

RMN

Résonance Magnétique Nucléaire

Basé sur le cours de Jeffrey W. Keillor, *Ph. D.*

Spectre RMN du proton ^1H

Méthane

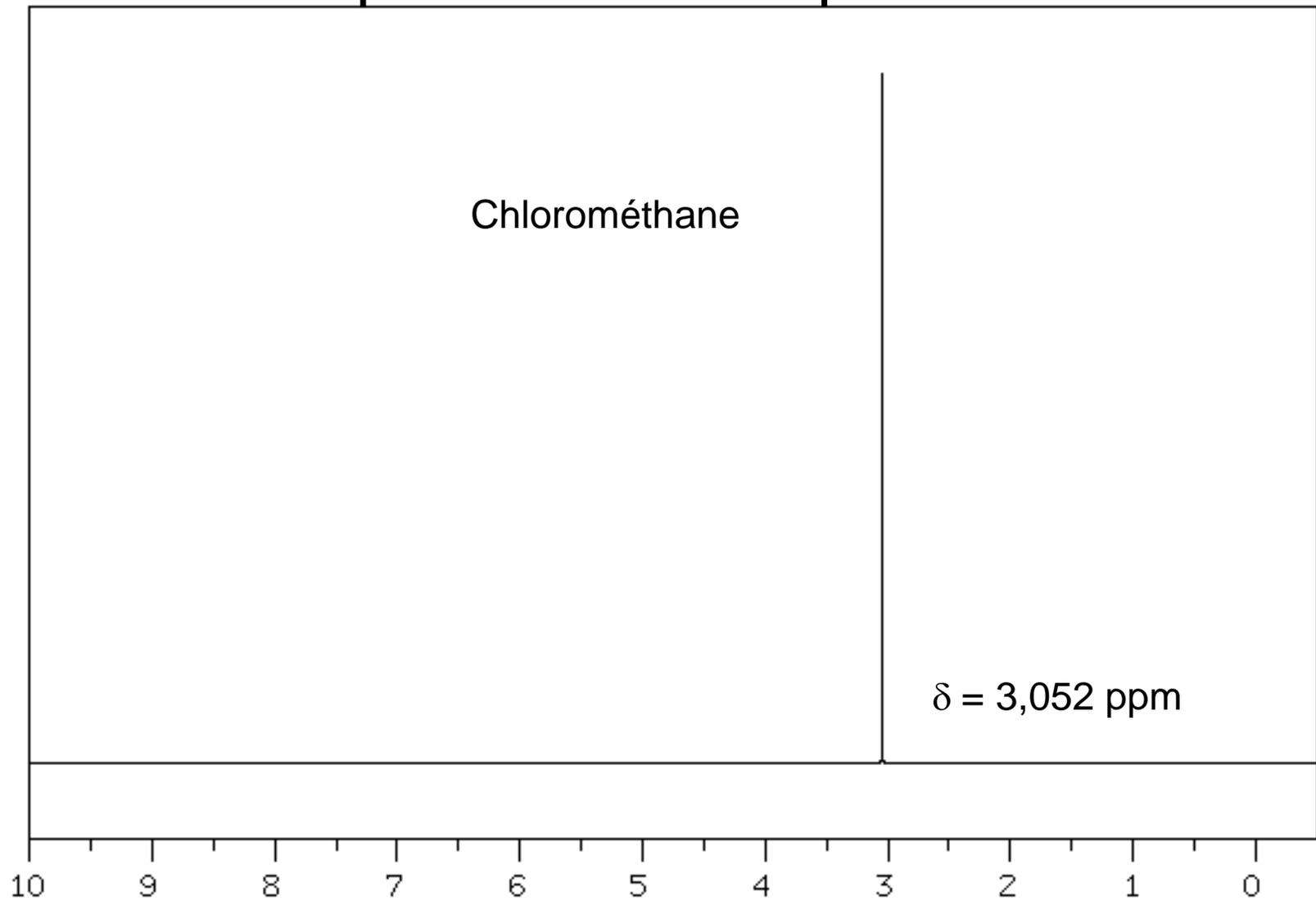
