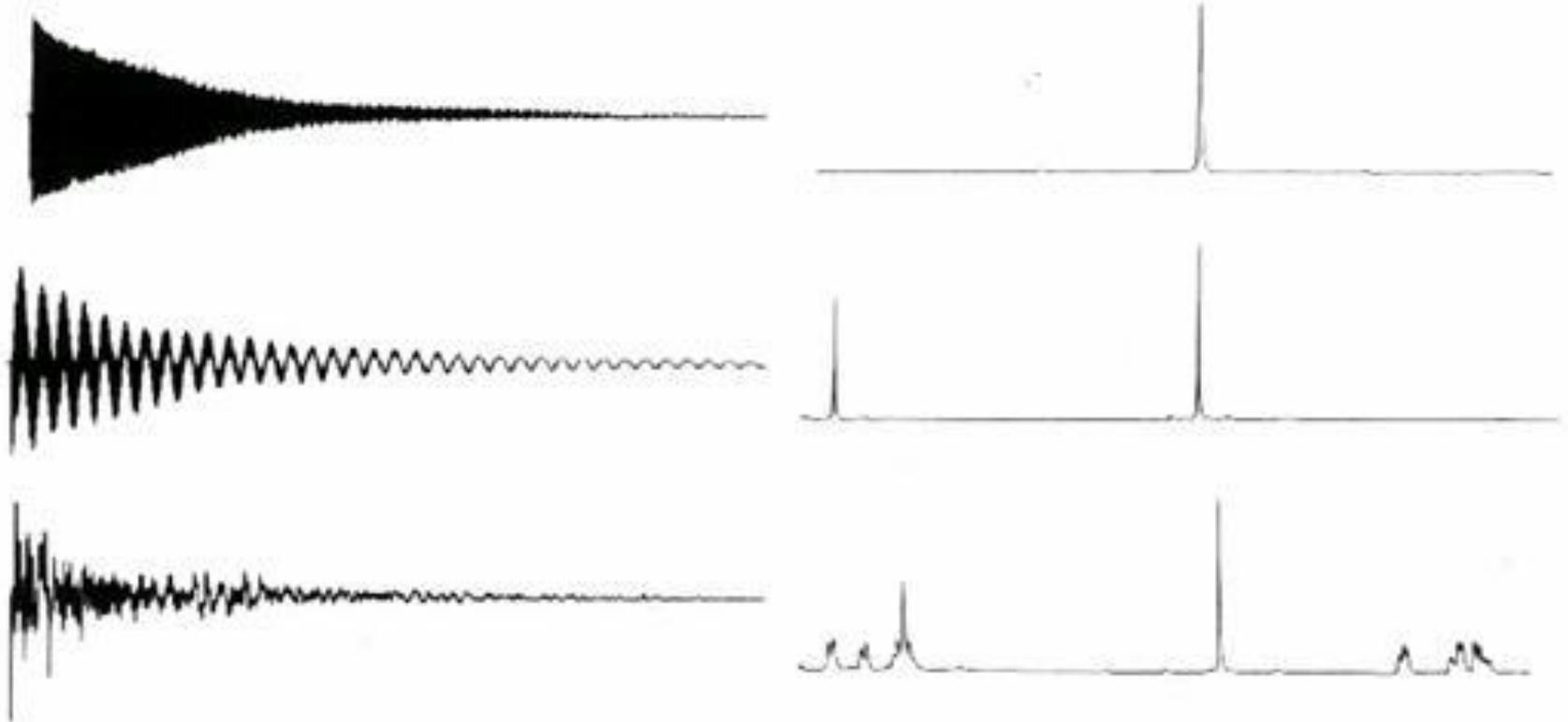


FT



Signal obtenu \rightarrow intensité = f(temps)

intensité = f(fréquence)



Pourquoi ^1H plutôt que ^{13}C ?

- Rapport gyromagnétique élevé \rightarrow sensibilité élevée

$$^1\text{H} : \gamma = 26,75 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$$

$$^{13}\text{C} : \gamma = 6,725 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$$



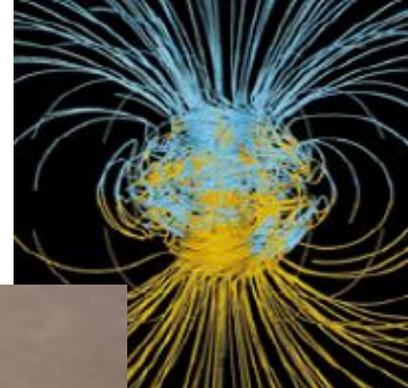
Plus γ est important,
plus le noyau est sensible

- Abondance naturelle de l'isotope:
(proche 100 % pour ^1H et environ 1 % pour ^{13}C)
- Abondance dans l'organisme (H_2O à 70 %)

• Aimants très puissants en RMN

Champ magnétique terrestre (CMT) = $5 \cdot 10^{-6}$ T

10 T = 200 000 CMT



21,2 T
900 MHz

Extreme Caution!

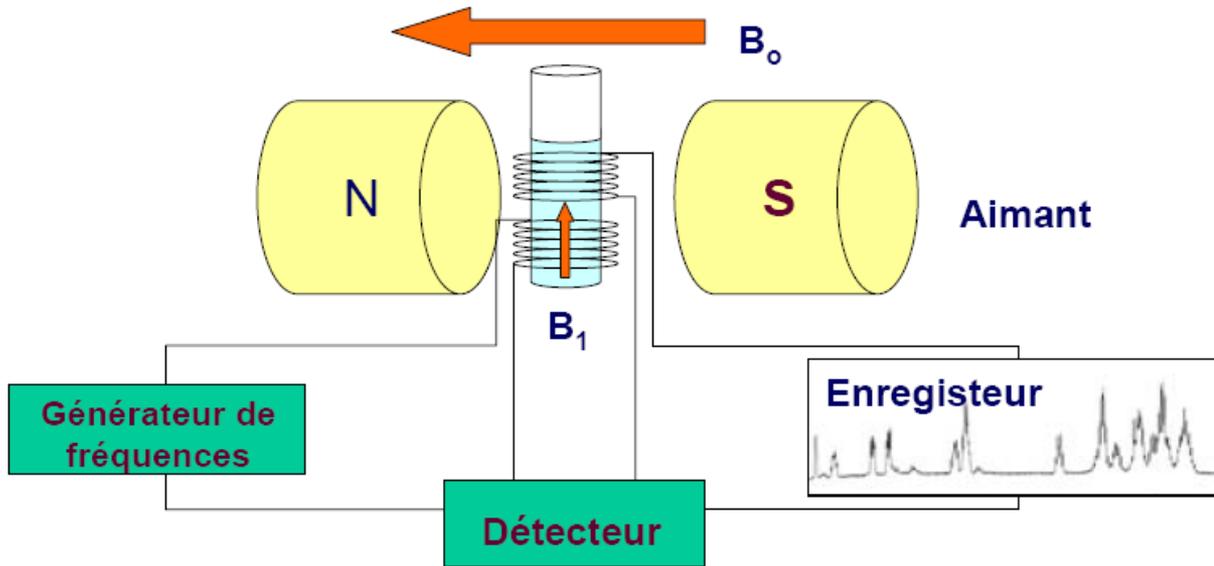
IRON or other FERRO MAGNETIC OBJECTS must not be brought into the vicinity of the magnetic field as very strong attractive forces exist!

No Admission

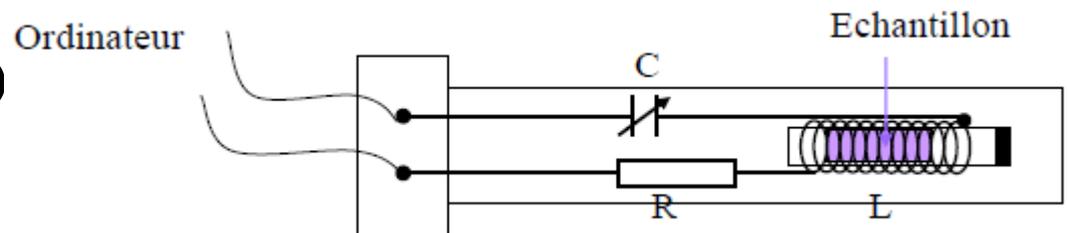
for persons with PACE-MAKERS and other metallic implants

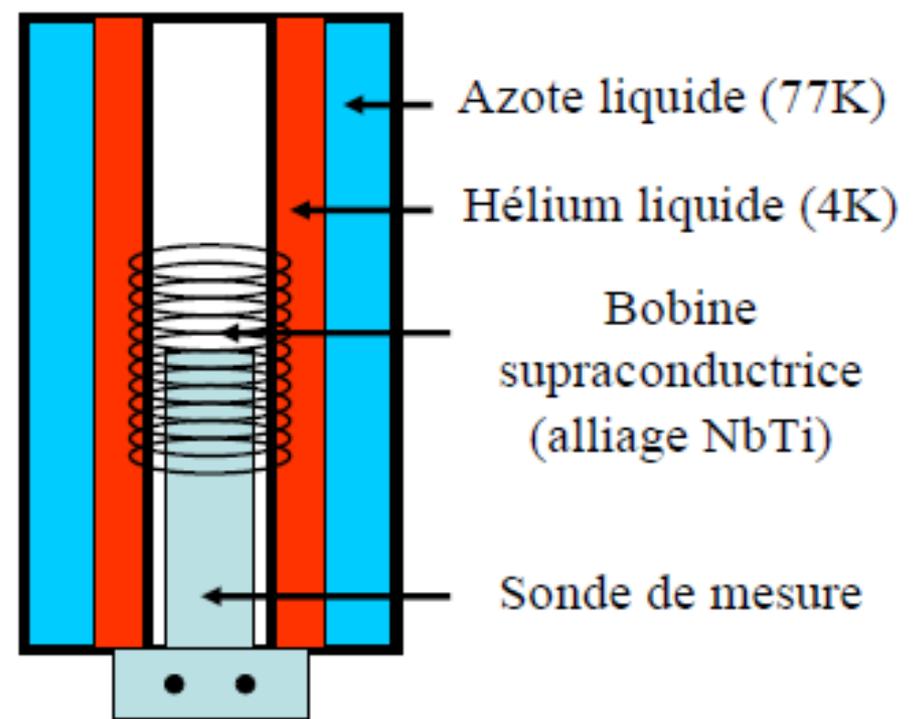
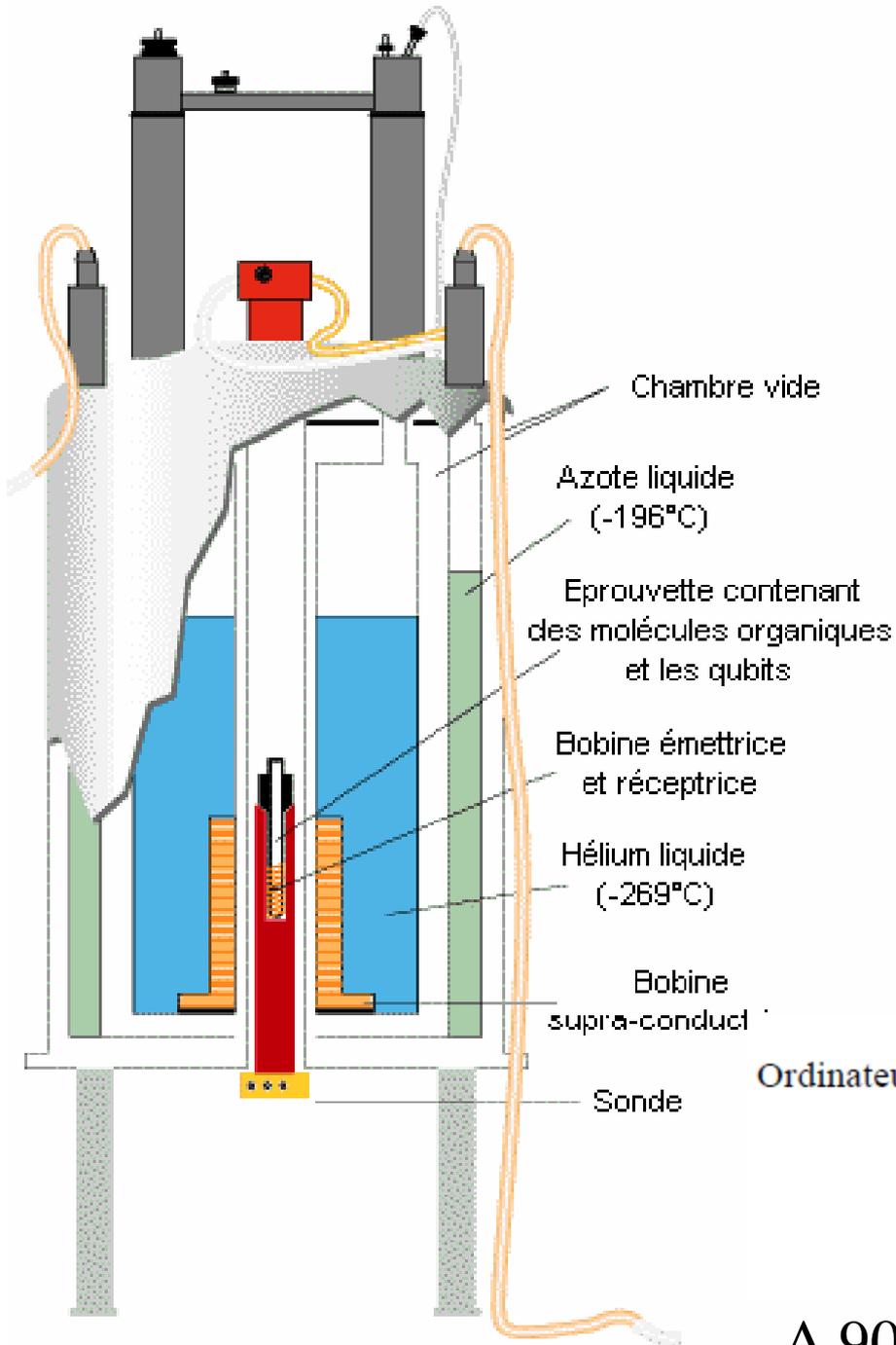
labphoto.tumblr.com
Kristof Hegedüs

Radio FM en (beaucoup) plus cher!

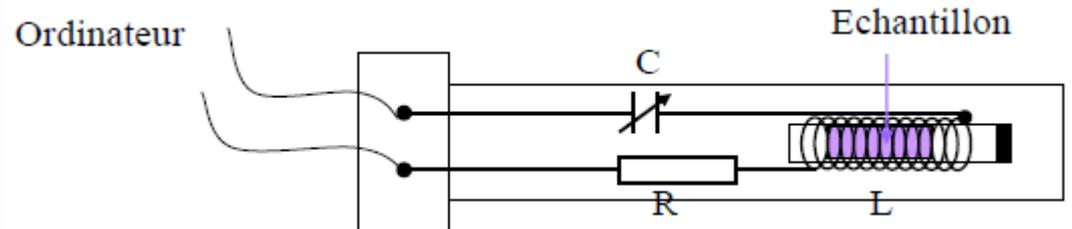


- Aimant- Supraconducteur ou Electroaimant.
- Générateur de fréquence : pour créer le champ RF d'excitation
- Décteur
- Enregistreur (ordinateur)

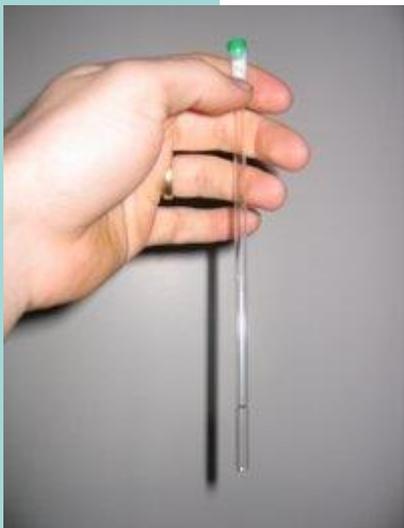
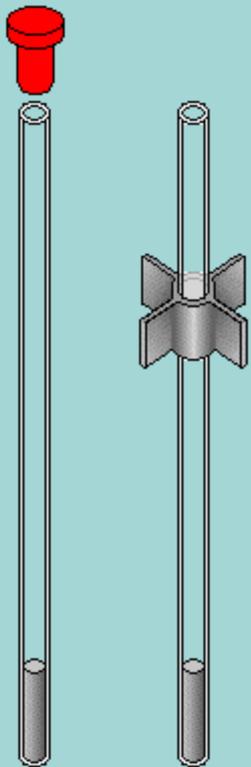




$H_0 > 2 \text{ T} \rightarrow$ cryoaimants utilisant des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide



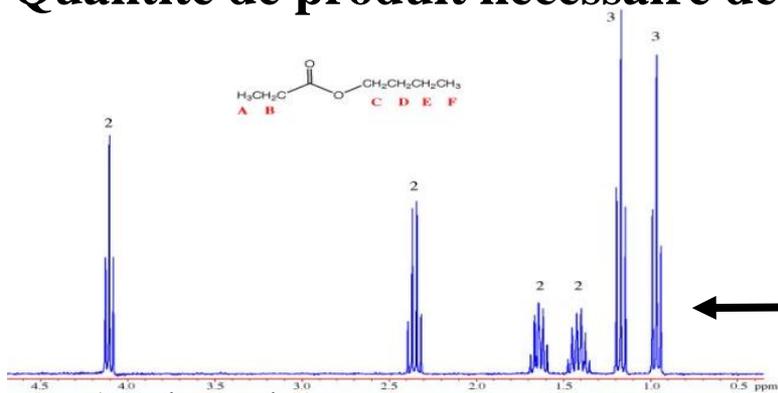
A 90°, Bobine à la fois



$F(t)$



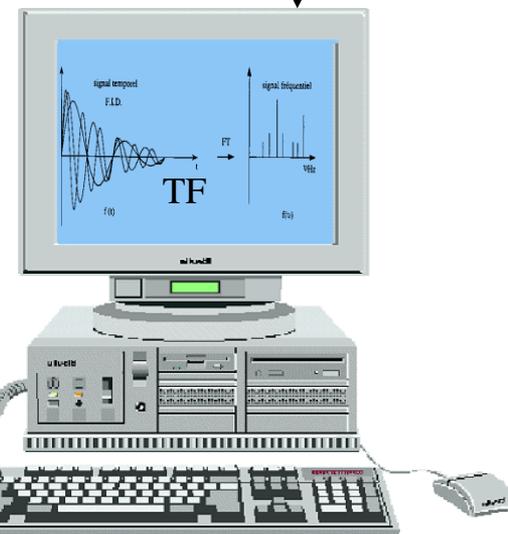
Eprouvette tournante
Quantité de produit nécessaire de **10 à 50 mg**



Analyse du spectre

Spectre RMN¹H

$F(\nu)$



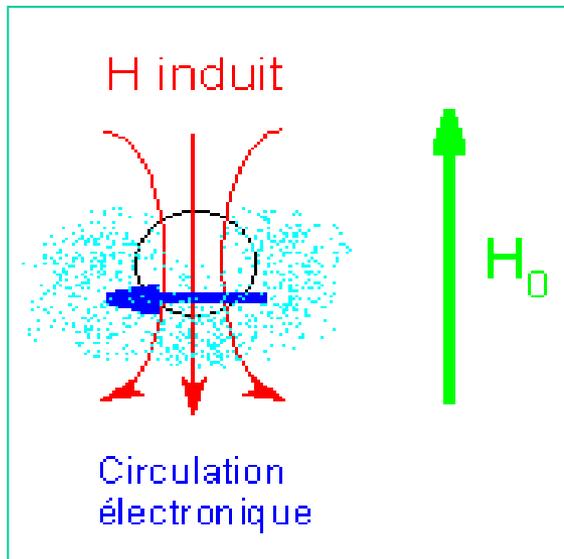
Champ induit et constante d'écran

➤ Si molécule soumise à un champ magnétique externe H_0

⇒ **Action du champ sur les spins nucléaires**

+

induction d'une circulation des électrons
autour du proton dans un plan \perp à H_0



⇒ **champ magnétique induit h_i**

$$\vec{h}_i = -\sigma_i \vec{H}_0$$

σ_i : constante d'écran

➤ σ_i dépend de la densité électronique autour du noyau i .

➤ La **fréquence** de résonance d'un noyau est affectée par la présence des **électrons environnants**.

$$\cancel{h\nu_0 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot H_0}$$

⇒ Noyau i soumis au champ local

$$H_i = H_0(1 - \sigma_i)$$

⇒ Fréquence de résonance :

$$\nu_i = \gamma \frac{H_i}{2\pi}$$

Relation de Larmor ⇒

$$\nu_i = \gamma \frac{H_0}{2\pi} (1 - \sigma_i)$$

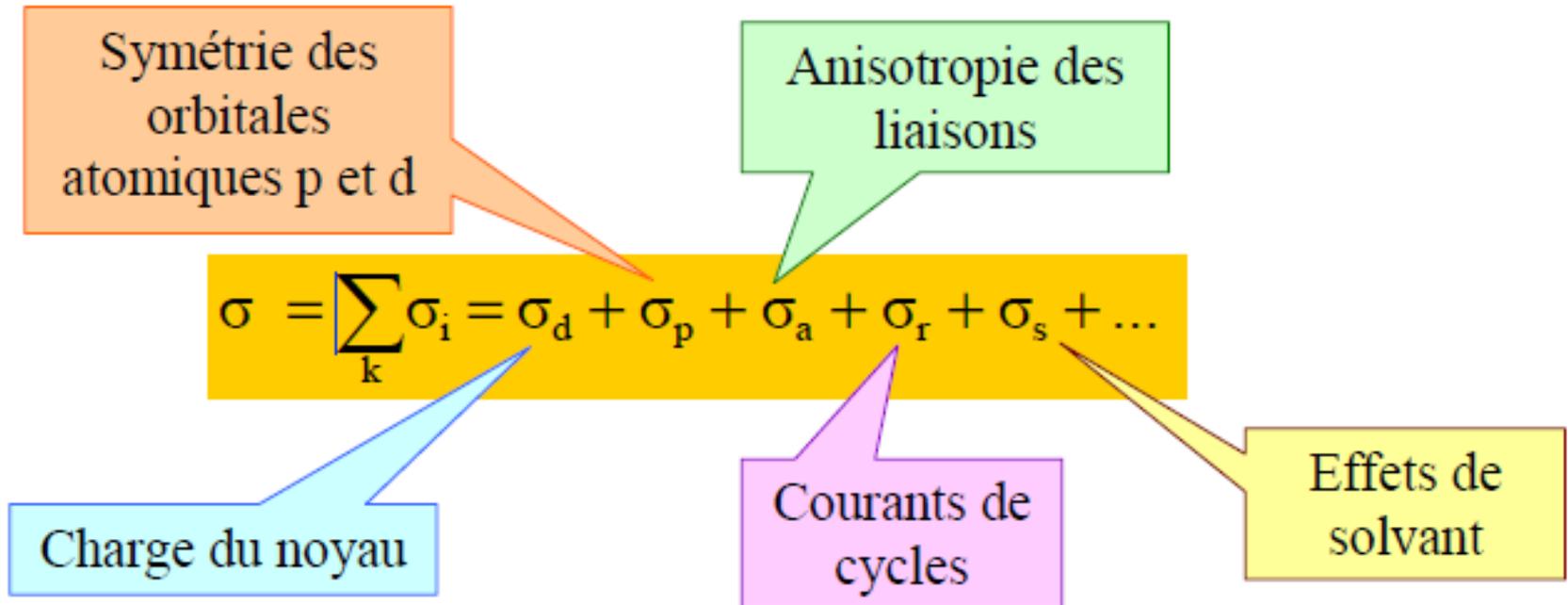
+ σ grande

+ le champ H_0 nécessaire à la résonance sera élevé.