$\delta = 0,232 \text{ ppm}$

10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

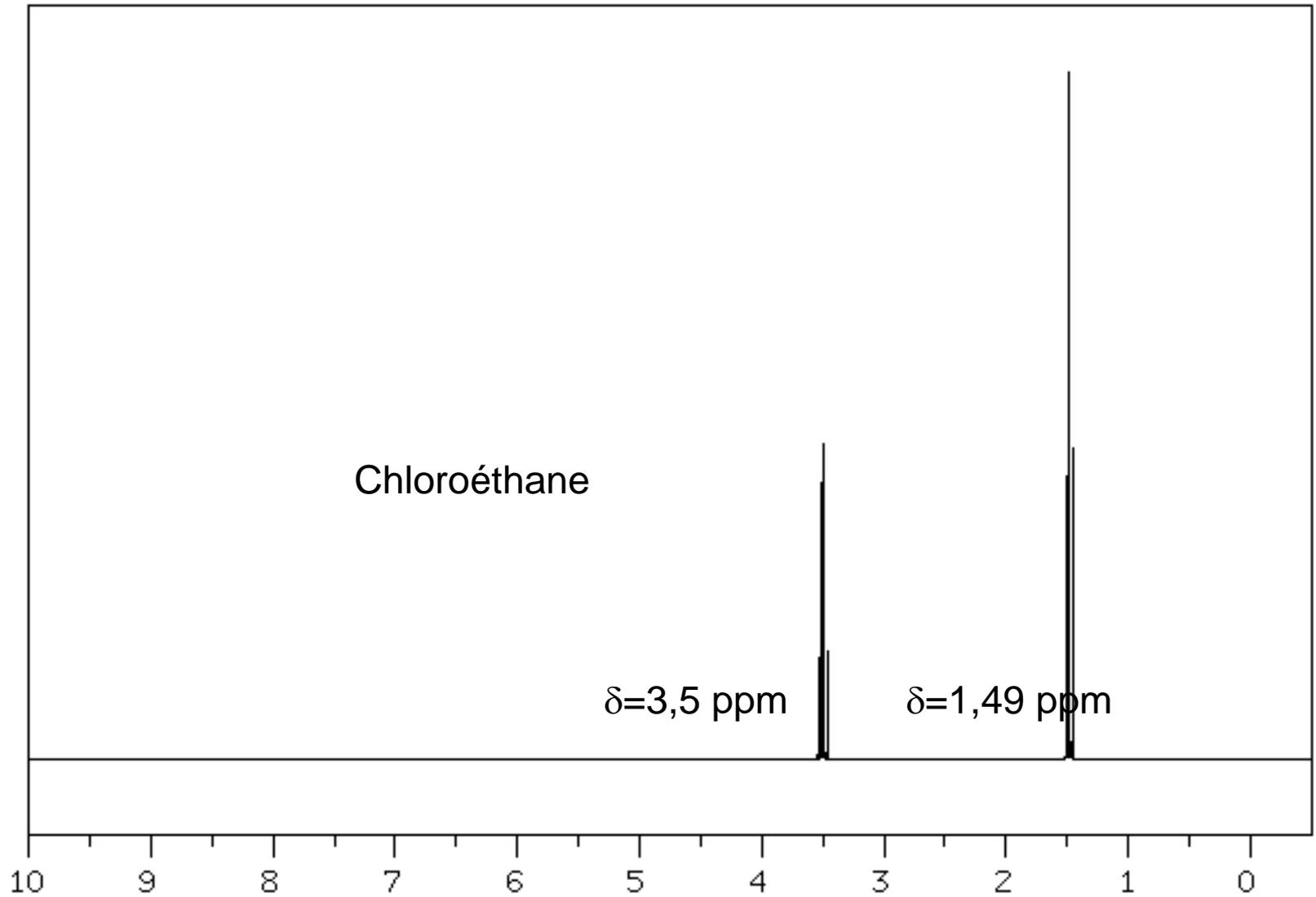
HPM-02-868

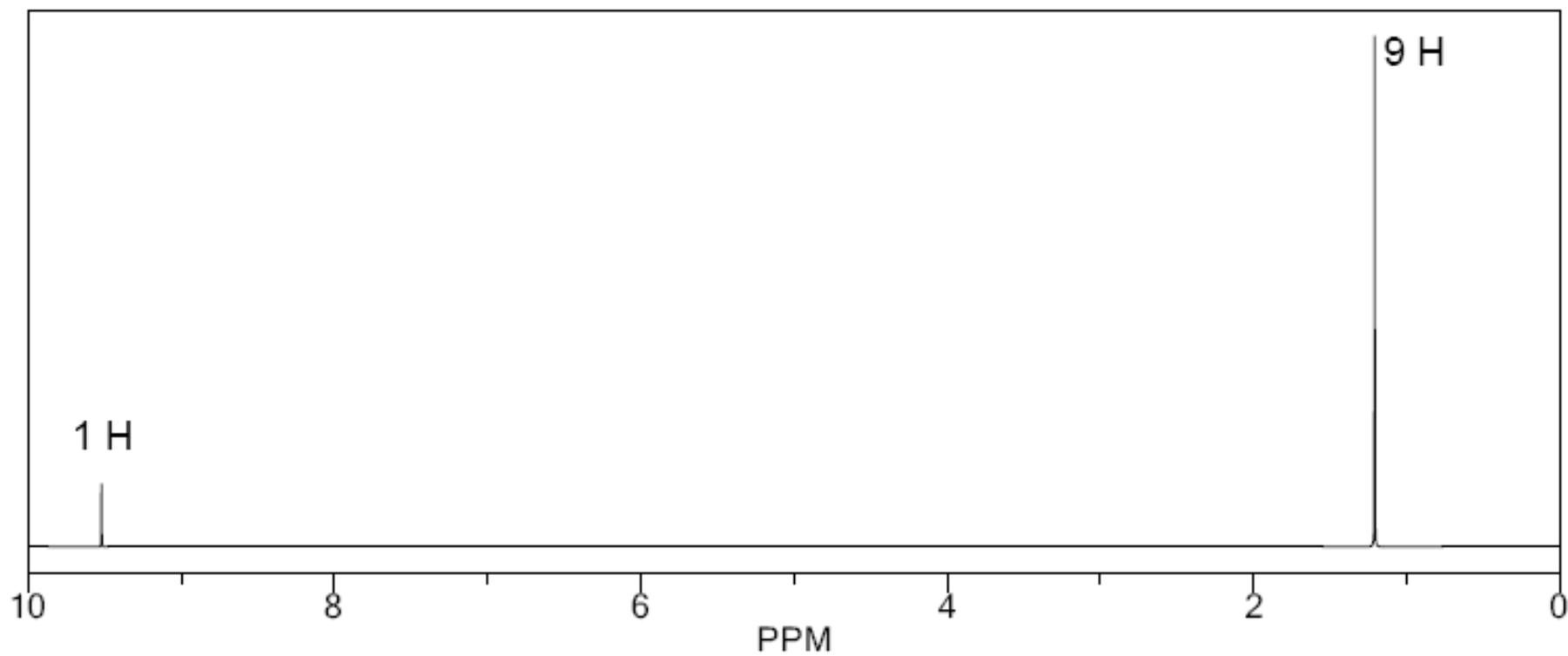
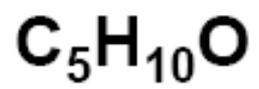
ppm

Spectre RMN du proton ^1H



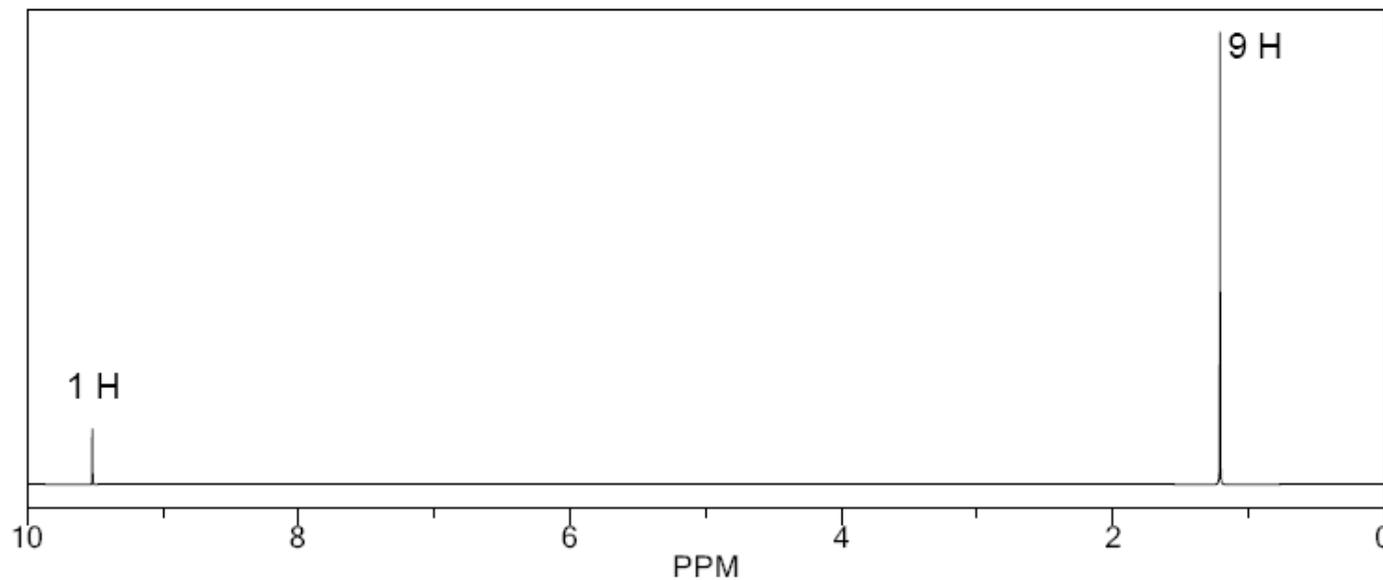
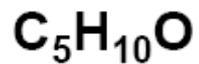
Spectre RMN du proton ^1H