$$\nu_i = \gamma \frac{H_0}{2\pi} (1 - \sigma_i)$$

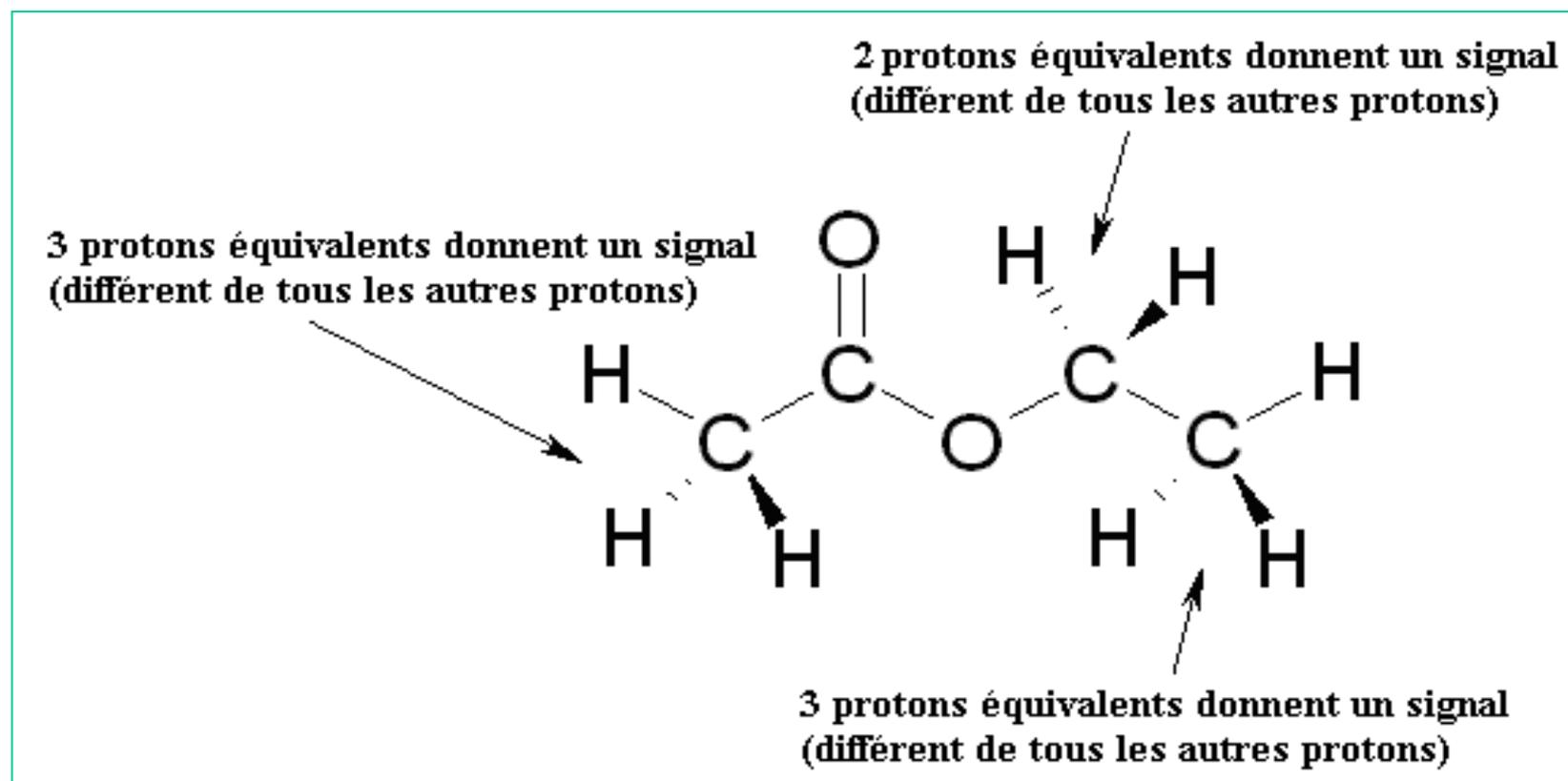
Protons de même environnement chimique : résonance pour le même champ :
noyaux magnétiquement équivalents ou isochrones

Protons avec des environnements \neq : résonance à des fréquences différentes :
noyaux magnétiquement différents ou anisochrones



Intérêt fondamental pour le chimiste

⇒ voir toutes les espèces de noyaux magnétiquement différents



DEPLACEMENT CHIMIQUE

➤ On introduit une échelle de notation : le déplacement chimique noté δ_i :

$$\delta_i = \sigma_{\text{ref}} - \sigma_i$$

➤ Comme $H_{\text{ref}} = H_0 - \sigma_{\text{ref}} H_0$

⇒

$$\sigma_{\text{ref}} = \frac{H_0 - H_{\text{ref}}}{H_0}$$

$$H_i = H_0 - \sigma_i H_0$$

⇒

$$\sigma_i = \frac{H_0 - H_i}{H_0}$$

⇒

$$\delta_i = \frac{H_i - H_{\text{ref}}}{H_0}$$

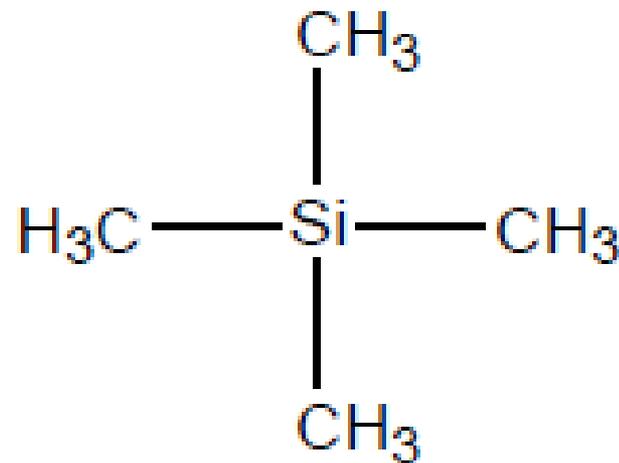
$$\nu_i = \gamma \frac{H_i}{2\pi}$$

⇒

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0}$$

Référence: Tétraméthylsilane (TMS)

- Un seul type de proton (12 équivalents).
- Inerte chimiquement
- Apolaire
- Point d'ébullition peu élevé ($\sim 20^{\circ}\text{C}$)
- Bon marché



Choix du solvant (je ne savais pas où le mettre 😊!)

- Permet de dissoudre le produit
- Ne comporte pas de proton : CCl_4
- Solvants deutérés (ex: CDCl_3)

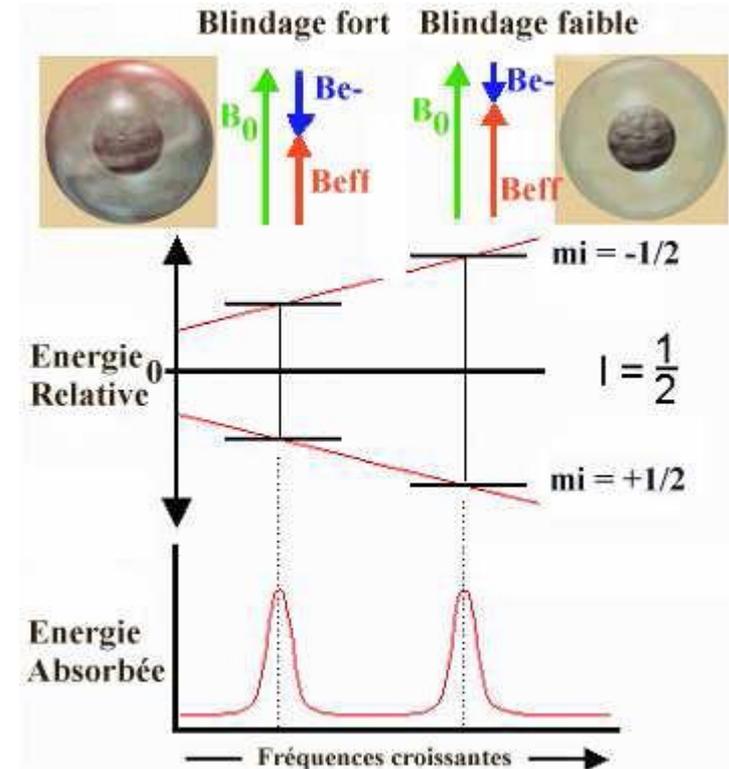
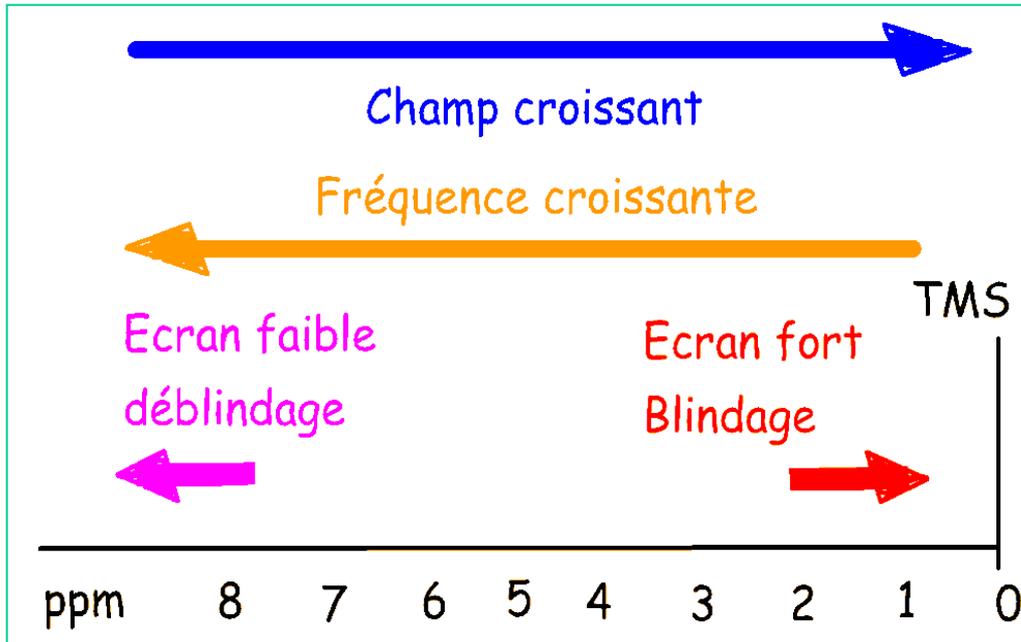
δ_i de l'ordre du millionième, par commodité, exprimé en partie par million (ppm).

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \cdot 10^6$$

sans dimension

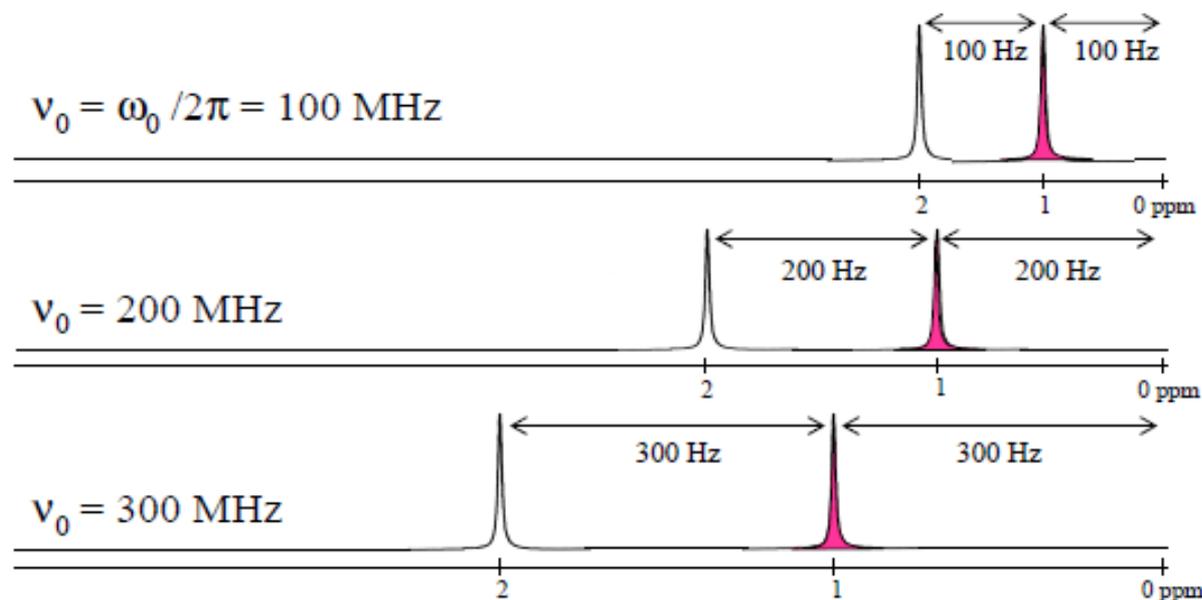
δ est caractéristique de l'environnement du proton

⇒ identification des groupes de protons à partir de la valeur de δ



➤ δ propriété moléculaire, indépendante du champ magnétique

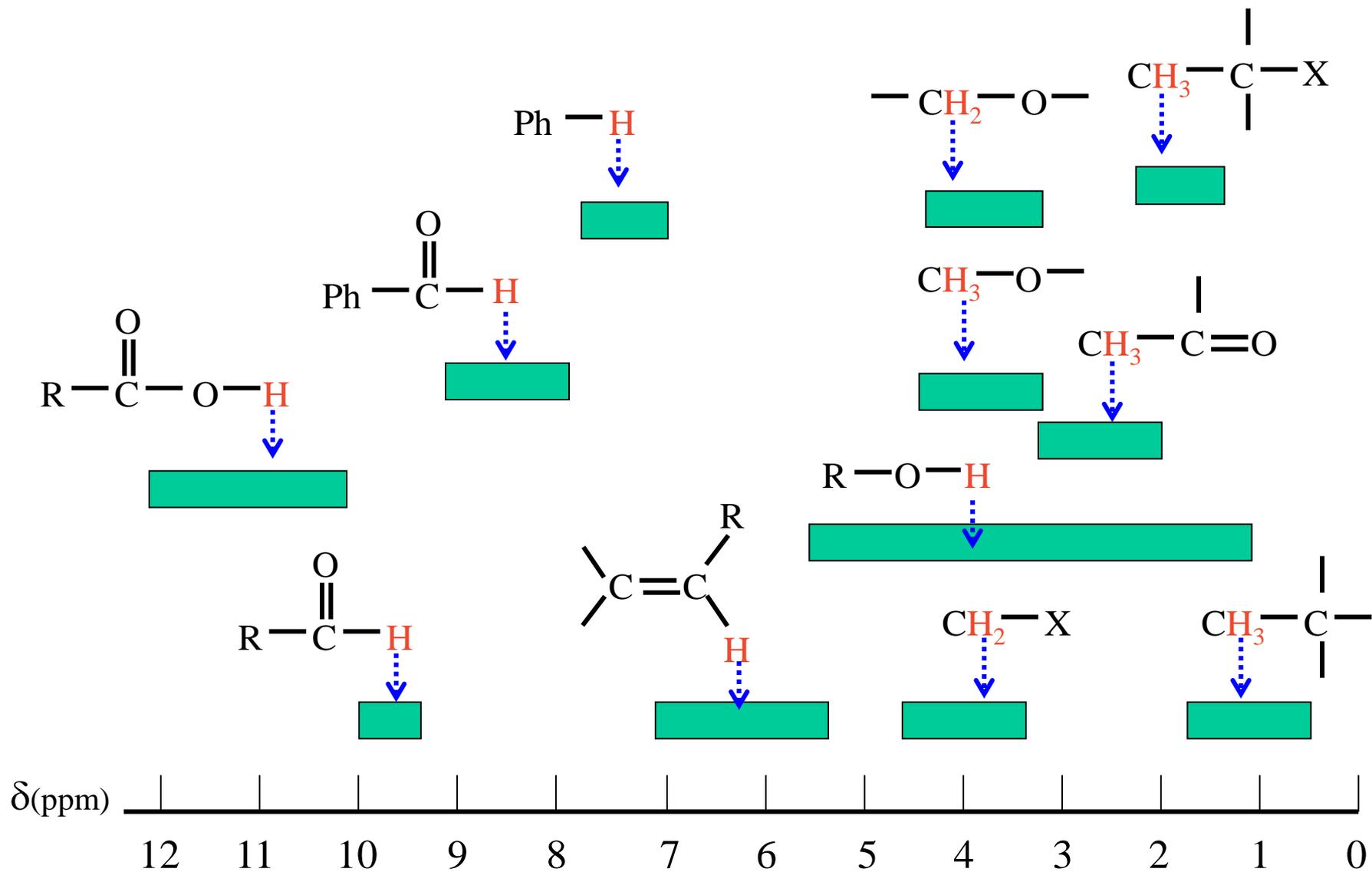
Le déplacement chimique est invariable avec le champ magnétique

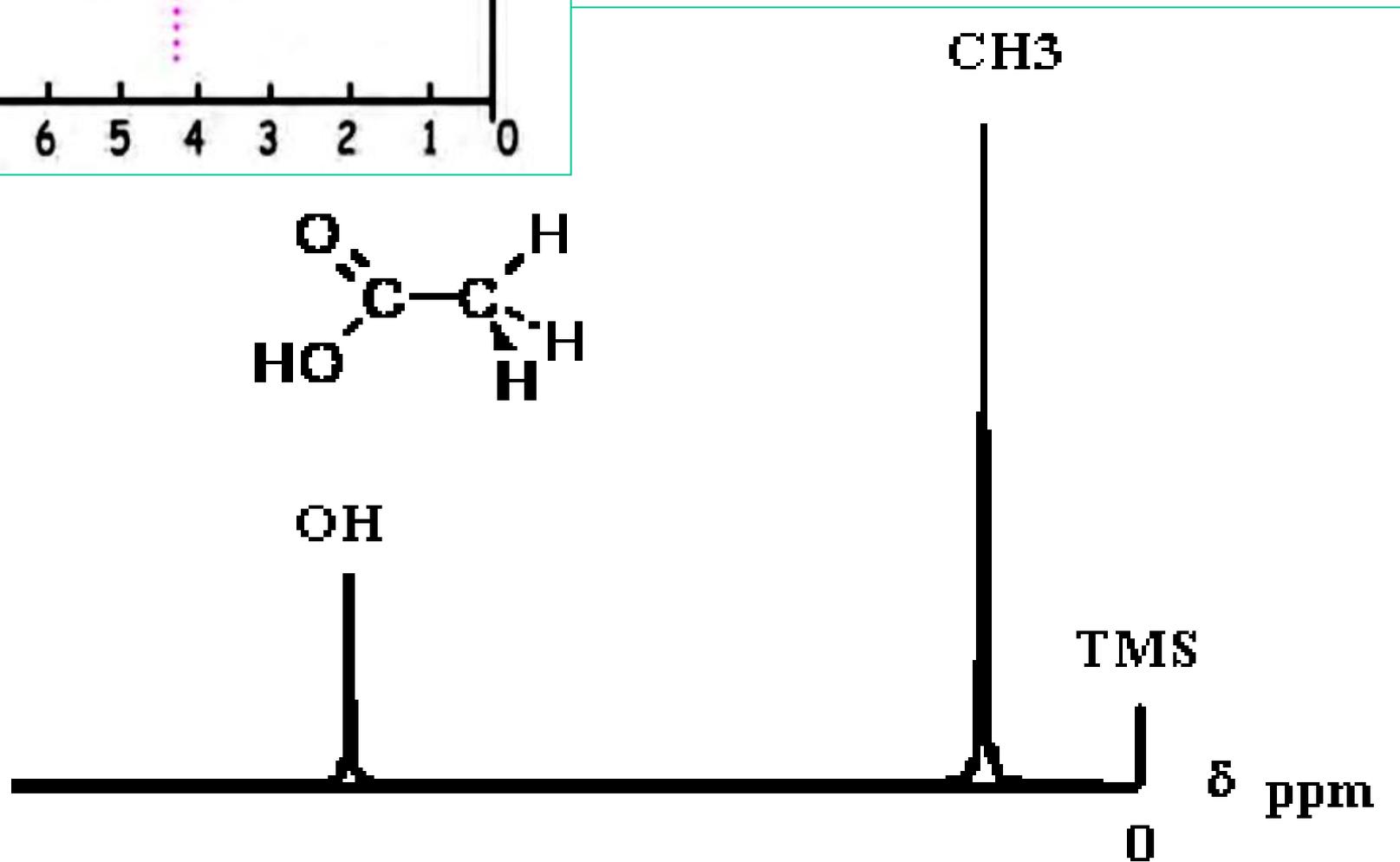
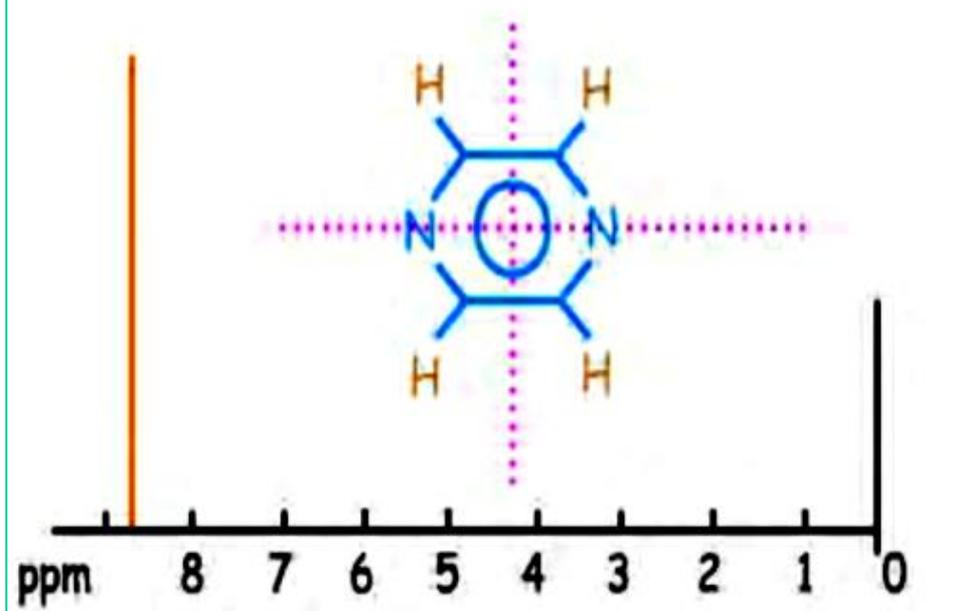


Exemple:
CH₃Br

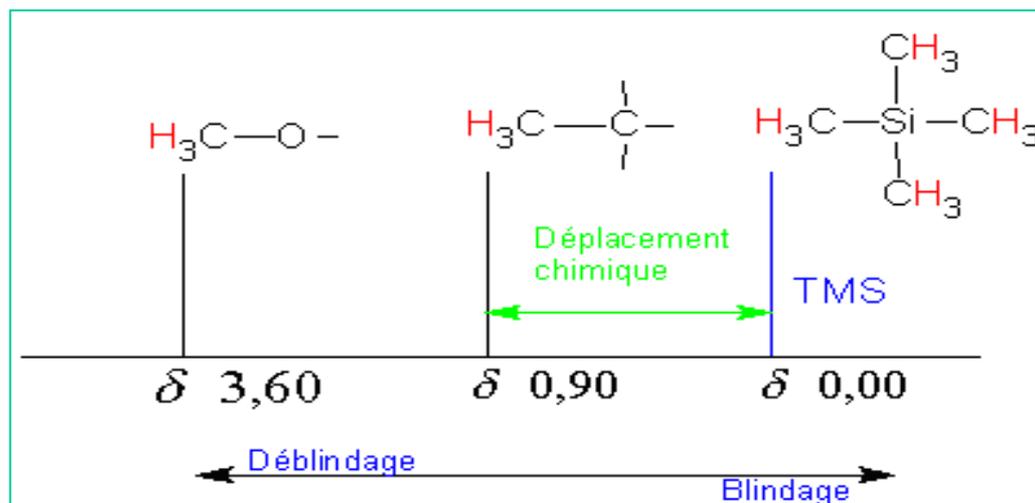
Force du champ	$H_0 = 1,41 \text{ Tesla}$	$H_0 = 2,35 \text{ Tesla}$
Radio-fréquence	60 MHz	100 MHz
Position par rapport à la référence	162 Hz	270 Hz
valeur de δ	2,70 ppm	2,70 ppm

Déplacements chimiques (ppm ou δ)