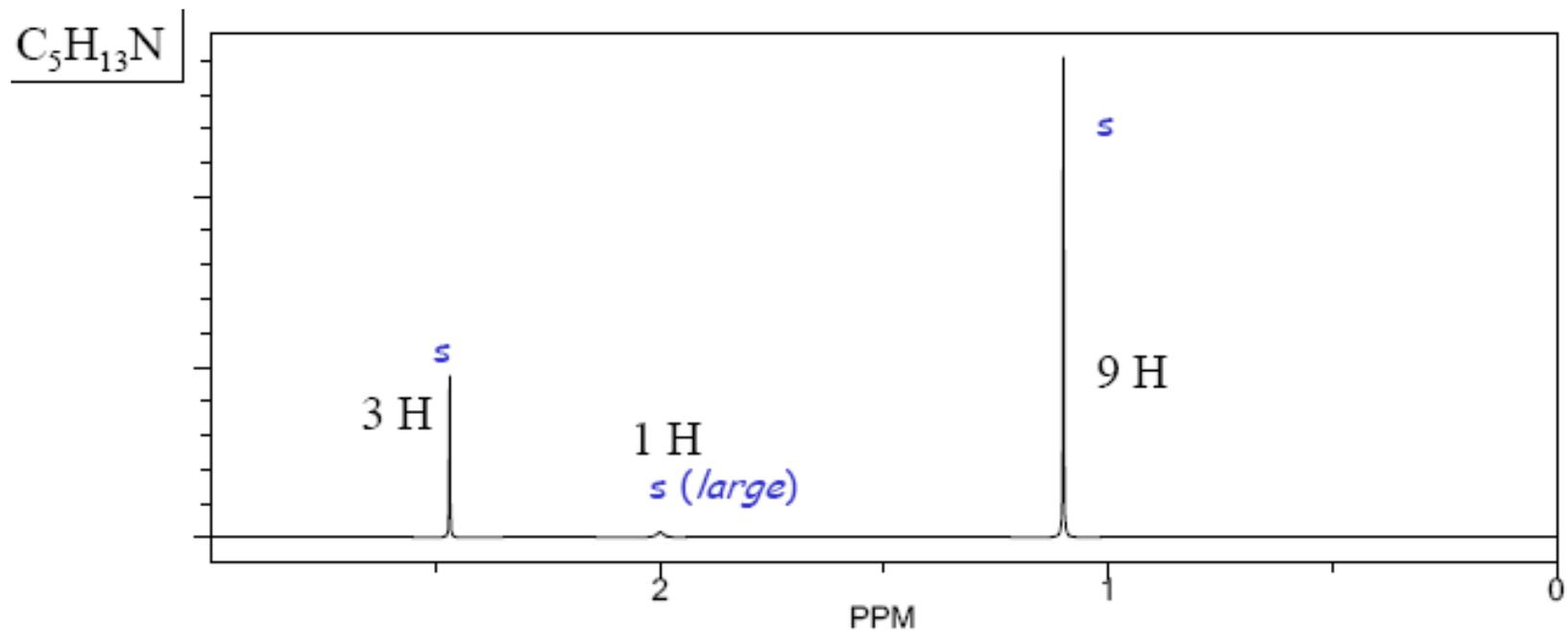
- Indice d'insaturation =

δ / ppm	Multiplicité	Intégration relative	Nombre de voisins	Déblindage	Prévision de structure



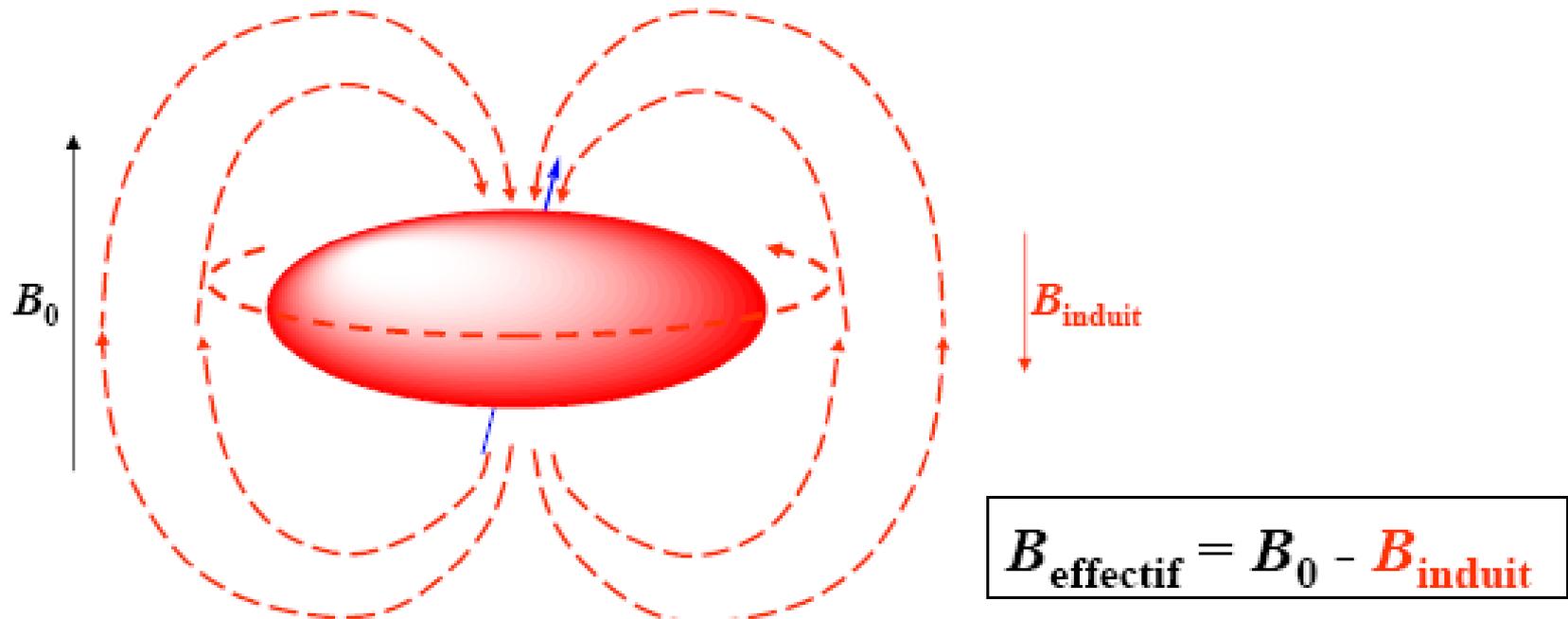
- Indice d'insaturation =

δ / ppm	Multiplicité	Intégration relative	Nombre de voisins	Déblindage	Prévision de structure



Champs induits

- un champ magnétique externe induit le mouvement d'un nuage électronique qui crée un faible moment magnétique (champ induit) qui est opposé au champ externe

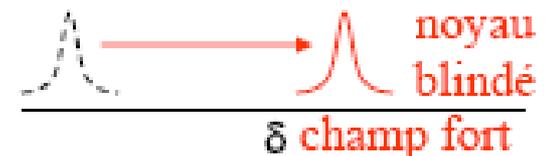


Blindage et déblindage

- les variations de la densité électronique autour des noyaux causent leur blindage ou déblindage par rapport au champ magnétique externe

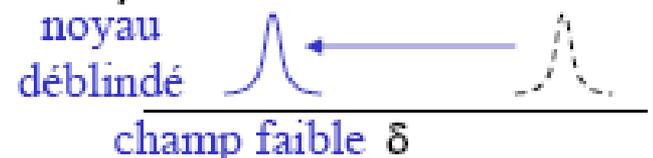
- blindage :

- diminution du champ effectif ressenti par un noyau, en raison d'une *haute densité électronique locale*
- nécessite un *champ externe plus fort*, ou une *plus haute fréquence de résonance*



- déblindage :

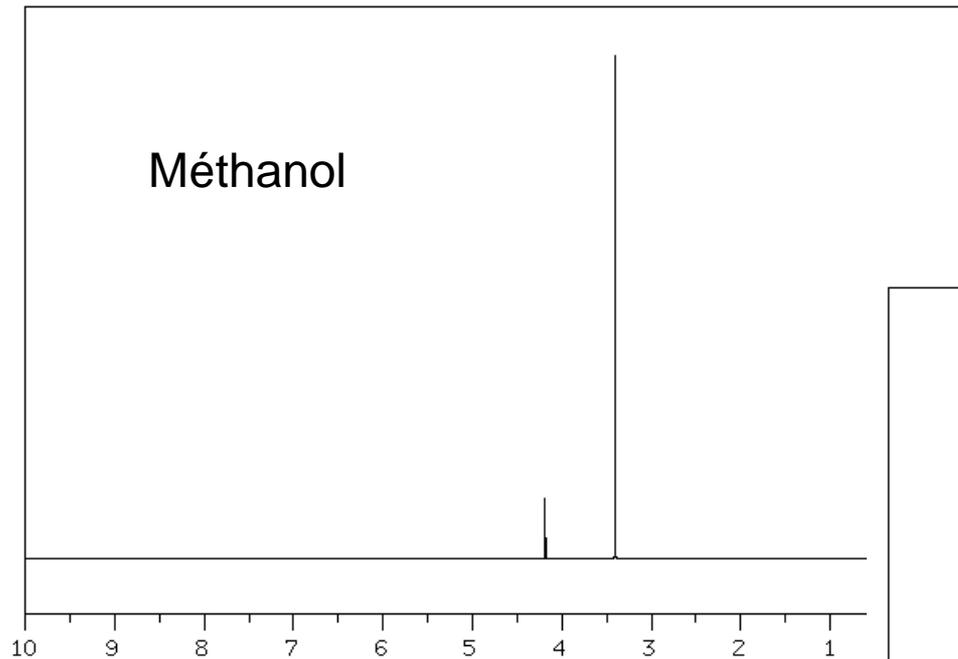
- augmentation du champ effectif ressenti par un noyau, en raison d'une *basse densité électronique locale*
- nécessite un *champ externe plus faible*; ou une *plus basse fréquence de résonance*