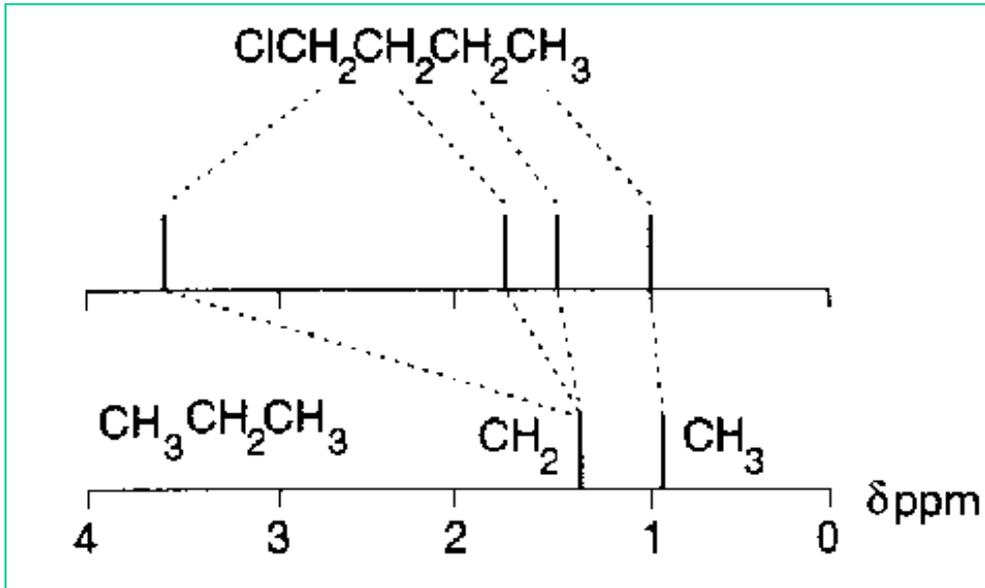


Plus l'électronégativité augmente, plus les protons sont déblindés



Composé CH_3X	CH_3H	CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl	CH_3F
Electronégativité de X	2,1	2,5	2,8	3,1	4,0
Déplacement chimique	0,23	2,16	2,68	3,05	4,26

➤ **Effet inductif propagé par les liaisons**



Effet plus faible à mesure que le nombre de liaisons interposées augmente

➤ **Effets similaires par allongement de la chaîne carbonée**

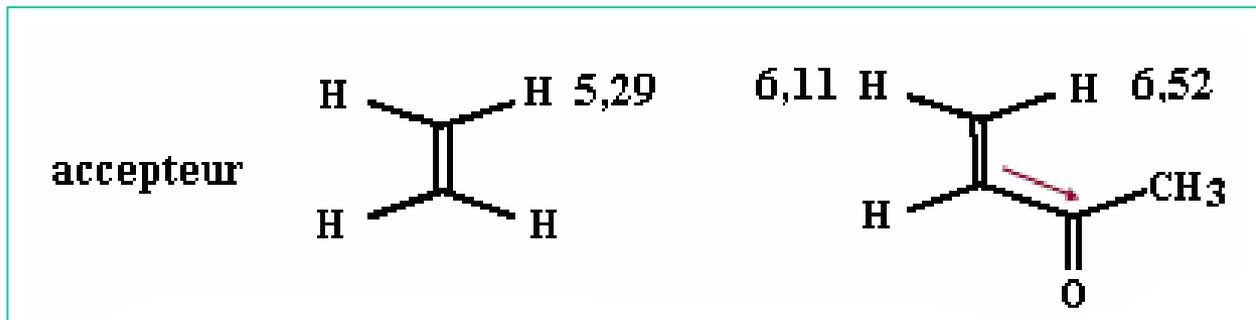
0,23
H-CH₃

0,80
H-CH₂-CH₃

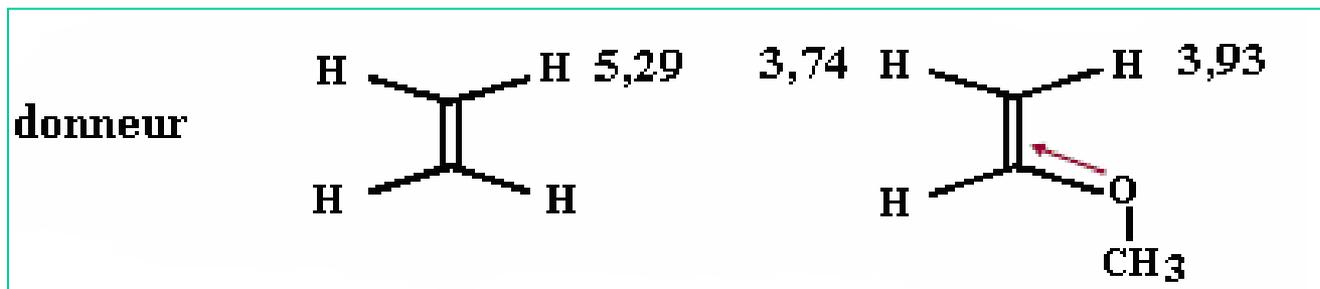
0,91
H-CH₂-CH₂-CH₃

Effets mésomères

- **Groupe mésomère accepteur** \Rightarrow réduire densité électronique du proton résonant \Rightarrow δ augmente

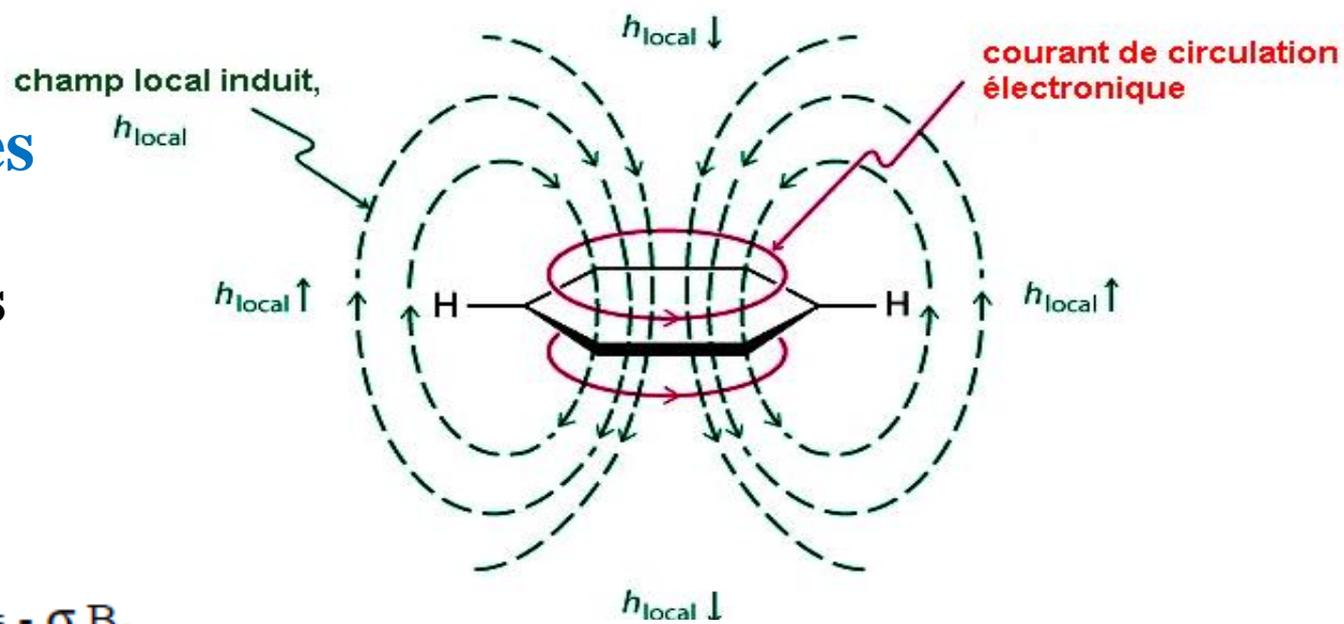


- **Groupe mésomère donneur** : C'est l'inverse



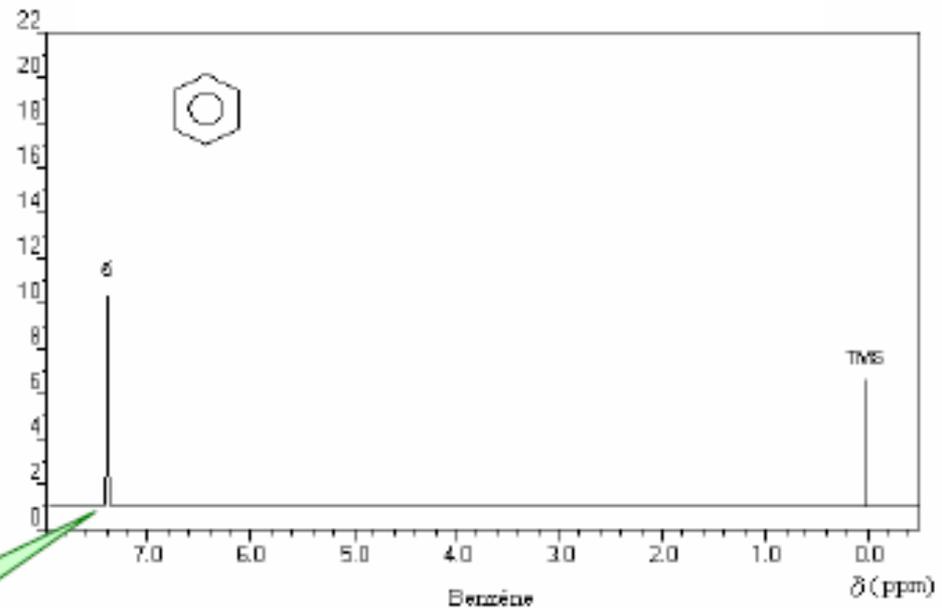
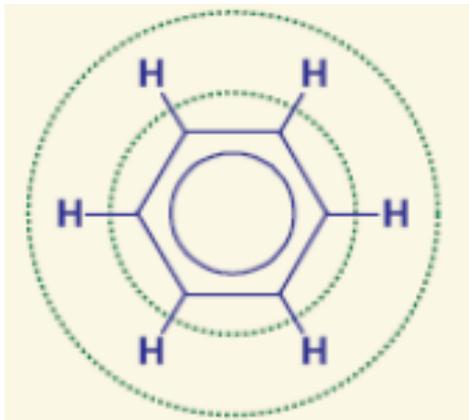
Anisotropie des liaisons chimiques

➤ Effet des champs magnétiques induits par circulation des électrons: cône d'anisotropie

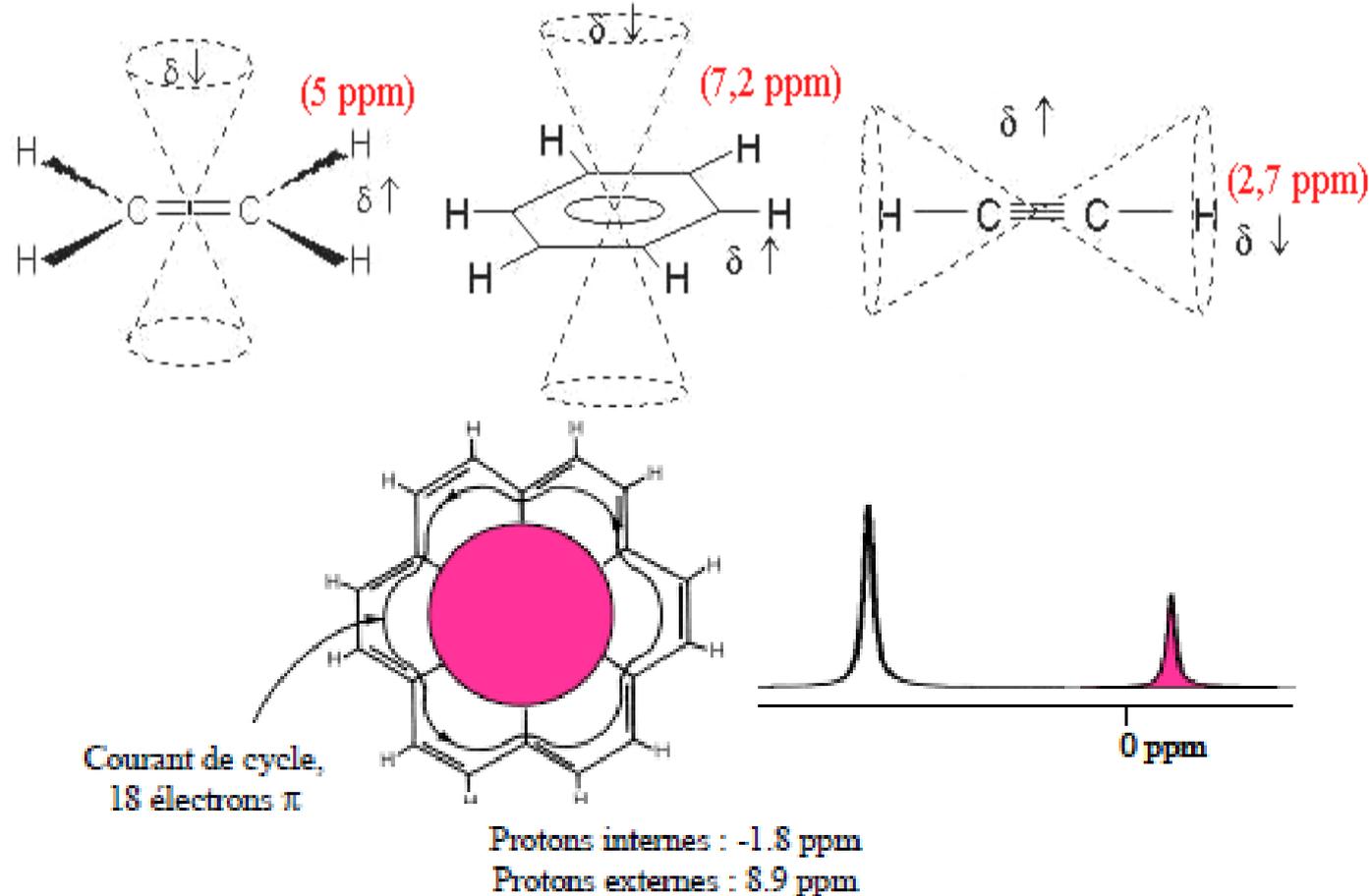


À l'intérieur du cycle : $B_{\text{loc}} = -\sigma_r B_0$

À l'extérieur du cycle : $B_{\text{loc}} = +\sigma_r B_0$

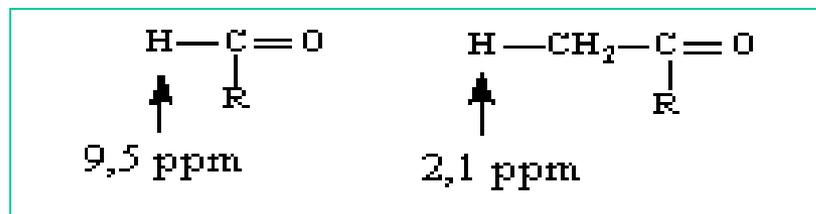


1 seul signal



➤ δ varie selon position du noyau étudié : orientation et distance par rapport aux cônes

➤ Plus le noyau est éloigné du cône d'anisotropie, plus l'effet diminue.



Autres effets

➤ Changement de solvant \Rightarrow glissements de δ

➤ Liaison hydrogène: Protons des groupes NH, OH et SH

• Effet de **concentration**

* δ diminue avec la dilution pour des LH intermoléculaires

* δ pratiquement non affecté pour des LH intramoléculaire

• Effet de **température** sur δ

➤ Echange isotopique

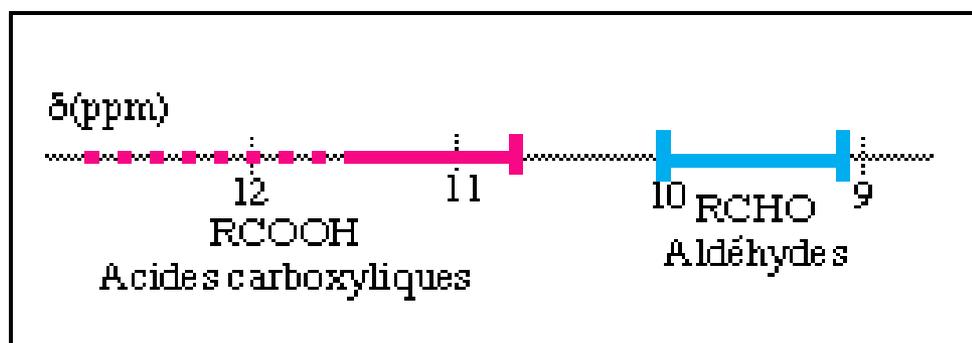
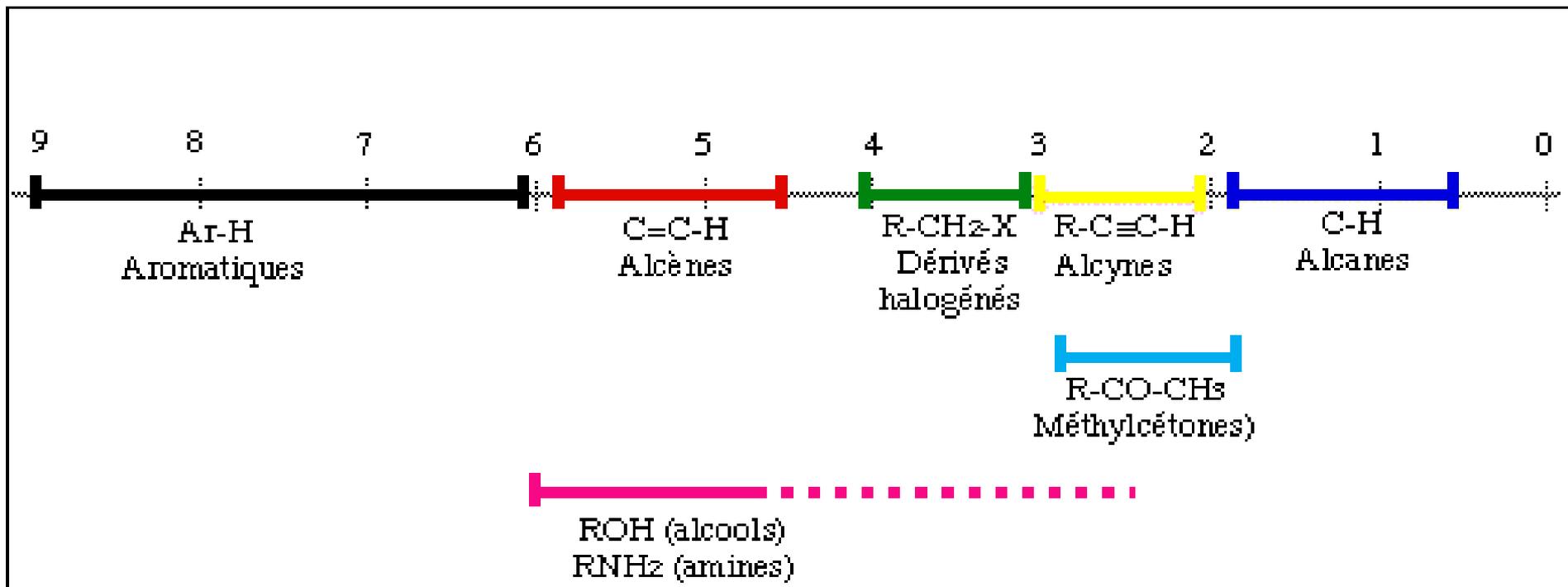
Signaux dus à des protons échangeables (**OH, NH..**) plus facilement détectables par échanges au deutérium de D_2O .
Les signaux dus à ces protons vont disparaître.

TABLES DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES

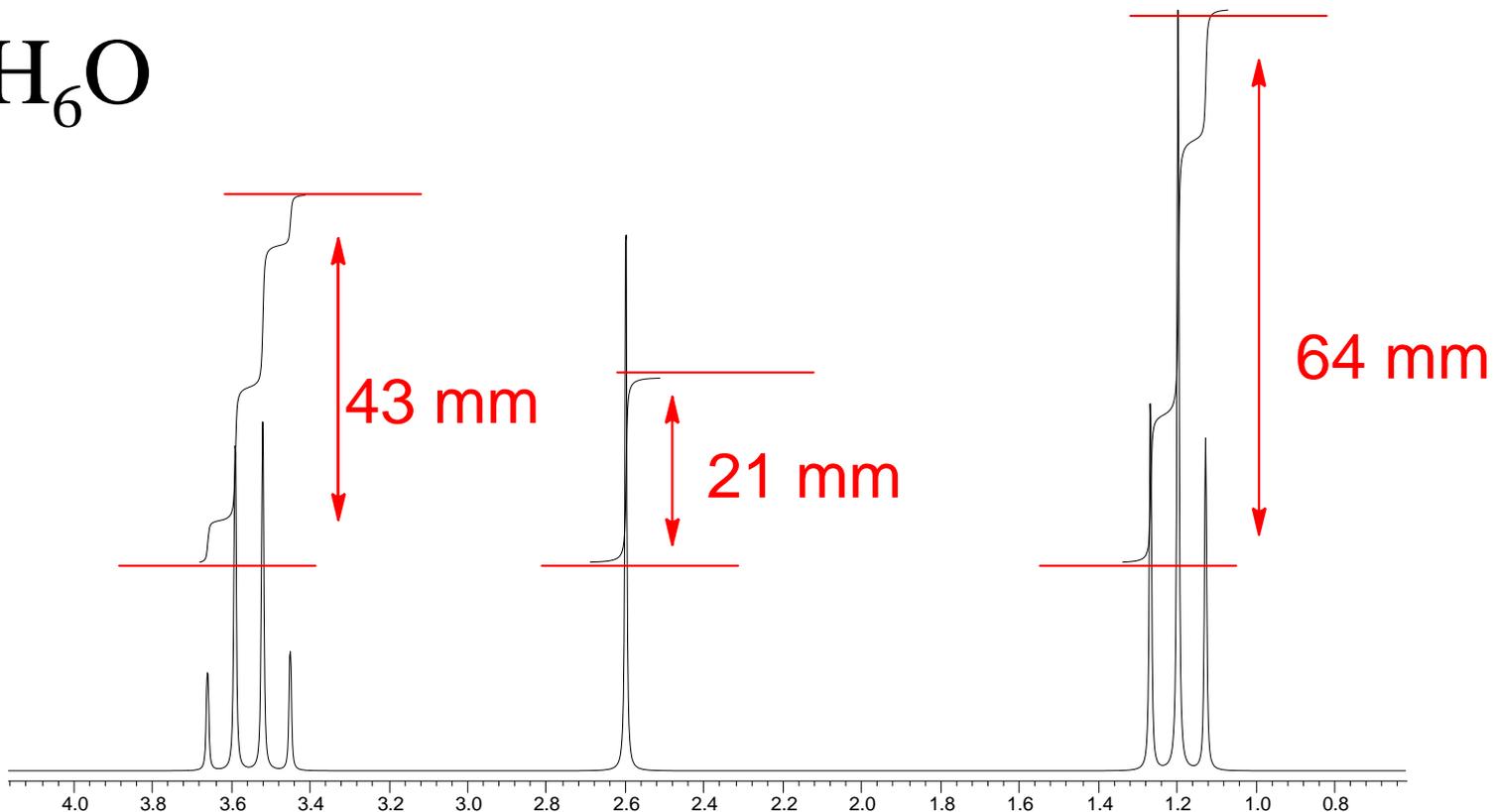
Tables empiriques en fonction des structures

Référence: TMS ; $\delta = 0$

Echelle pour H : 0 à 15 ppm



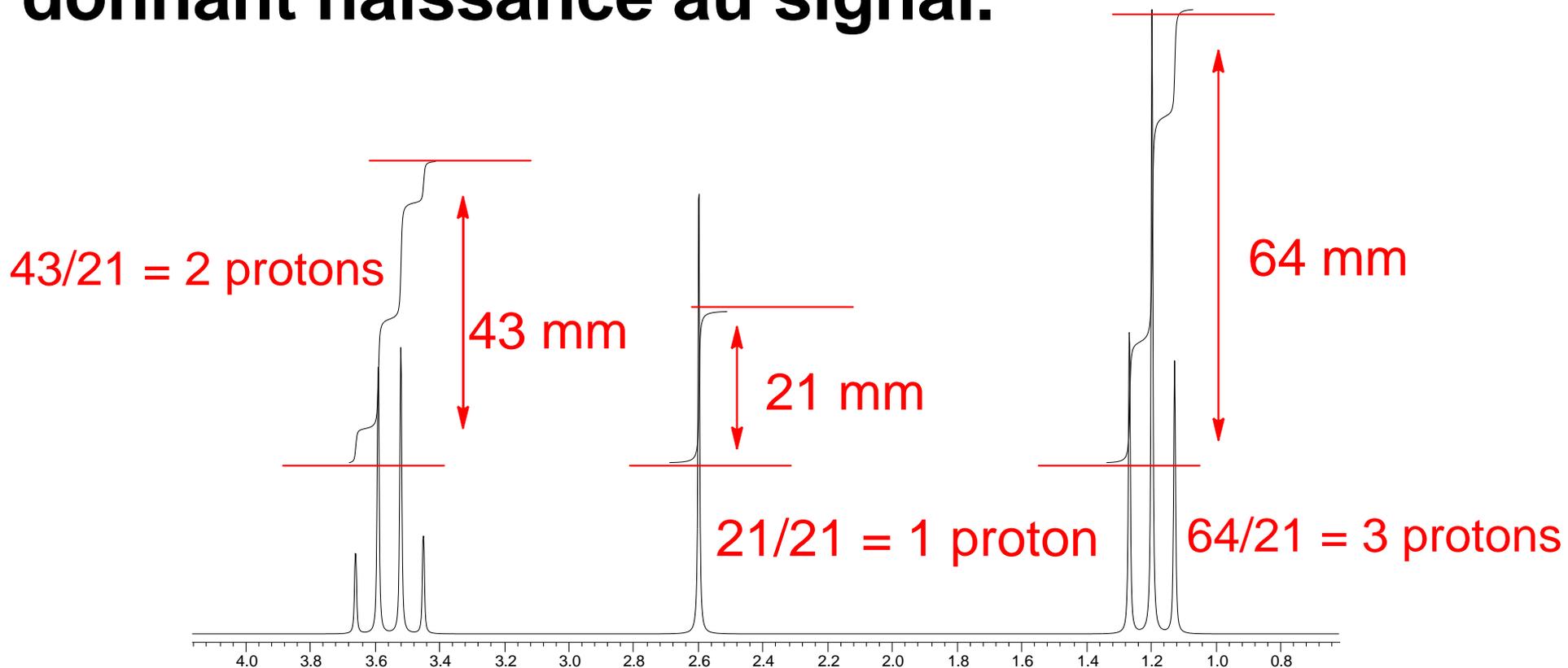
OFFSET



L'aire sous un signal de RMN est directement proportionnelle au nombre de protons donnant naissance au signal.

Intégration

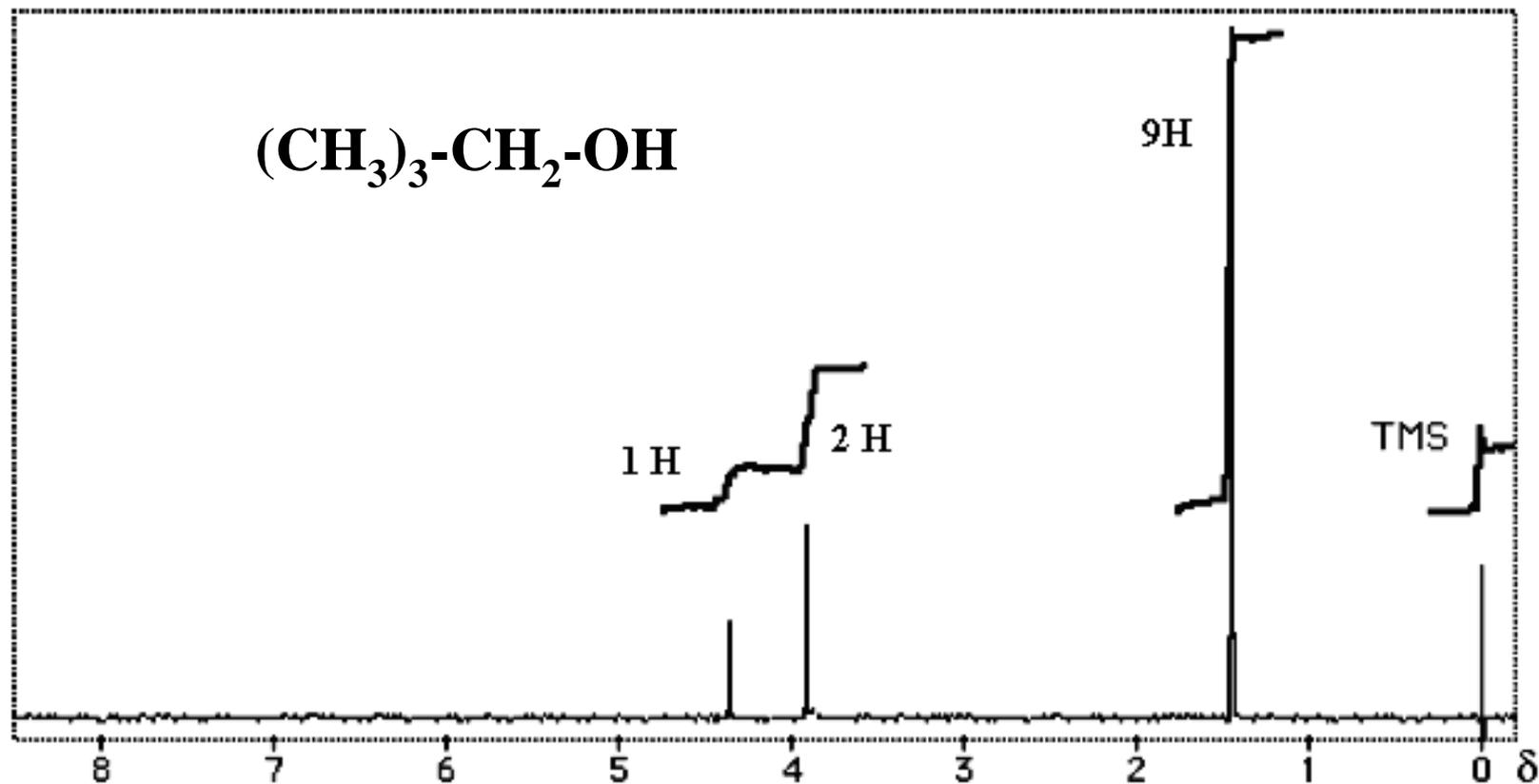
L'aire sous un signal de RMN est directement proportionnelle au nombre de protons donnant naissance au signal.



$$43 + 21 + 64 = 128 \text{ mm}$$

$$128 \text{ mm} / 6 \text{ protons} = \underline{21 \text{ mm/proton}}$$

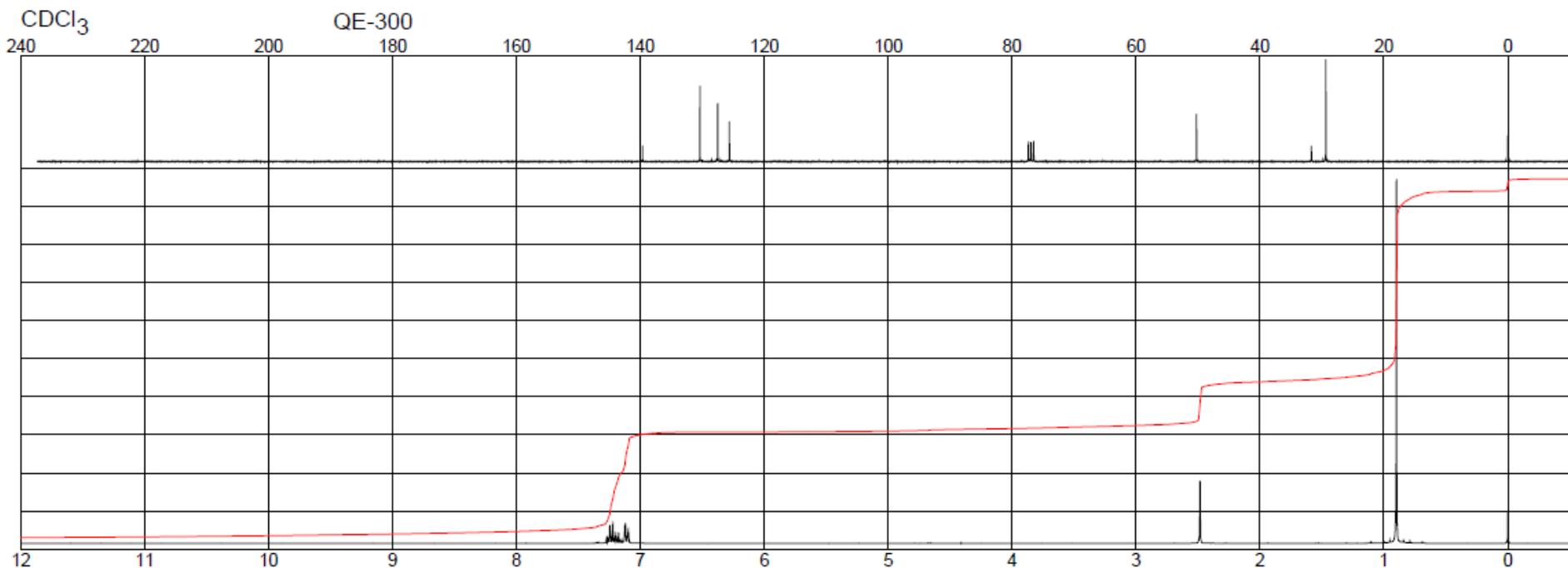
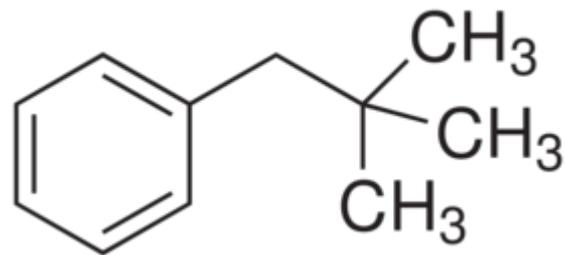




3 signaux de surface relatives intégrant 9, 2, 1 H

- $\delta = 1,4$ ppm ; 9 H ; groupe tertibutyle
- $\delta = 3,9$ ppm ; deux protons du groupe CH_2
- $\delta = 4,3$ ppm ; proton du groupement O-H

(2,2-diméthyl-1-propyl)benzene



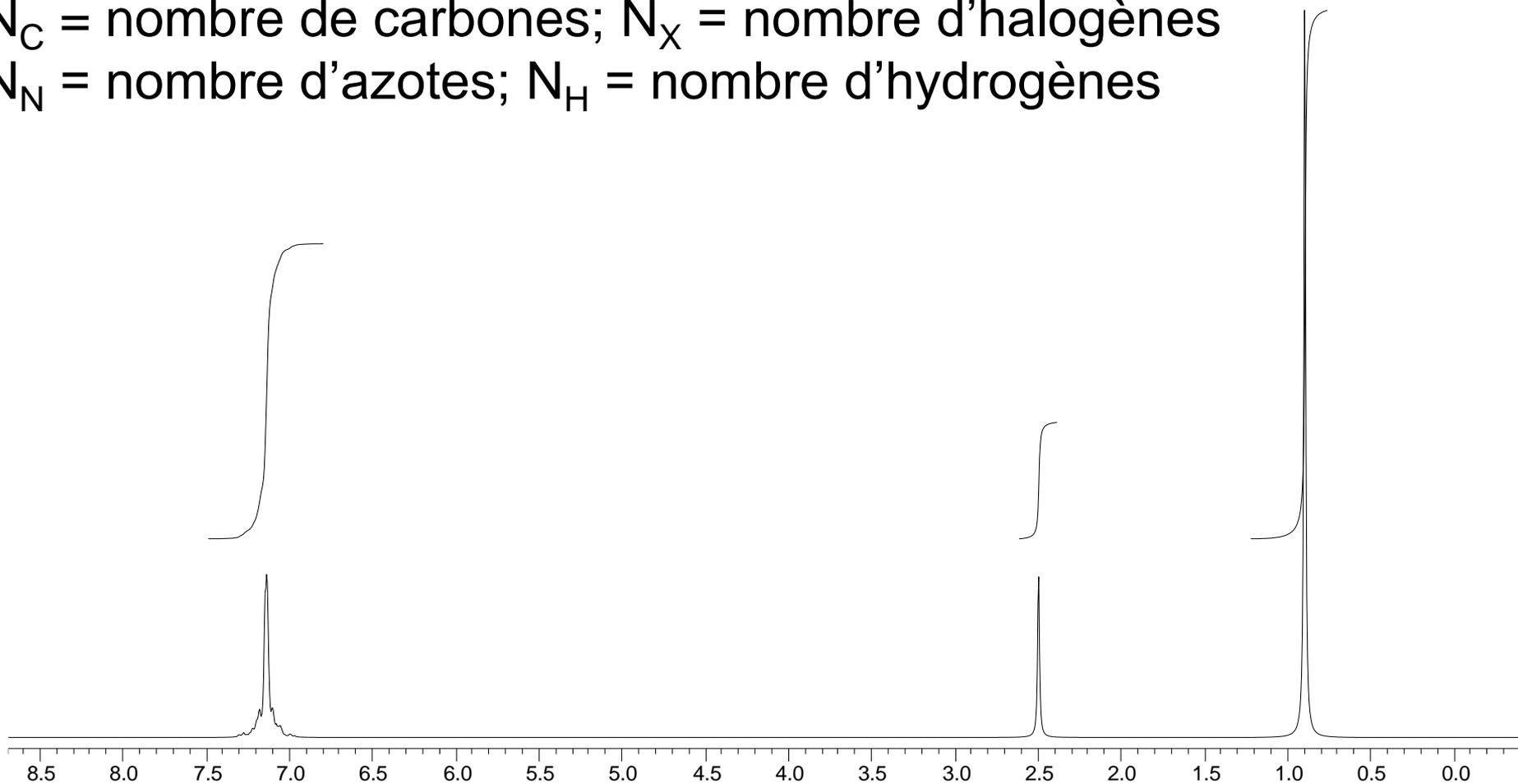
<http://www.sigmaaldrich.com/chemistry.html>



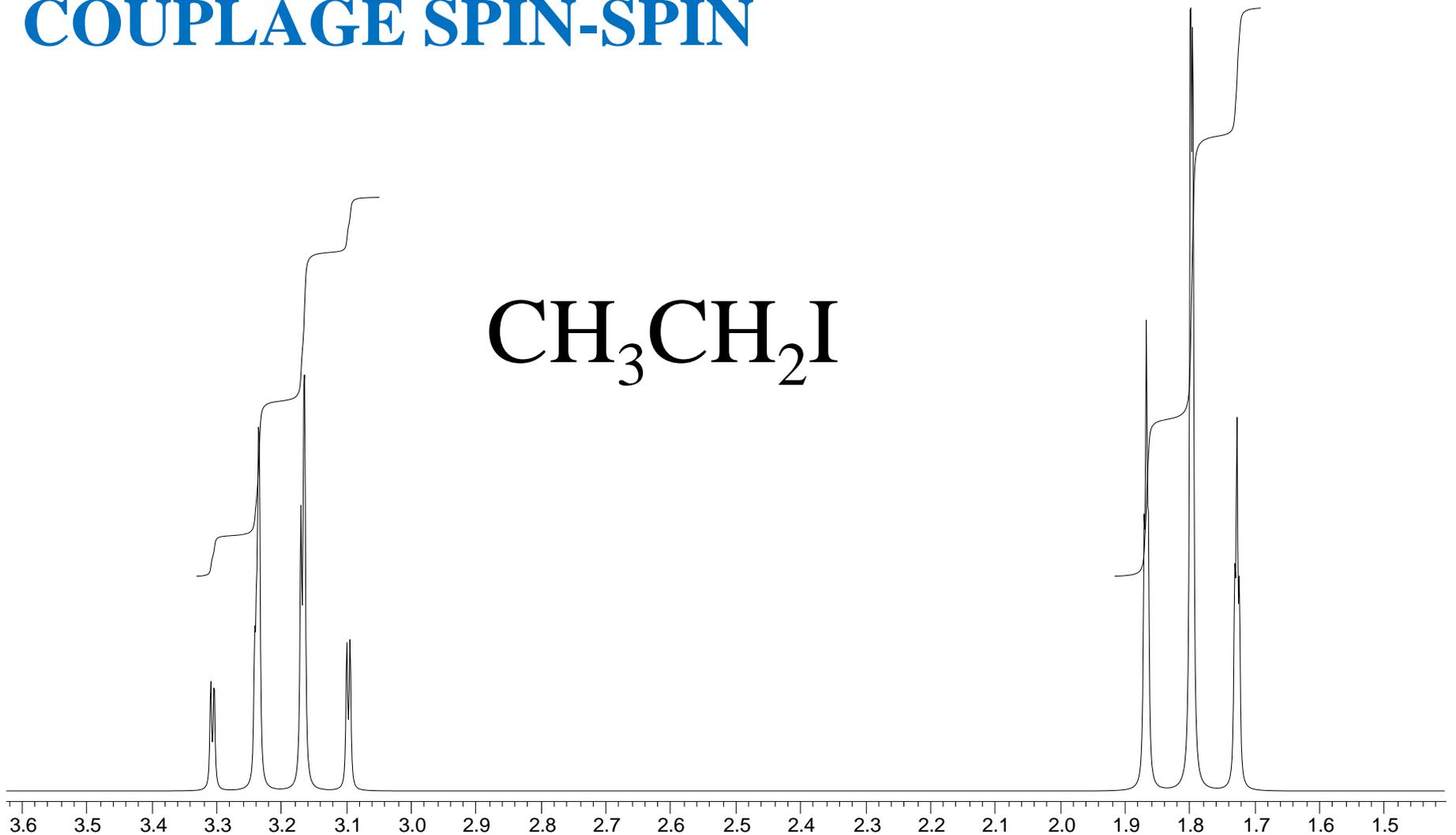
NI (nombre insaturations ou cycles) = $(2N_C - N_X + N_N - N_H + 2)/2$

N_C = nombre de carbones; N_X = nombre d'halogènes

N_N = nombre d'azotes; N_H = nombre d'hydrogènes

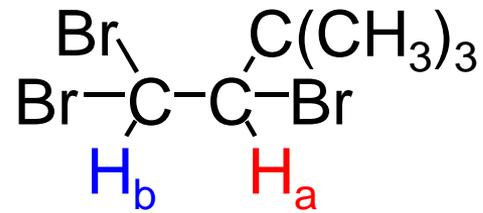


COUPLAGE SPIN-SPIN



Il y a 2 absorptions principales. Celles-ci sont divisées respectivement en trois et quatre composantes également espacées. Pourquoi?

- Soit H_a le proton résonant
Soit H_b le proton voisin de H_a

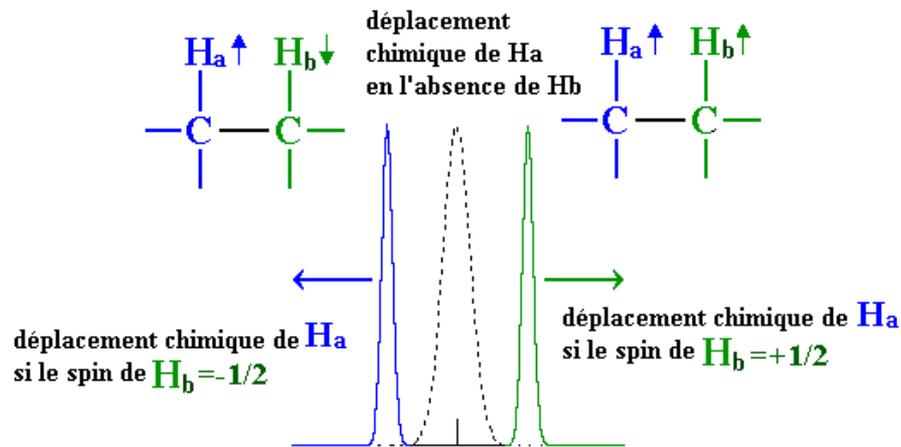


Champ local au voisinage de H_a est influencé par les 2 orientations possibles du spin de H_b ($+1/2$ et $-1/2$)

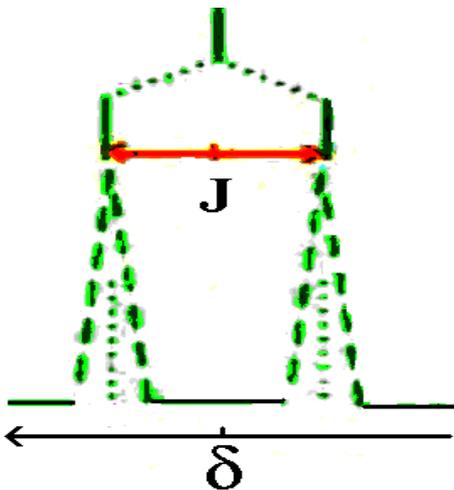
- Spin = $+1/2$: champ local blindé
 - Spin = $-1/2$: champ local déblindé
- ⇒ Effet de deux champs magnétiques sur H_a

Signal RMN centré à la fréquence propre de résonance de H_a sous la forme d'un doublet

probabilité pour H_b d'avoir le spin $+1/2$ ou $-1/2$ est à peu près la même ⇒ composantes d'égales intensités



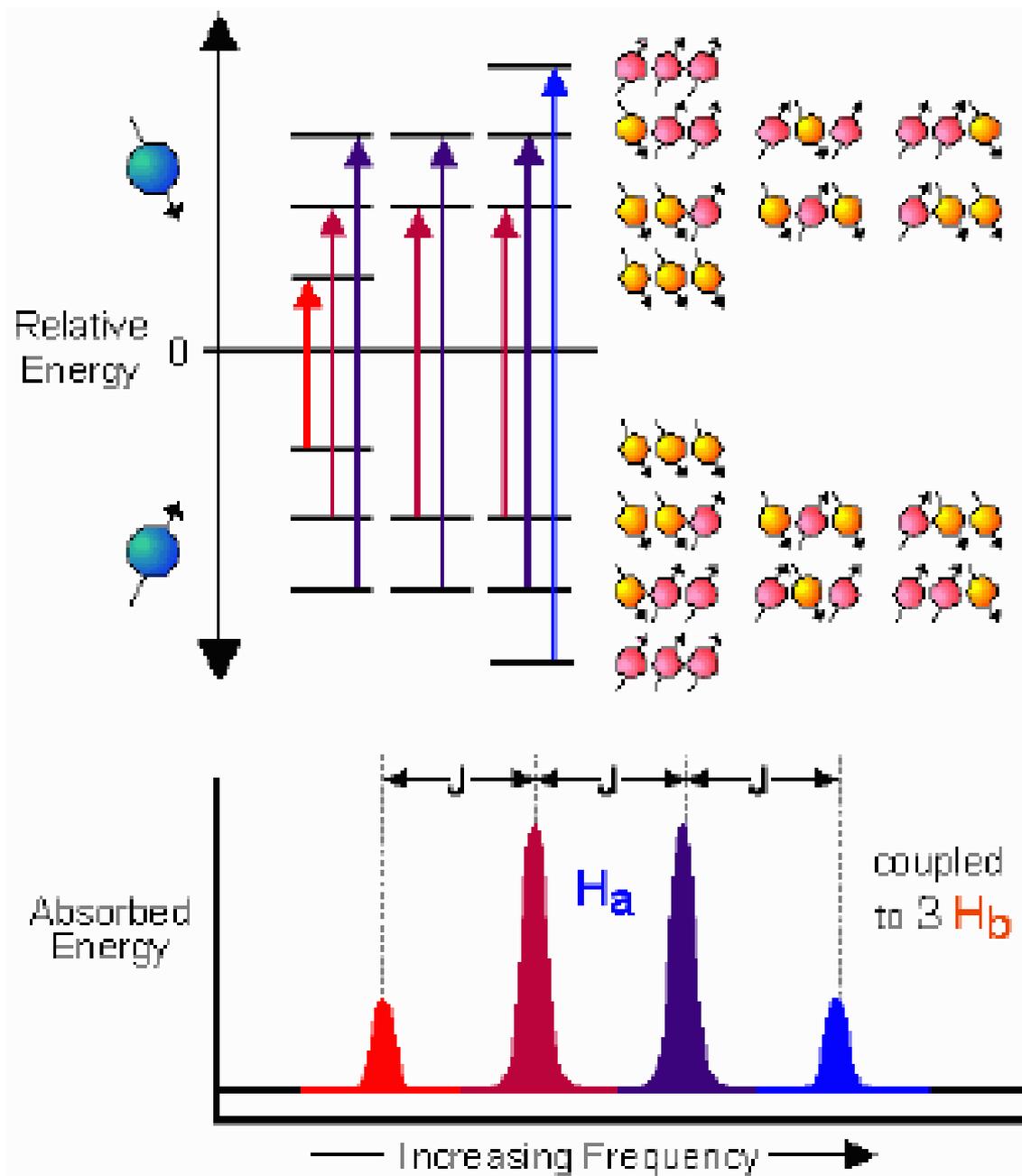
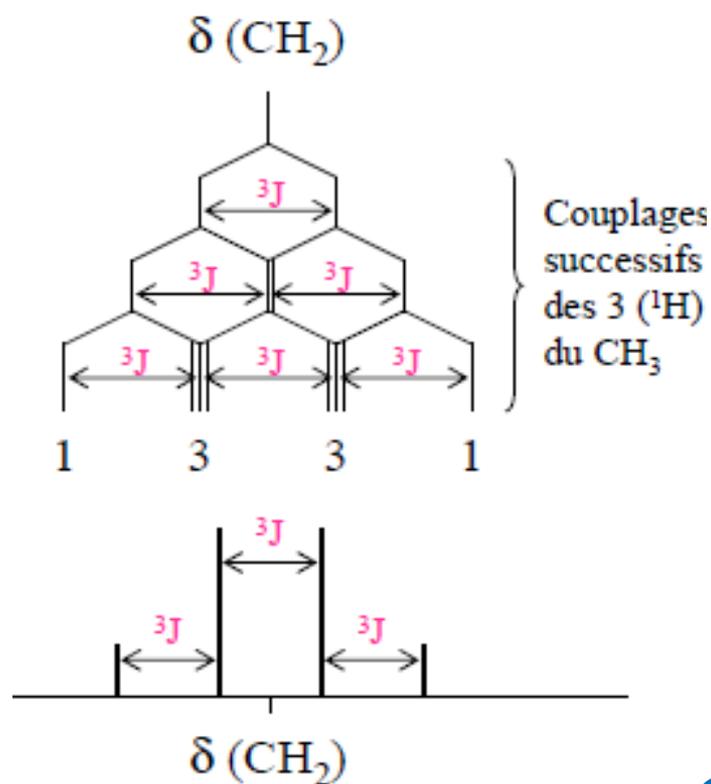
- Interaction entre noyaux appelée couplage spin-spin.
- L'importance du couplage est estimée par une **constante J**



$$J = \Delta \nu = \Delta \delta \cdot \frac{\nu_0}{10^6}$$

- * **J** : constante de couplage, exprimée en Hertz
- * Indépendante du champ magnétique externe
- * Renseigne sur le voisinage des noyaux