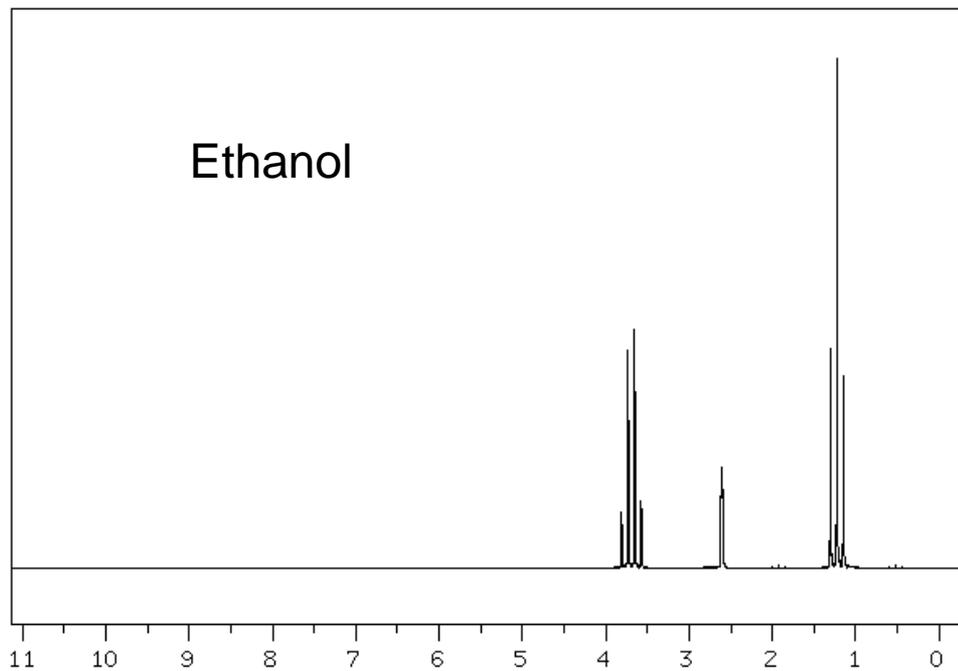
Environnement magnétique

- affecté principalement par :
 - densité électronique
 - électronégativité (effet inductif)
 - hybridation
 - résonance
 - anisotropie magnétique

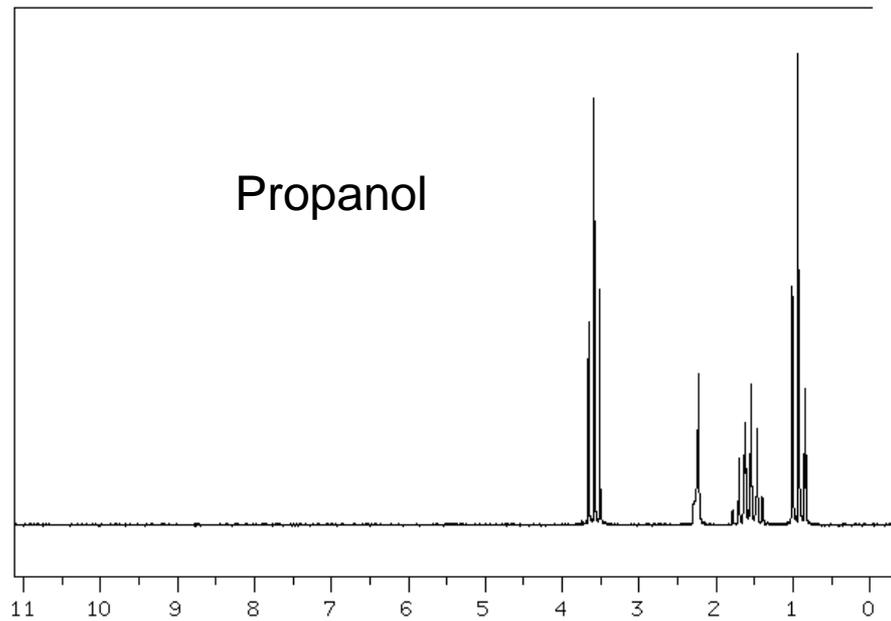
Méthanol



Ethanol



Propanol



Effet de densité électronique

- l'électronégativité des substituants dans le voisinage du noyau et leur effet inductif affectent la densité électronique autour du noyau
 - *diminution* de la densité électronique : *déblindage* des noyaux (δ plus élevé)
 - *augmentation* de la densité électronique : *blindage* des noyaux (δ plus bas)