Les couplages ne peuvent apparaître qu'entre protons non équivalents



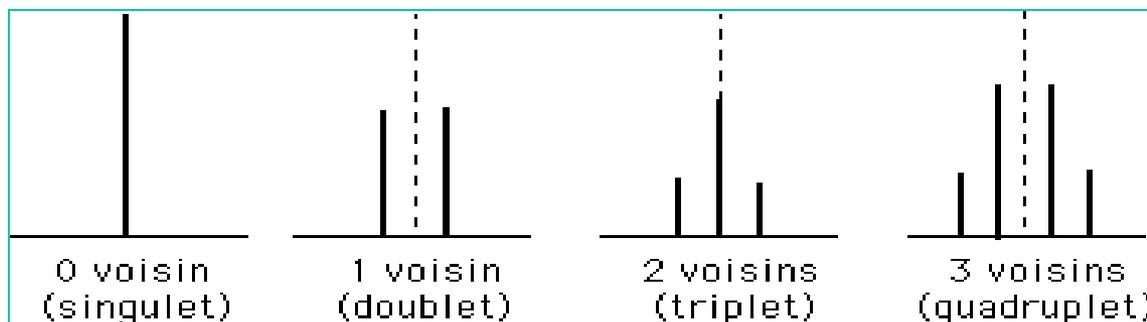
COUPLAGE AVEC 3 H: QUADRUPLLET

Généralisation pour un système de premier ordre

H_A couplé avec n protons équivalents X voisins

⇒ signal = multiplet de $(n+1)$ raies avec intensités relatives selon triangle de Pascal

nombre de voisins n	nombre de pics et intensité relative	Nom du signal
0	1	singulet
1	1 - 1	doublet
2	1 - 2 - 1	triplet
3	1 - 3 - 3 - 1	quadruplet
4	1 - 4 - 6 - 4 - 1	quintuplet
5	1 - 5 - 10 - 10 - 5 - 1	hexuplet
6	1 - 6 - 15 - 20 - 15 - 6 - 1	heptuplet



Deux cas sont à considérer

Noyaux faiblement couplés

Ecart entre fréquences de résonance beaucoup plus grand que J :

$$\Delta\nu \gg J$$

(en général, $\Delta\nu > 10$)

Noyaux désignés par des lettres prises assez loin dans l'alphabet comme A,..., M et X

On parle d'un système du premier ordre

Noyaux fortement couplés

$$\text{si } \Delta\nu < 10$$

Lettres A, B, C...

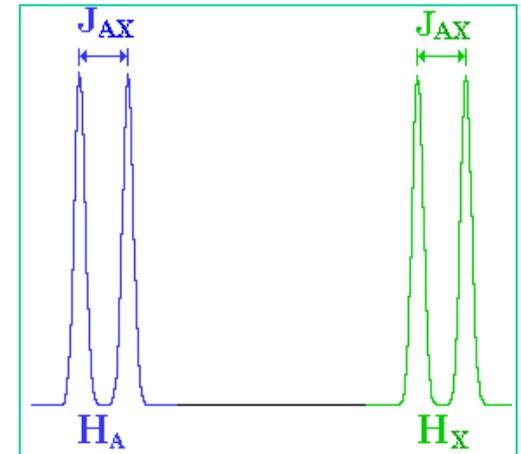
Le système est dit du second ordre

Couplage de 1^{er} ordre: Système AX

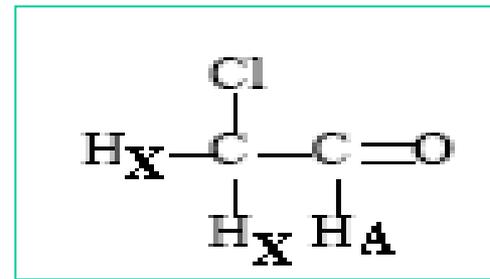
2 protons voisins H_A et H_X avec δ suffisamment différents : $\Delta\nu > 10$

Influence mutuelle

- 2 doublets
- composantes d'égales intensités
- symétriques par rapport aux déplacements δA et δX
- même constante de couplage J



Systeme AX₂

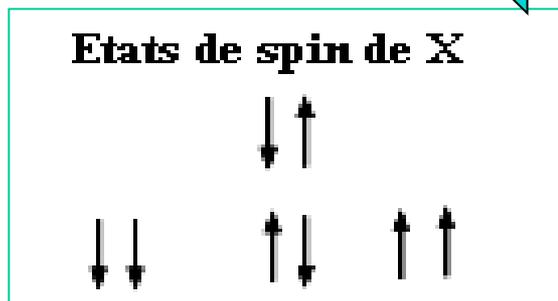


H_A couplé avec **2 protons H_X** magnétiquement équivalents.

Pour le proton A

Champ local au voisinage de **H_A** perturbé par les différents **arrangements des spins des 2 protons X**

3 arrangements



Signal de A : **triplet** avec un rapport d'intensité **1/2/1**

Pour les 2 protons X

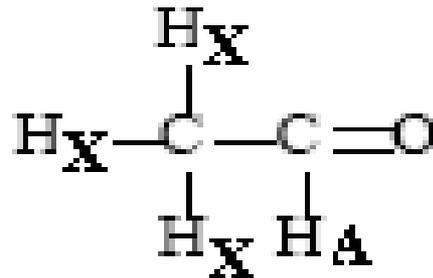
2 protons **X** perturbés par les **2 orientations possibles du spin de A**

2 arrangements

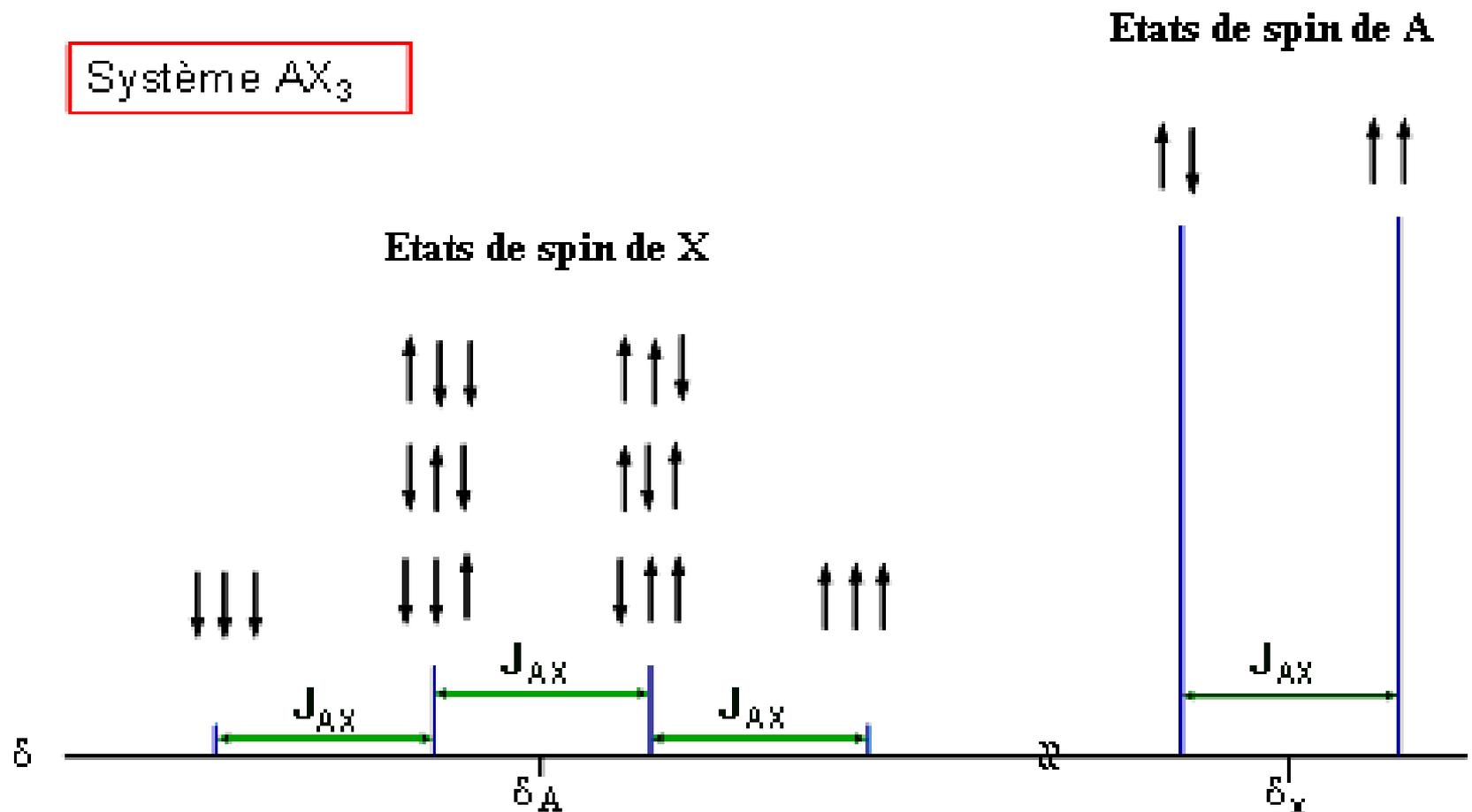


Signal de X : **doublet** avec un rapport d'intensité **1/1**

Système AX₃



Système AX₃

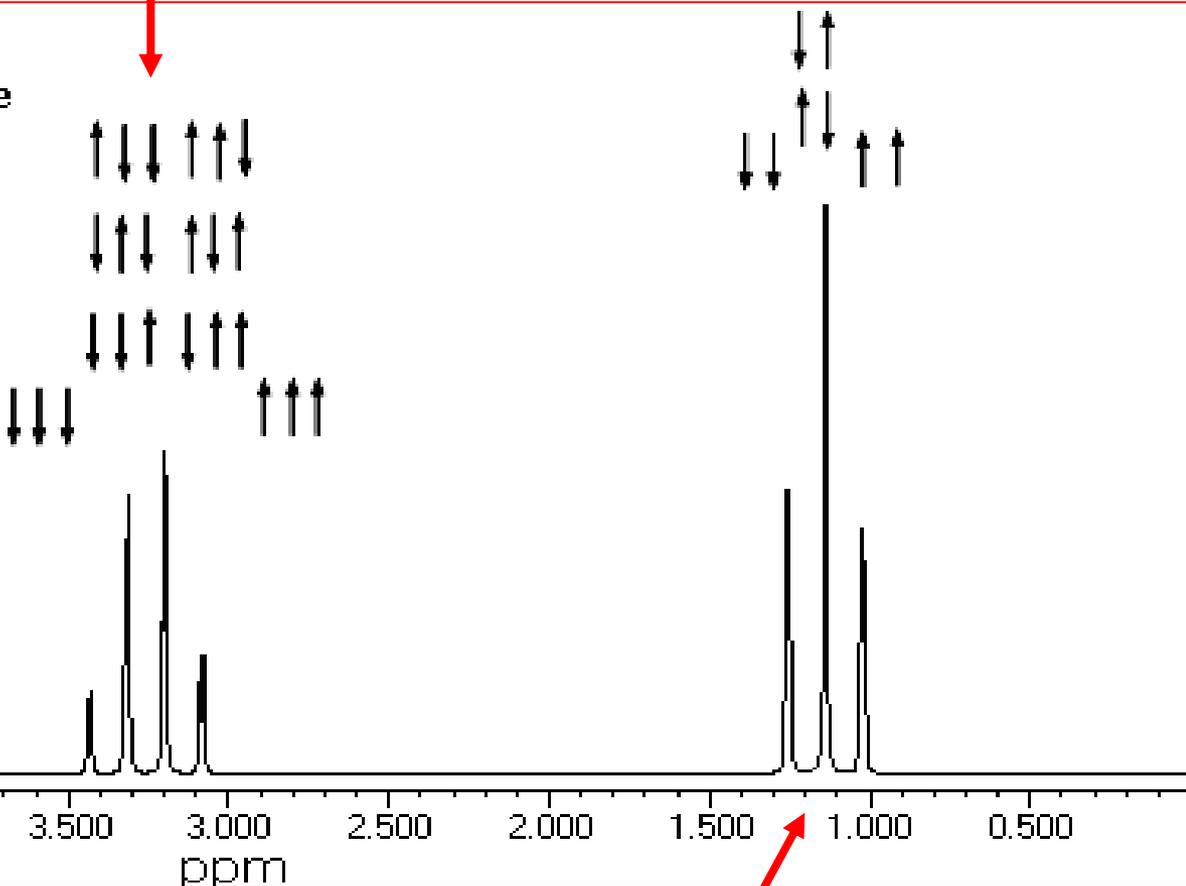
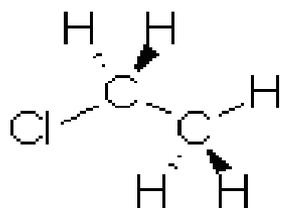


Systeme A_2X_3

Exemple : CH_3-CH_2-Cl

signal du $-CH_2-$: quadruplet d'intensités 1/3/3/1

Spectre RMN¹H du chloroéthane



signal du $-CH_3$: triplet d'intensités 1/2/1

Si pour un proton il y a couplage avec **deux groupes voisins de n_1 et n_2 protons**, la **multiplicité** est donnée par : **$(n_1+1)(n_2+1)$** sauf si même constante de couplage.

Exemple : Cl-CH₂-CH₂-CH₂-Cl

CH₂ : 2+1=3 triplet

CH₂ : normalement $(2+1)(2+1)=9$ signal à 9 composantes mais souvent on n'observe pas les pics faibles. On dit : MULTIPLET

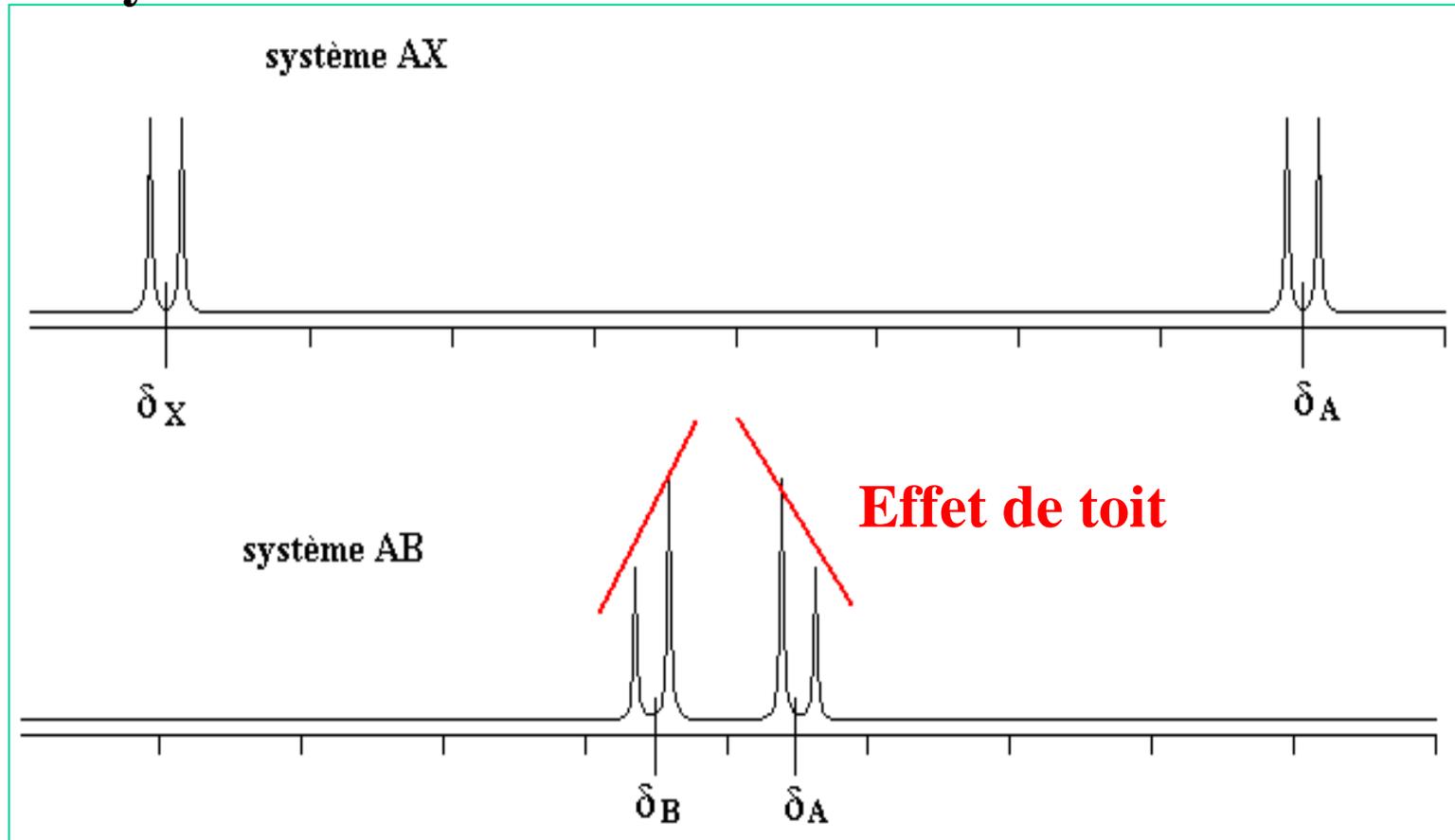
MAIS ici le couplage de CH₂ avec les deux CH₂ (CH₂ et CH₂) est identique d'où pentuplet ici $(4+1)$.

CH₂ : 2+1=3 triplet

Interactions spin-spin complexes: systèmes AB.

Spectres analysables au second ordre

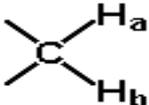
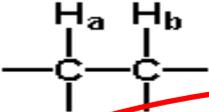
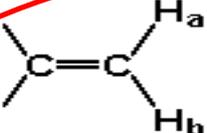
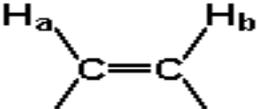
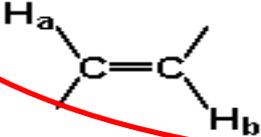
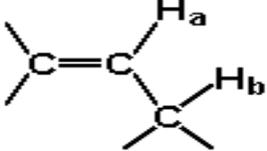
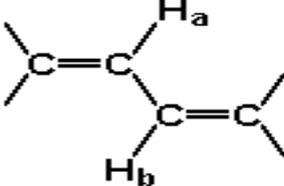
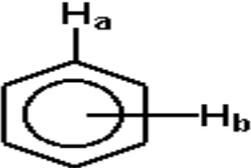
➤ 2 protons \Leftrightarrow 2 doublets, ne suivent pas la règle de Pascal comme pour le système AX.



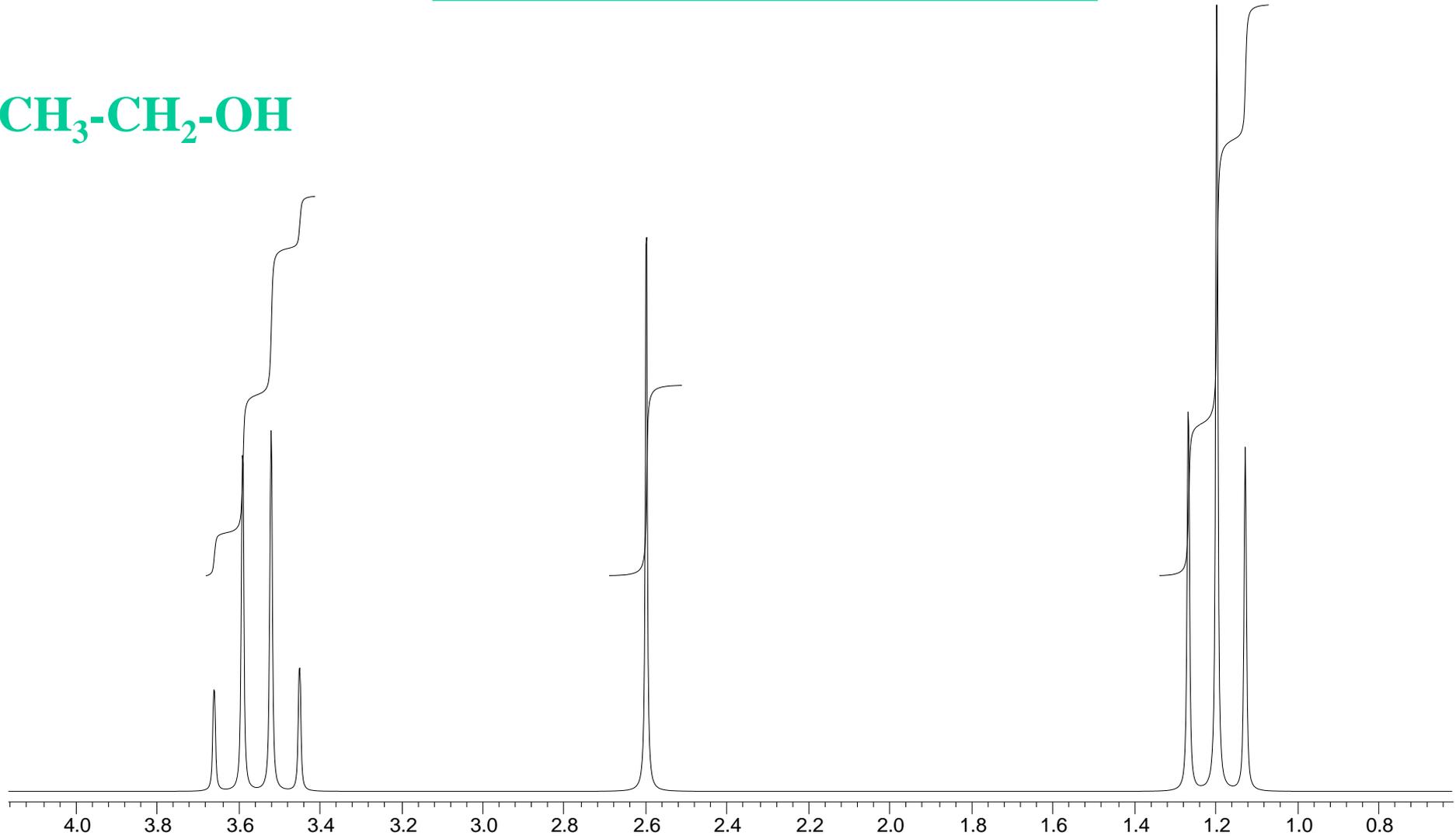
Diminution des intensités des branches extérieures au profit de celles des branches intérieures

Ex : cas des noyaux aromatiques p-disubstitués

Tables de constantes de couplage

Composés	J_{ab} (Hz)
	8 - 20 dépendant de l'angle θ H-C-H
	8 - 20 dépendant de l'angle dièdre
	0 - 3,5 J_{gem} ou $J_{viscinal}$
	5 - 14 J_{cis}
	11 - 19 J_{trans}
	4 - 10
	11 - 13
	7 - 10 ortho 2 - 3 méta <1 para

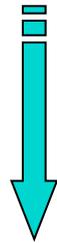
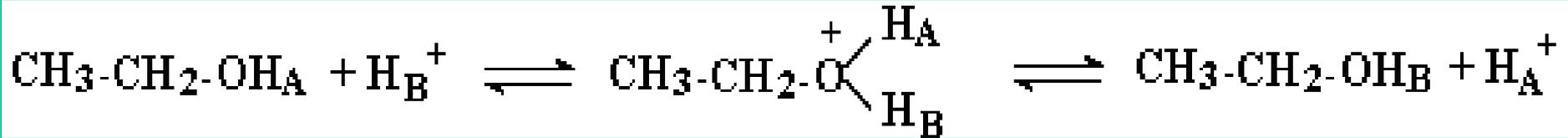
INFLUENCE DES PROCESSUS D'ÉCHANGE SUR LE SPECTRE RMN Protons liés à des hétéroatomes



Pas de couplage entre H de OH et H du CH₂

Conditions normales :

il existe des impuretés acides en solution \Rightarrow échange



10^5 échanges / s

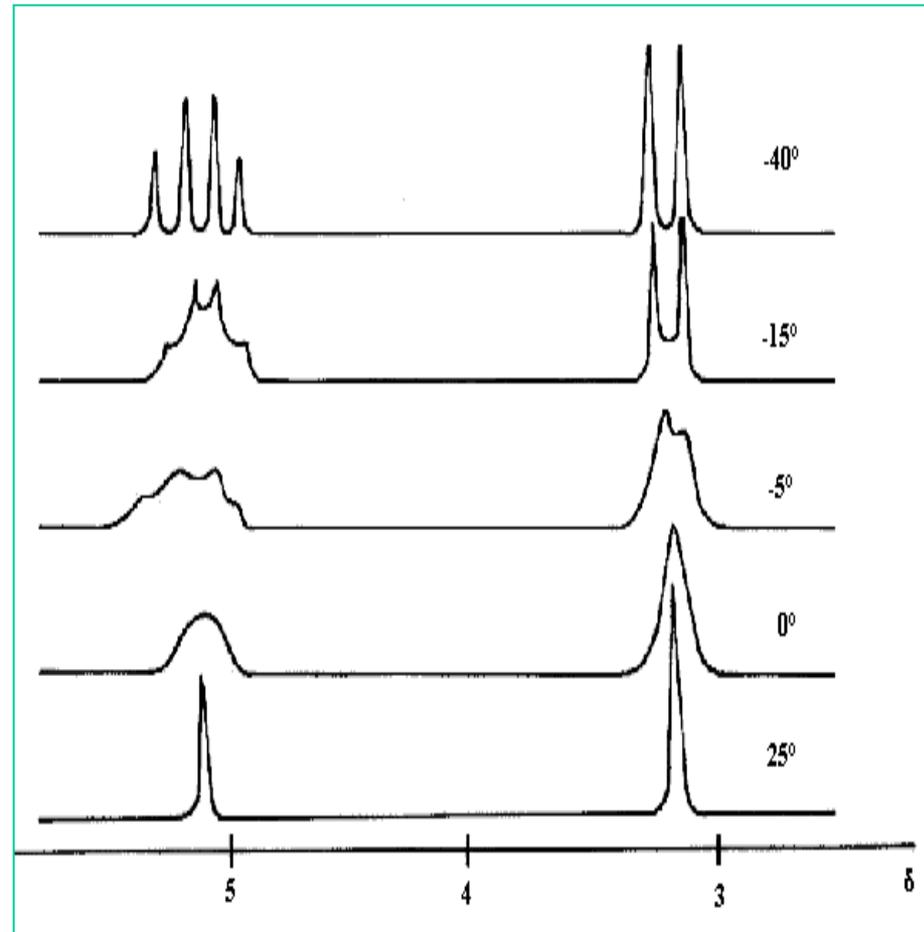
H non influencé par les états de spin des protons du CH₂

Vitesse d'échange est diminuée en desséchant le solvant juste avant d'obtenir le spectre

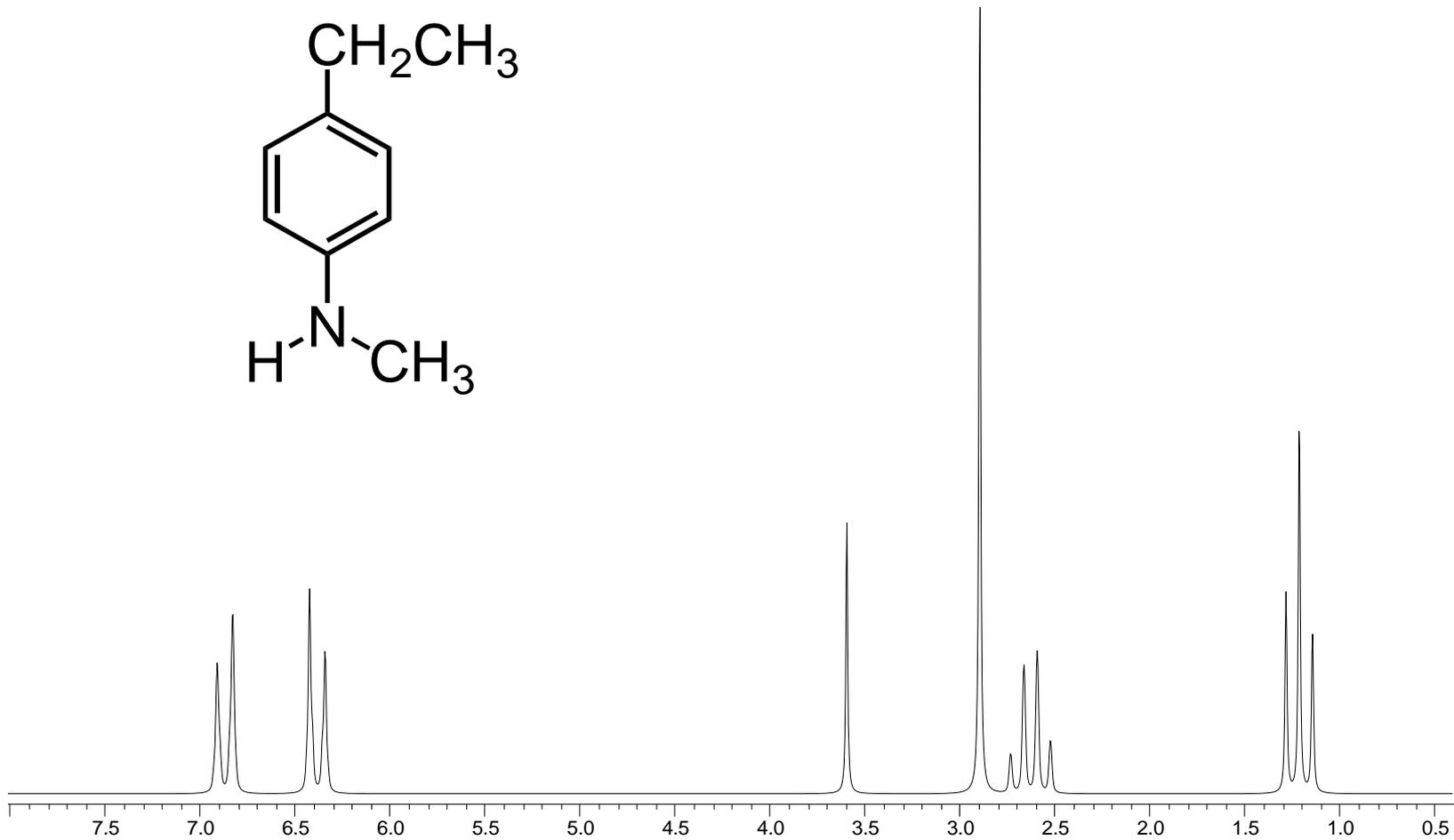
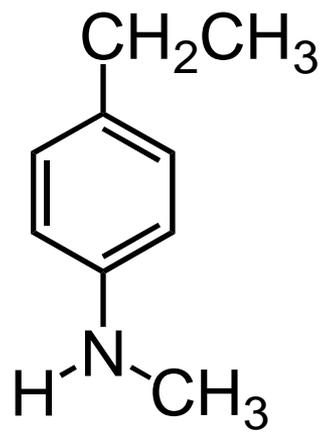
Possibilité de ralentir la cinétique d'échange en refroidissant l'échantillon