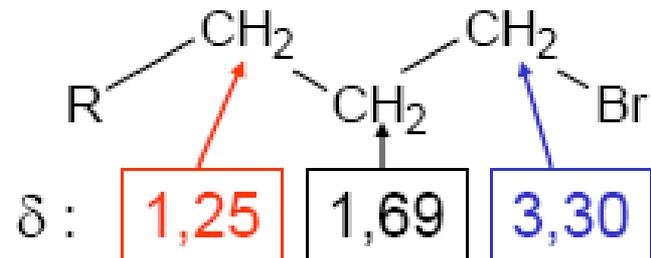
CH ₃ F	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	Si(CH ₃) ₄
δ 4,26	δ 3,05	δ 2,68	δ 2,16	δ 0,00

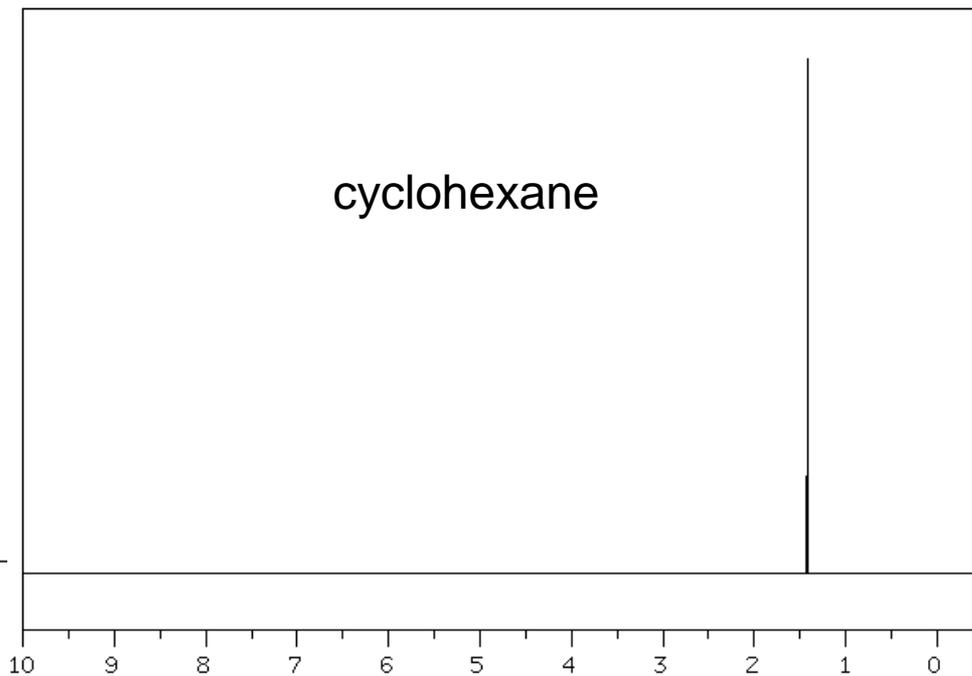
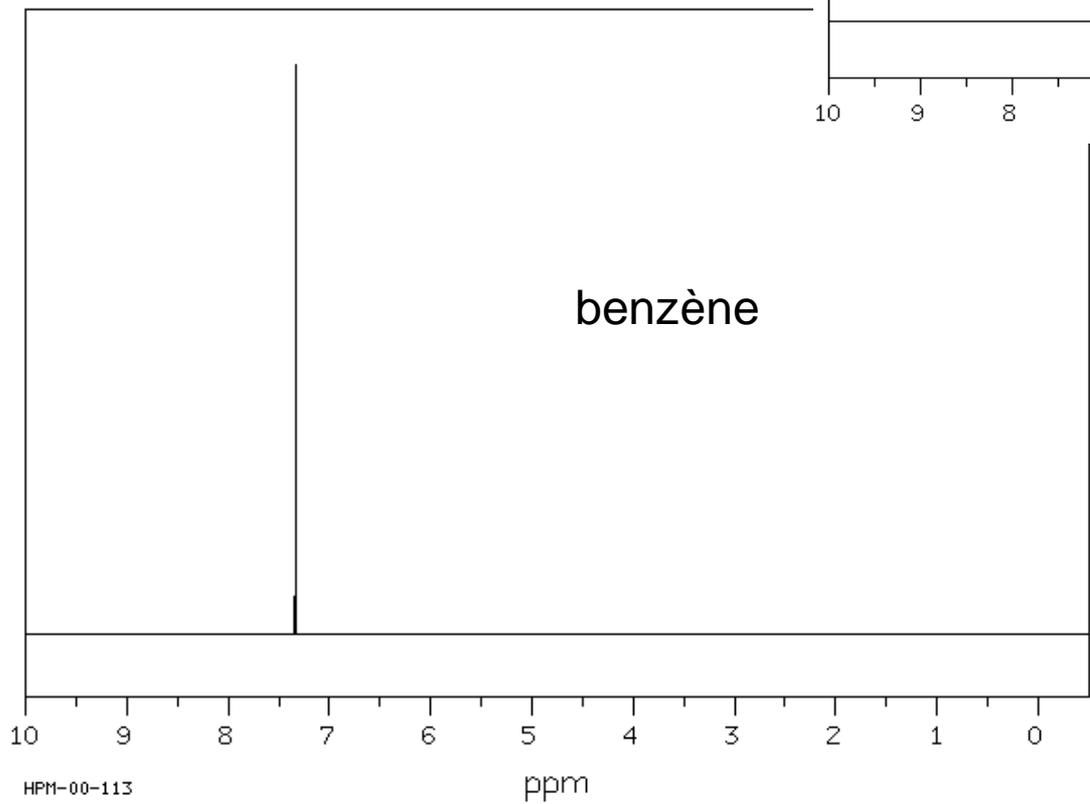
Électronégativité des substituants