Méthanol : $\text{CH}_3\text{-OH}$

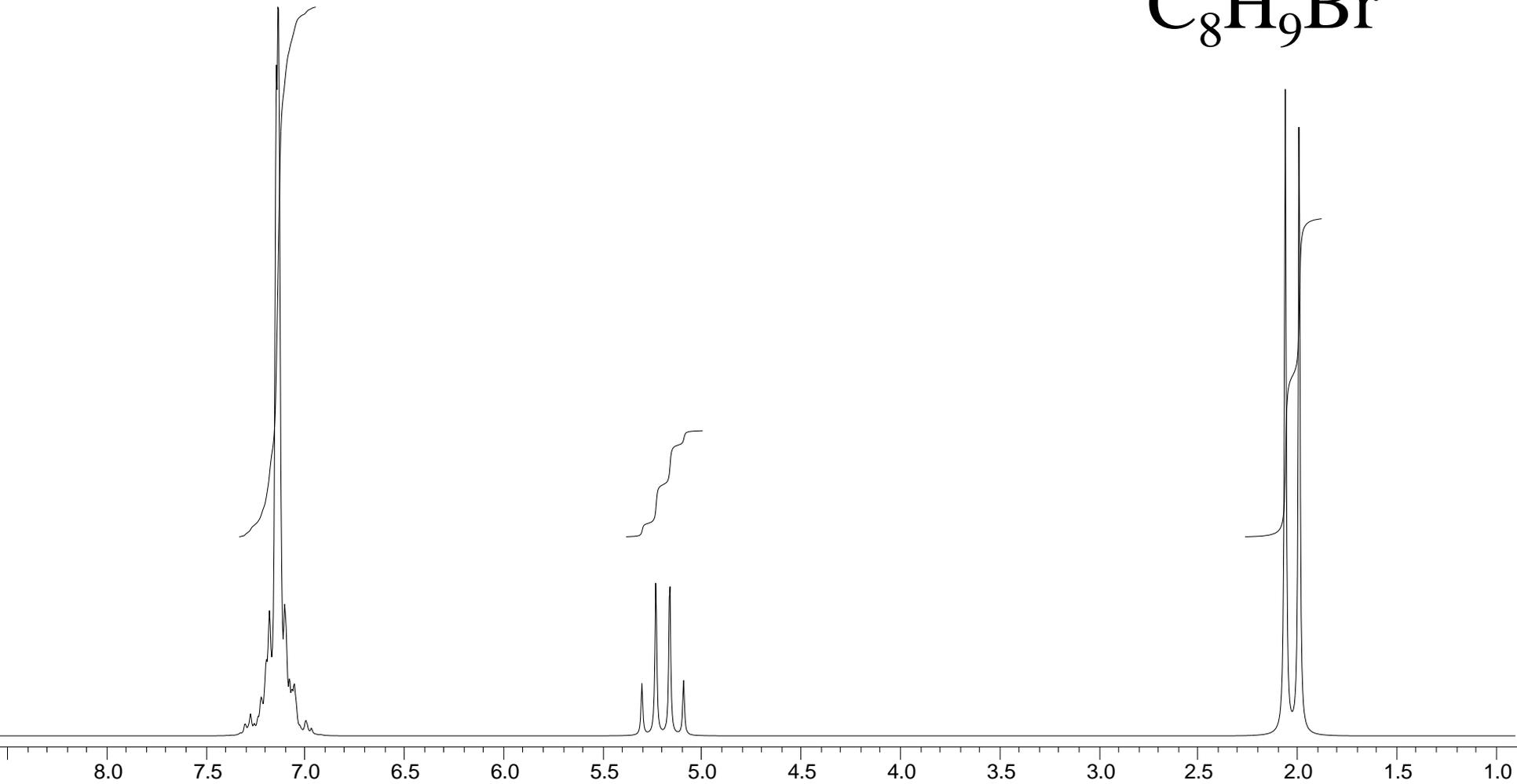
Coalescence →

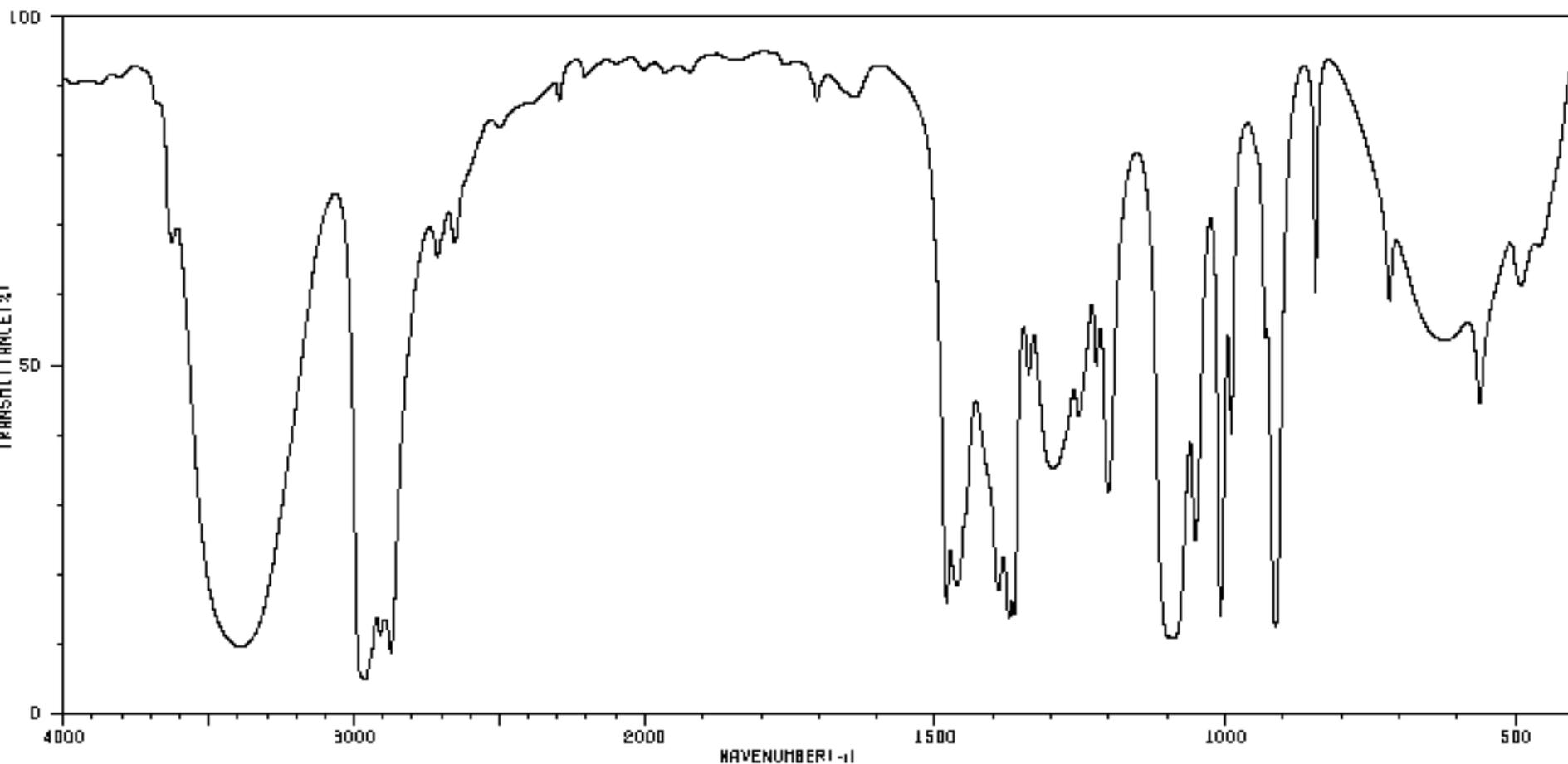


↓ T ↗

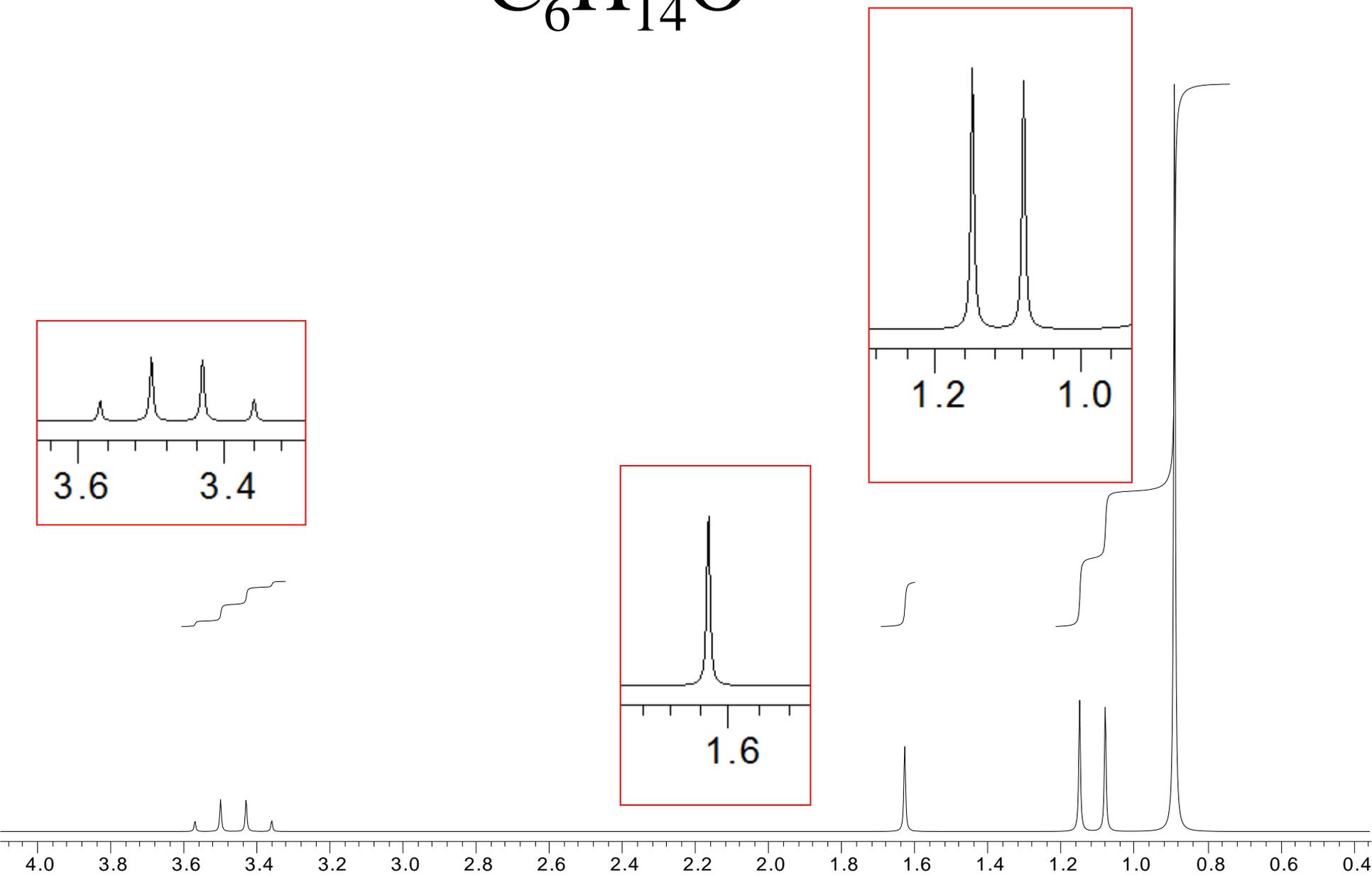


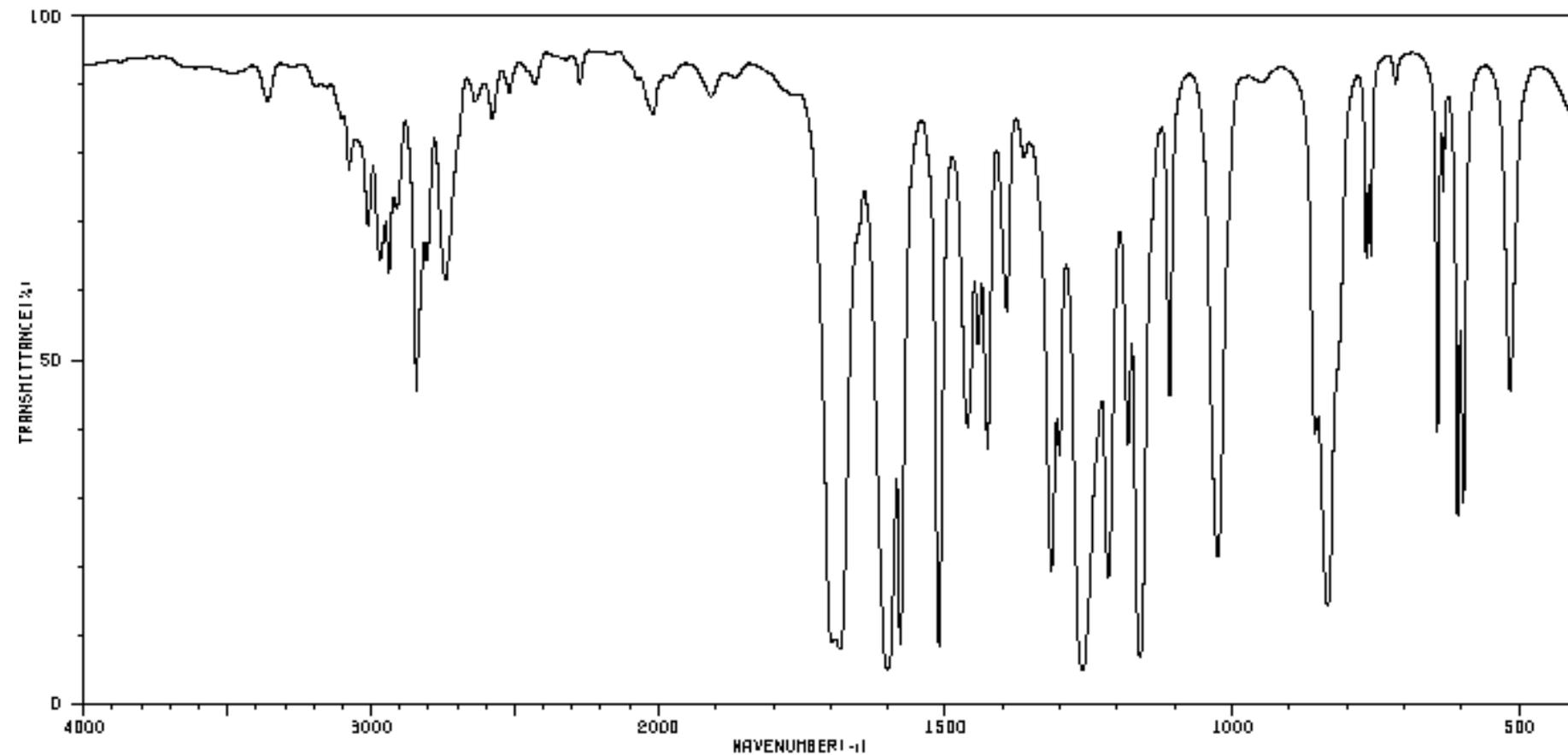
C_8H_9Br



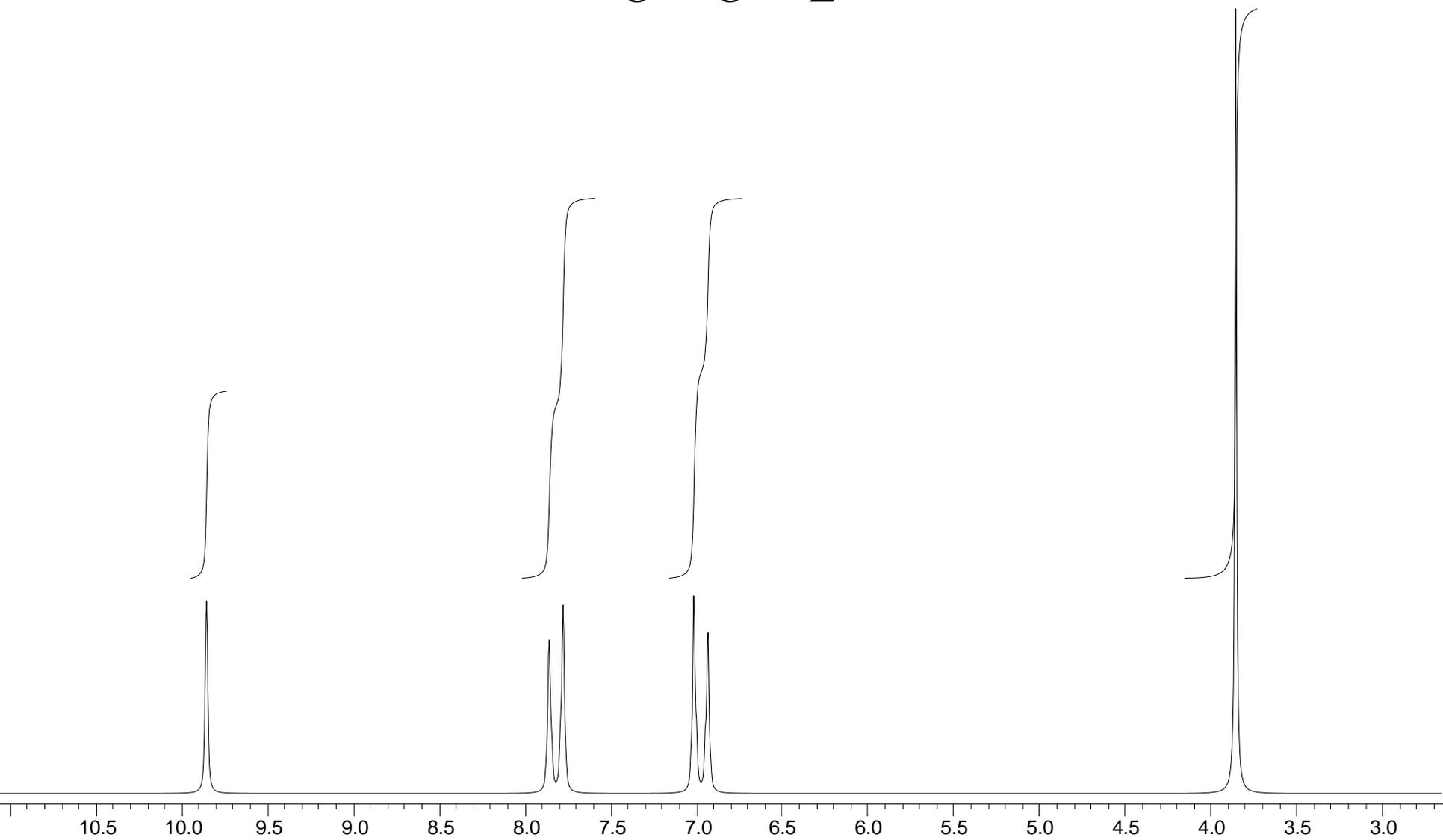


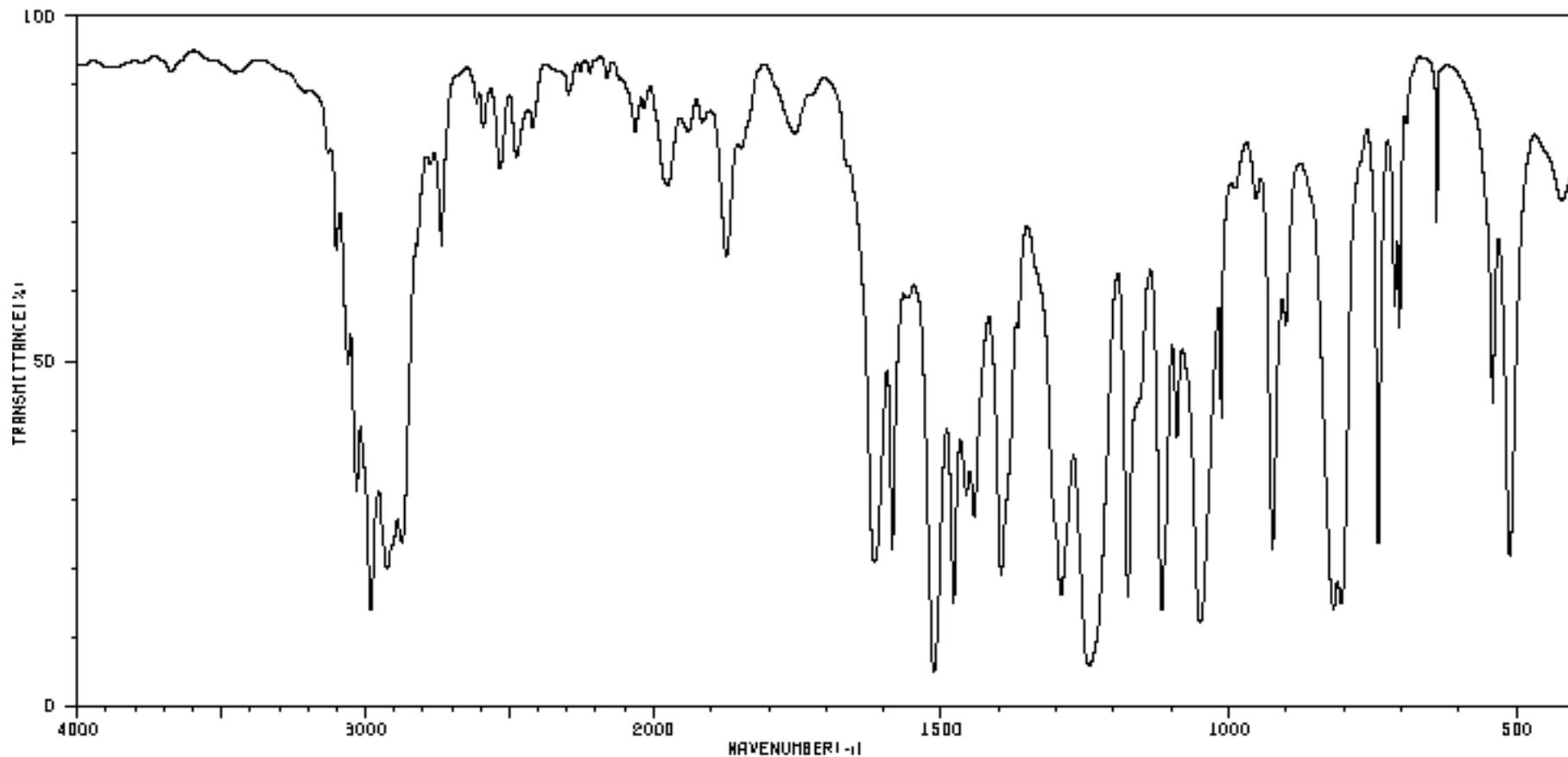
SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> 24/7/02



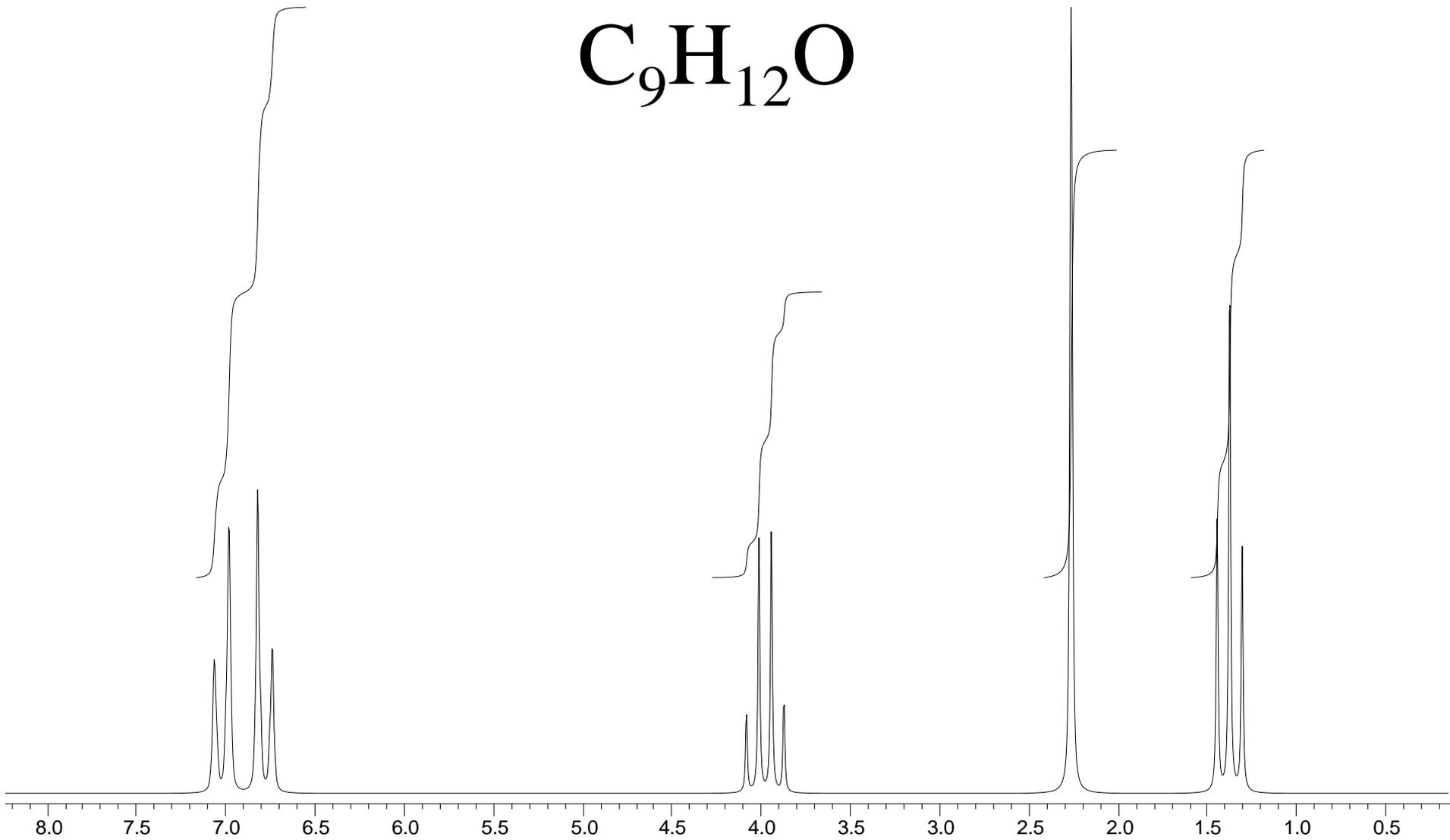


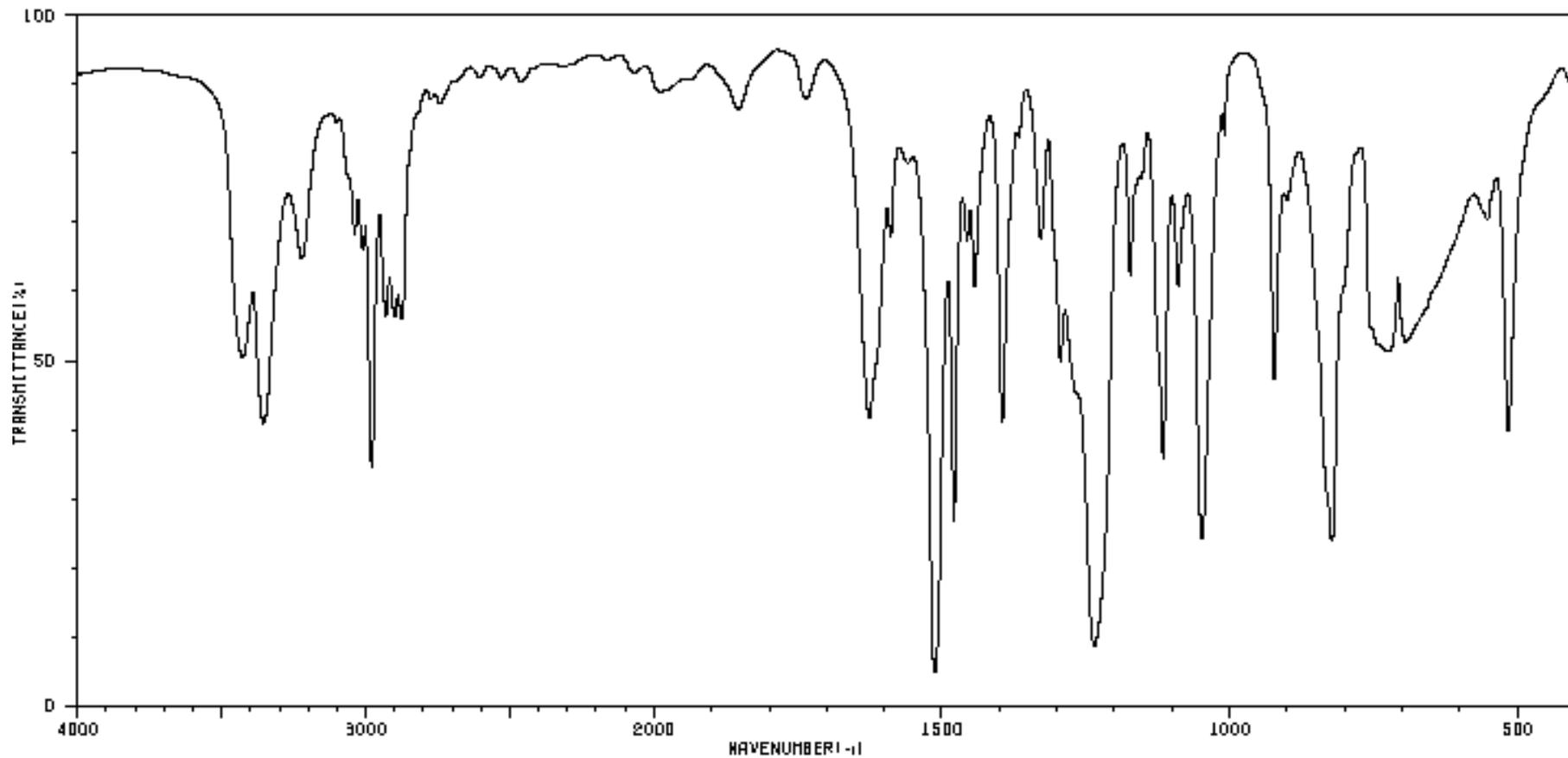
SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> 25/7/02



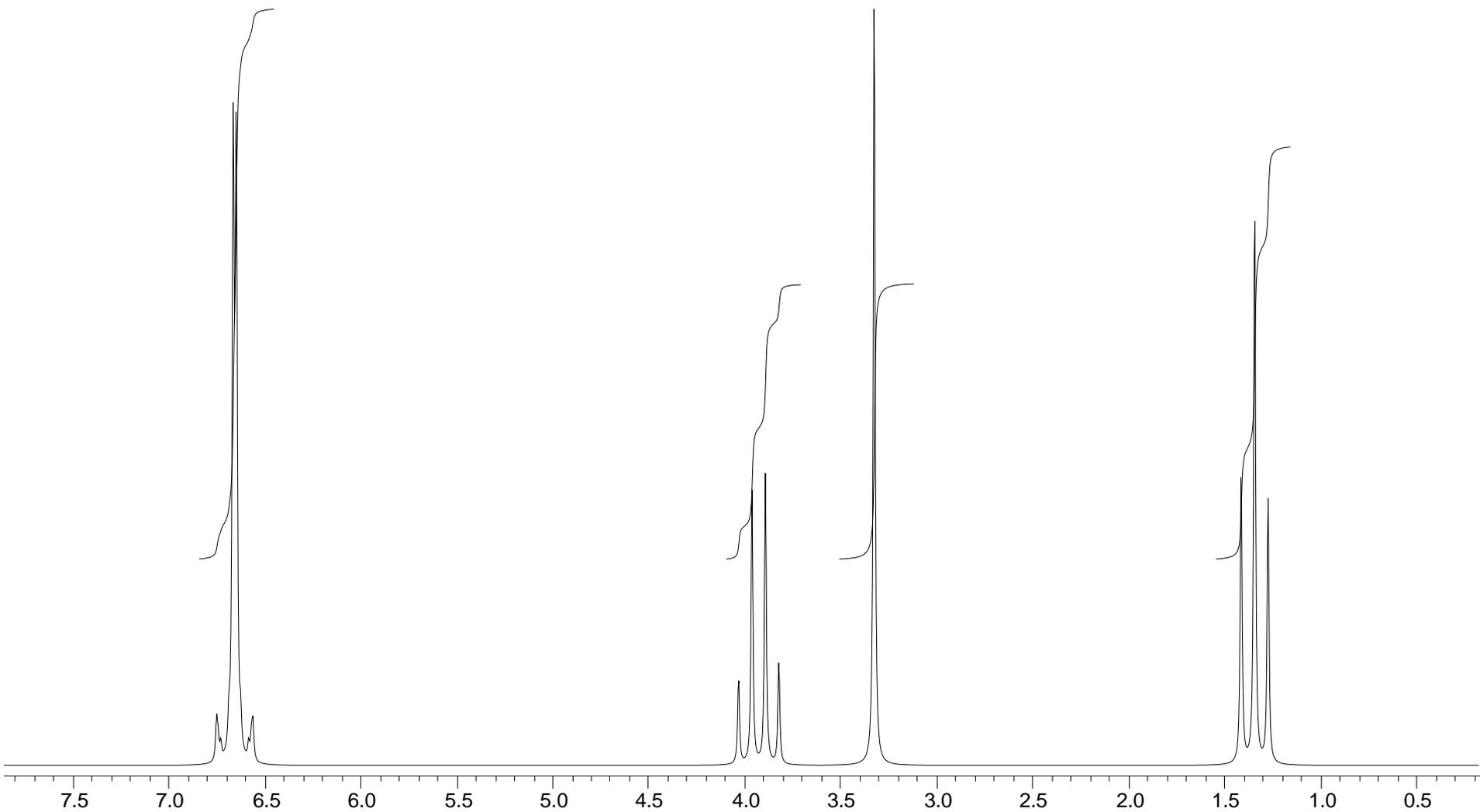


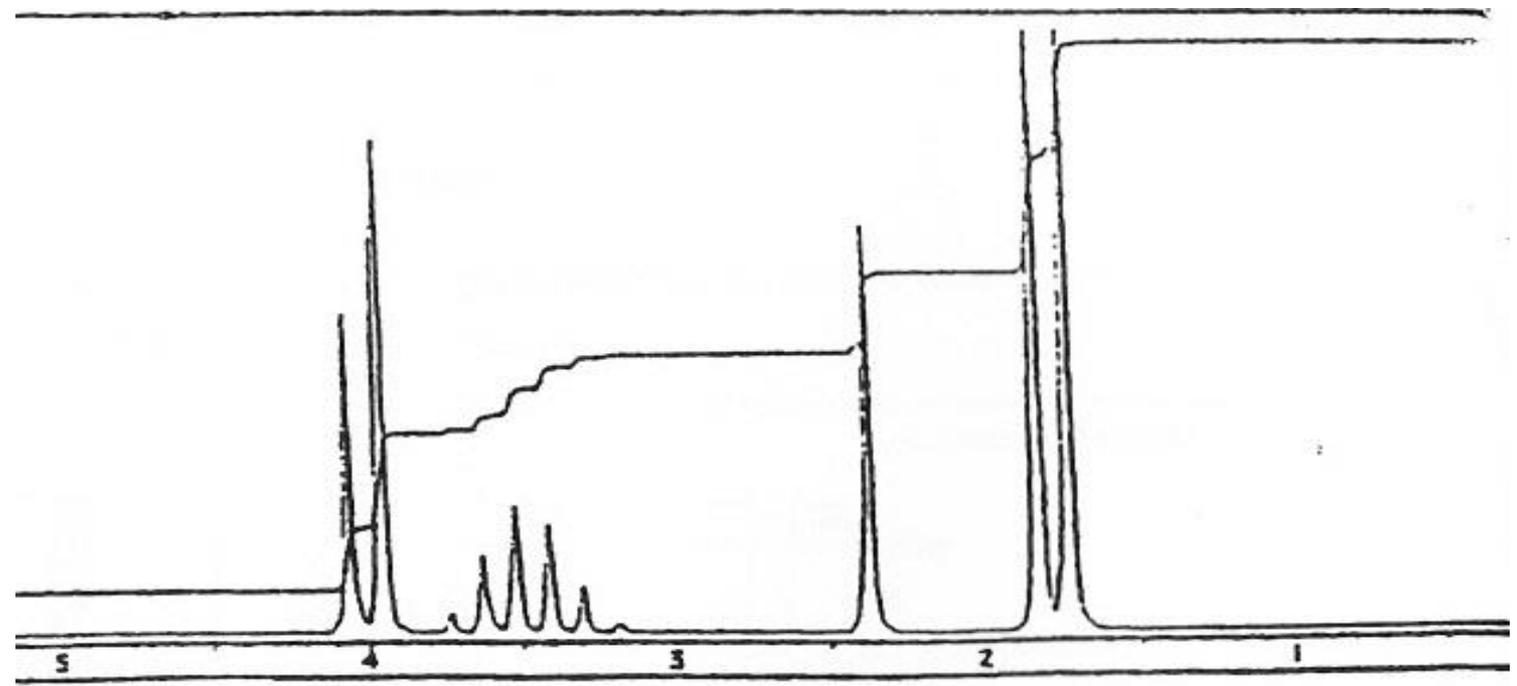
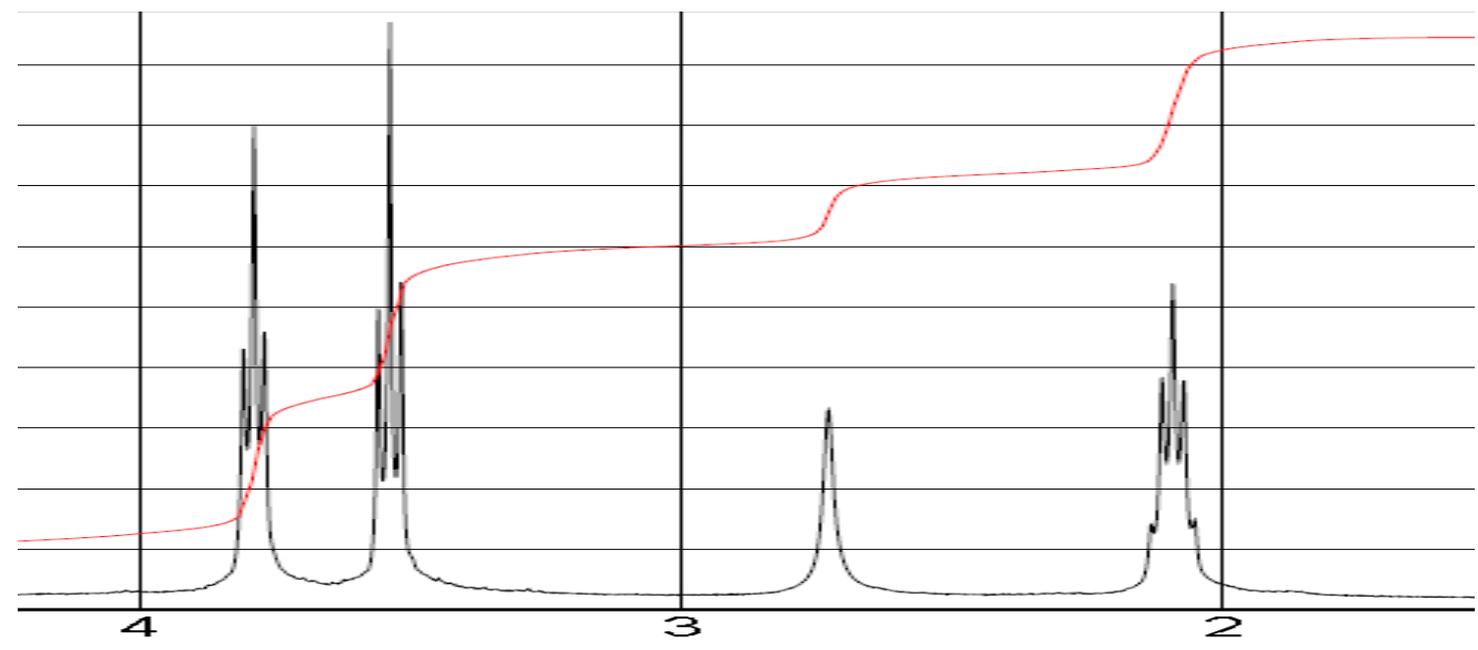
SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> 25/7/02



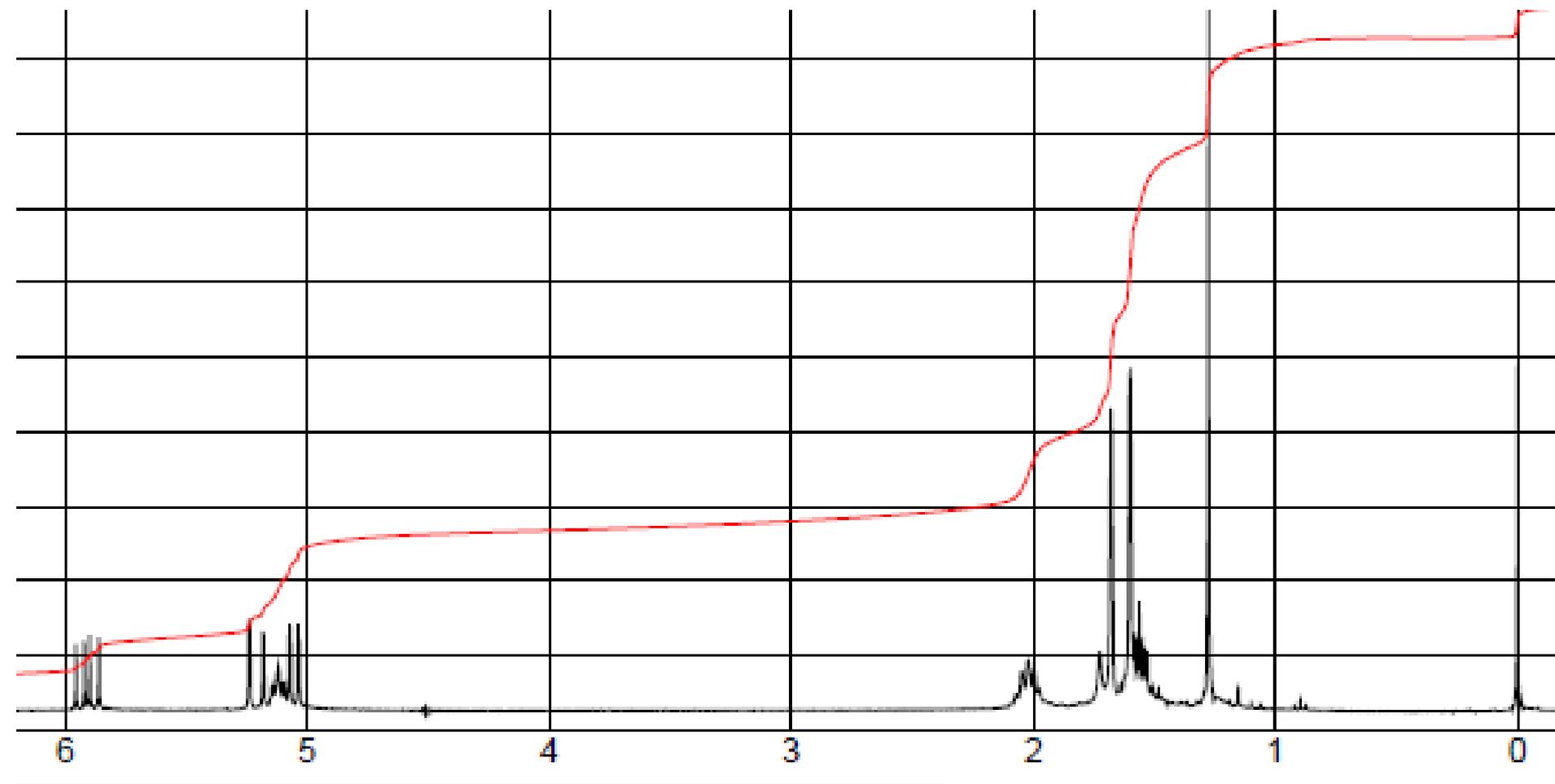
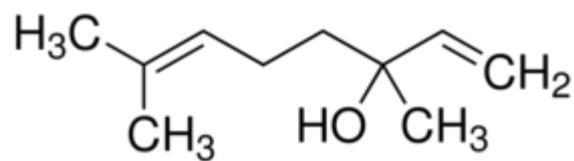


SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/> 25/7/02

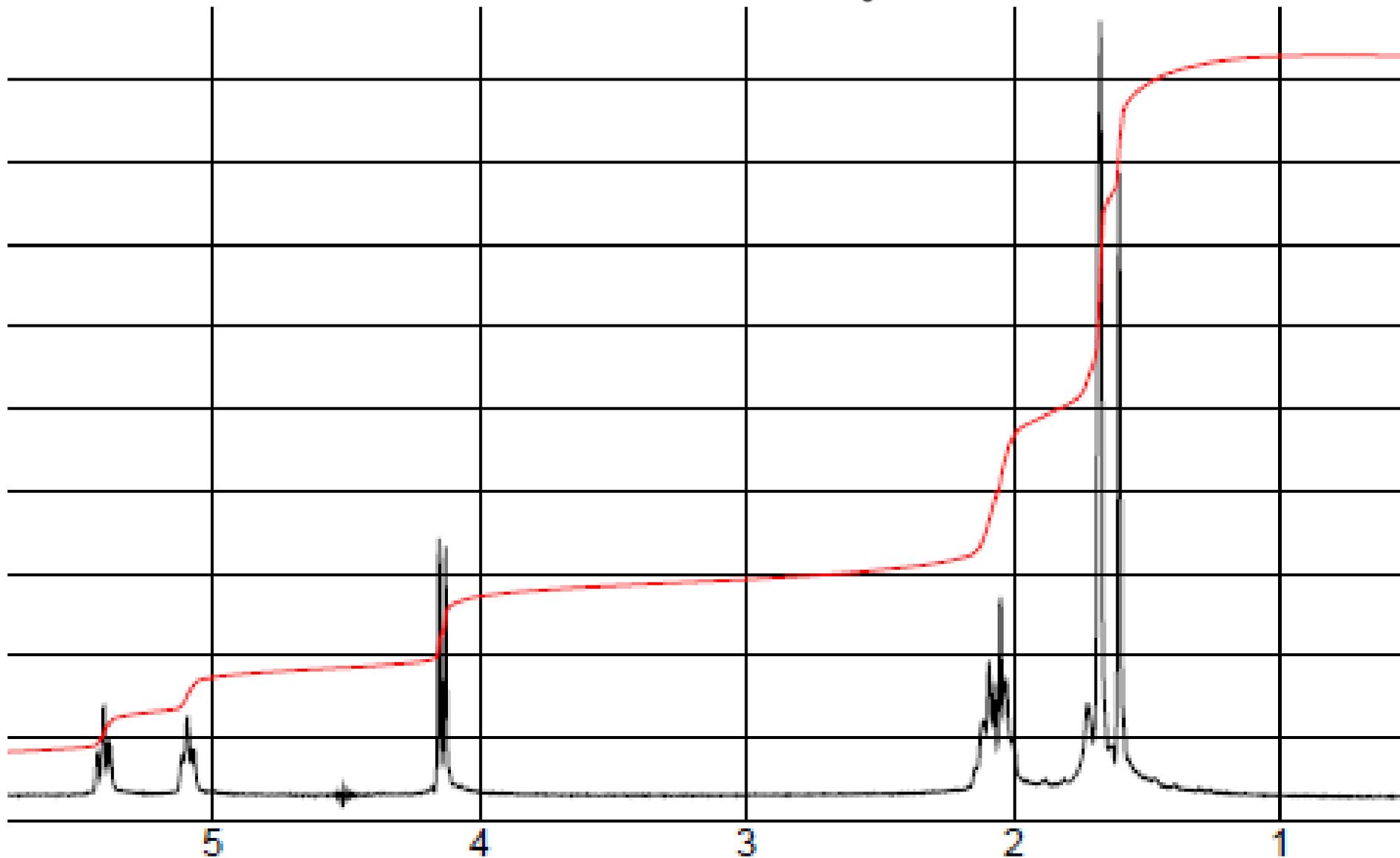
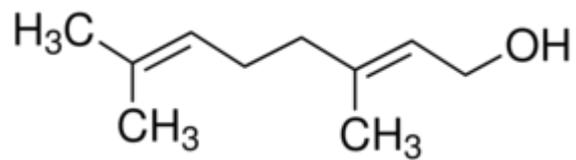




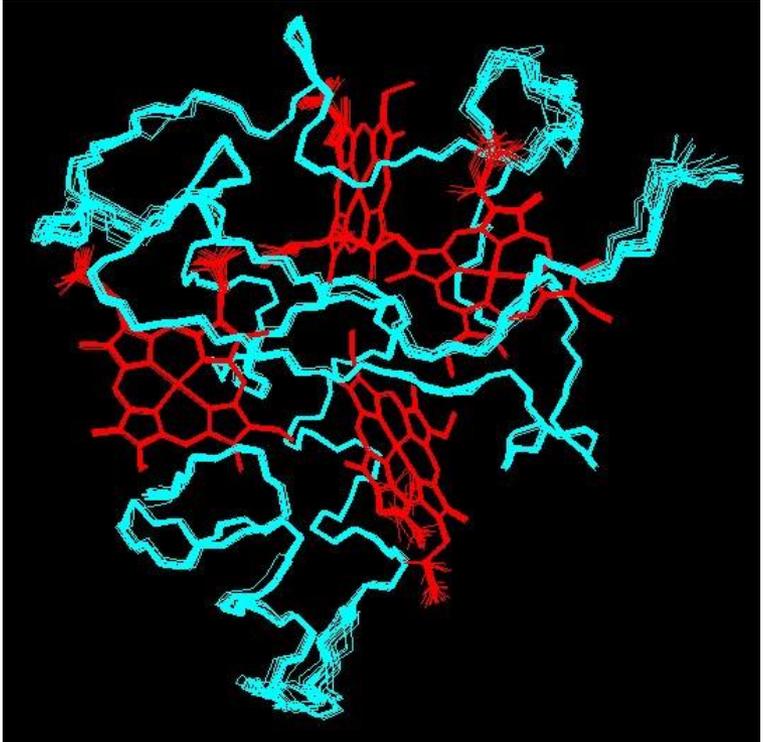
LINALOL



GERANIOL

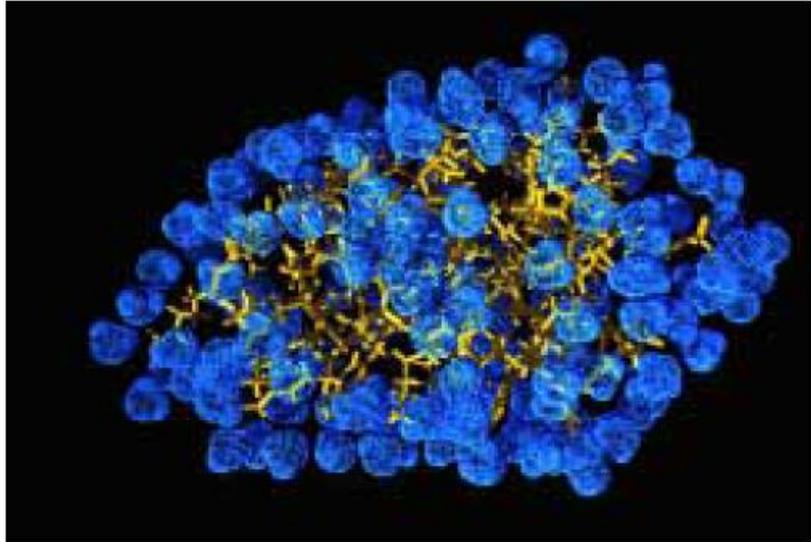


NMR des solutions: structures des protéines



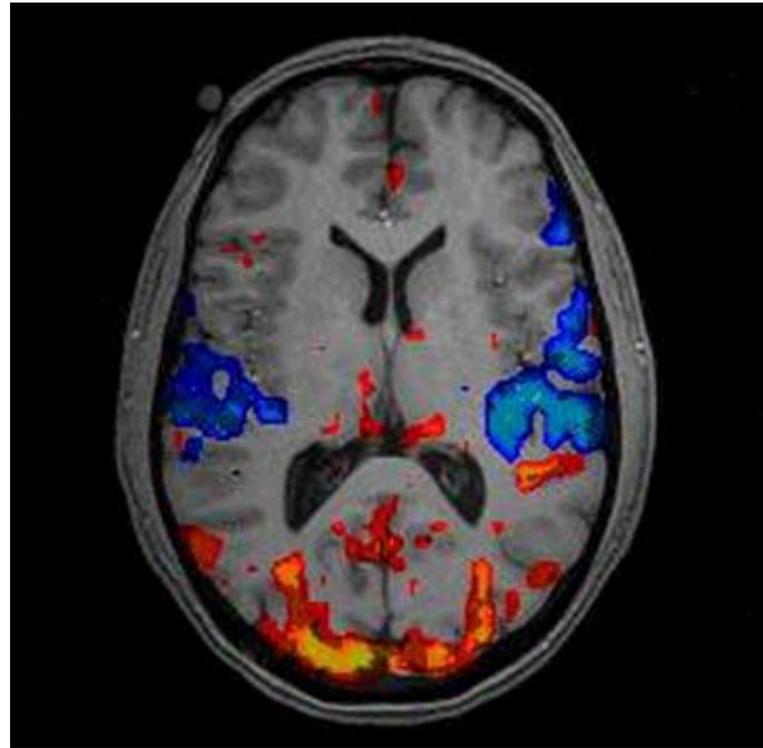
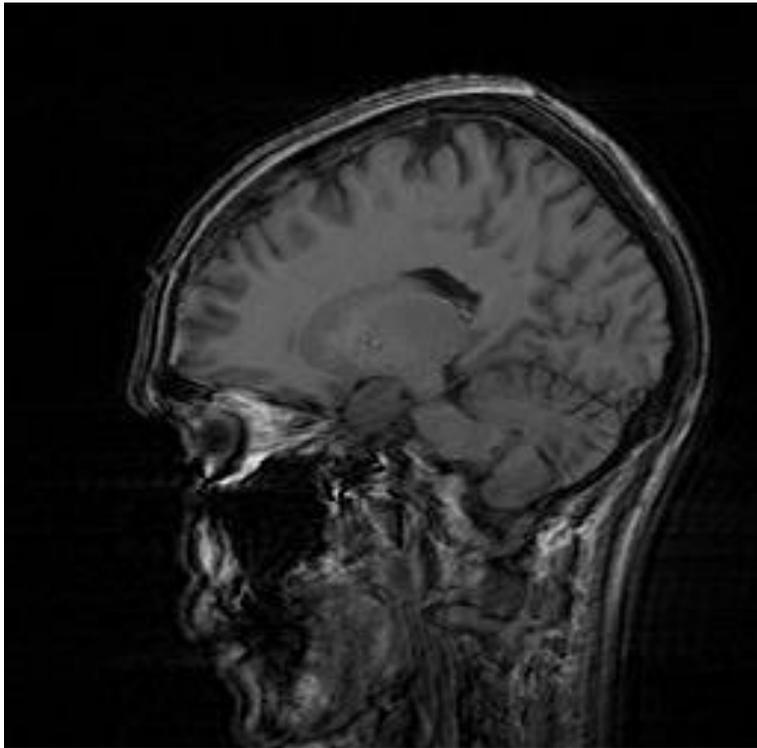
Cytochrome 3

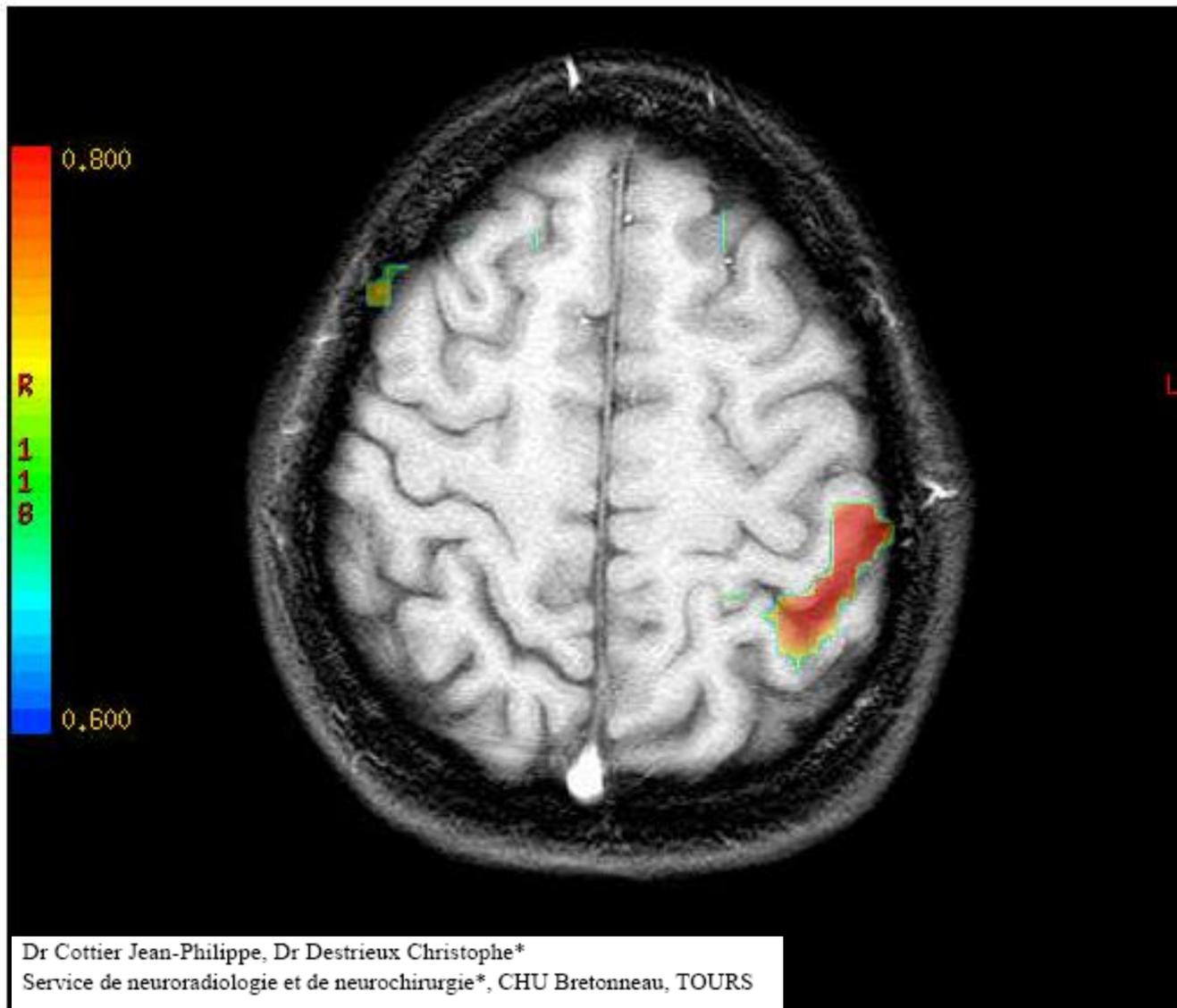
Tyrosine Phosphatase



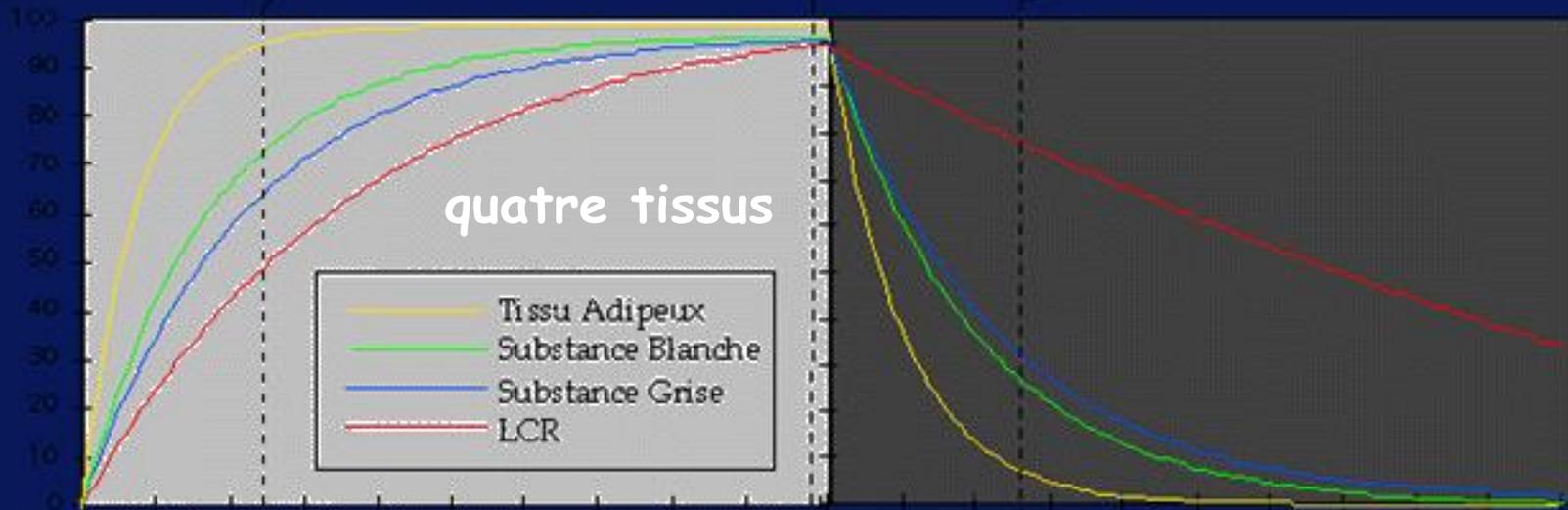
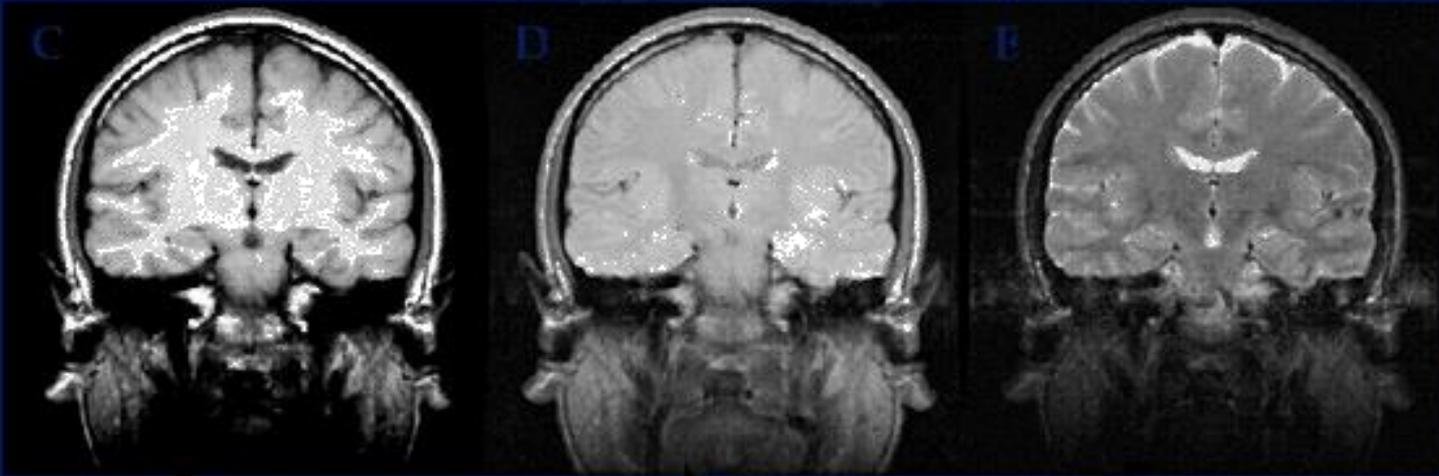
IRM

A coup de gradient de champ magnétique.





IRM cérébrale fonctionnelle: l'aire rouge d'activation située dans la région pariétale gauche est **obtenue par stimulation sensitive de la paume de la main droite.**



Les différents contrastes obtenus en écho de spin reposent sur les différences de temps de relaxation longitudinale et transversale

Souvenez-vous T1 et T2 introduits précédemment!

IRM fonctionnelle