- l'effet de déblindage par l'électronégativité est additif :

CHCl_3	CH_2Cl_2	CH_3Cl
δ 7,27	δ 5,30	δ 3,05

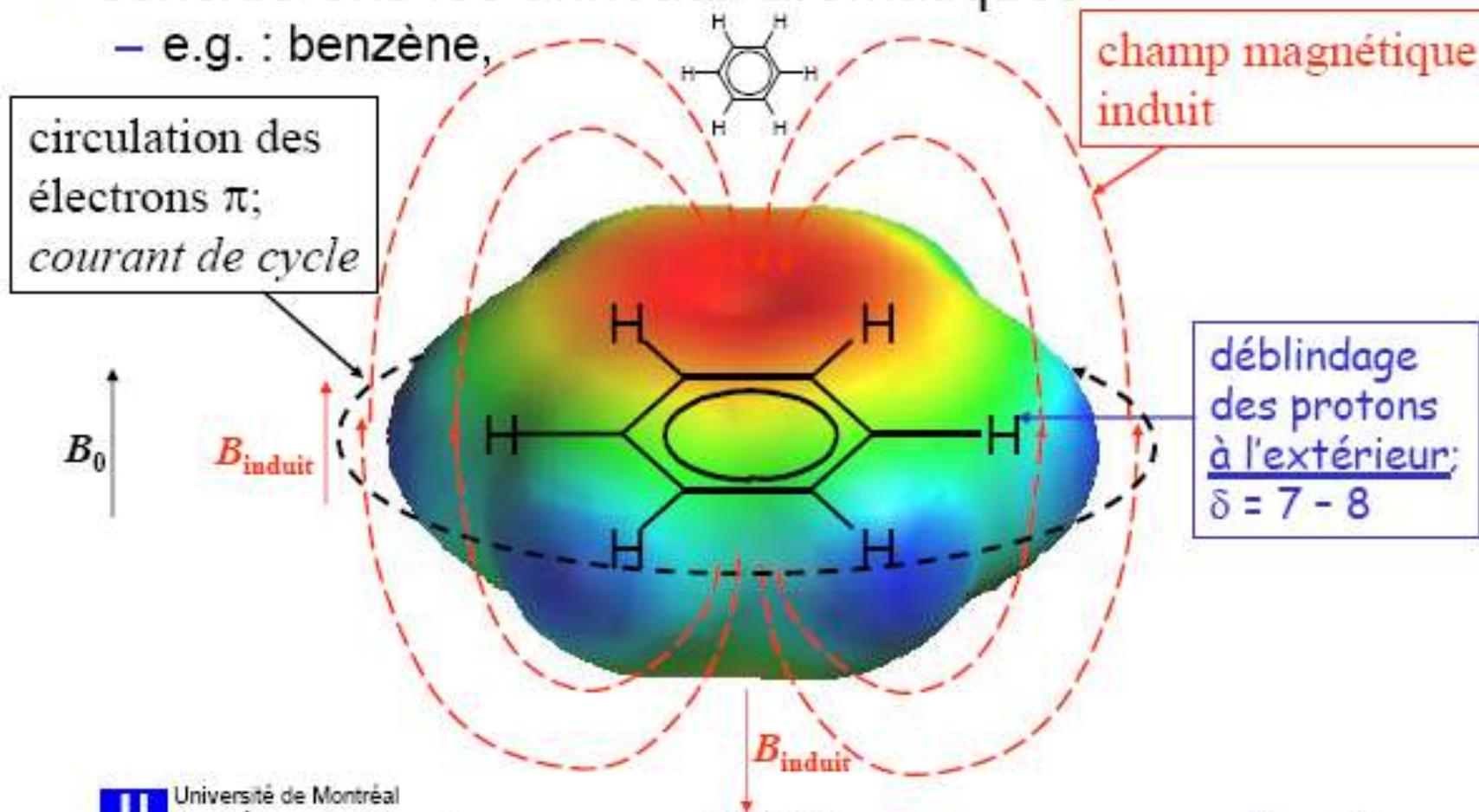
- ... et atténué par la distance :



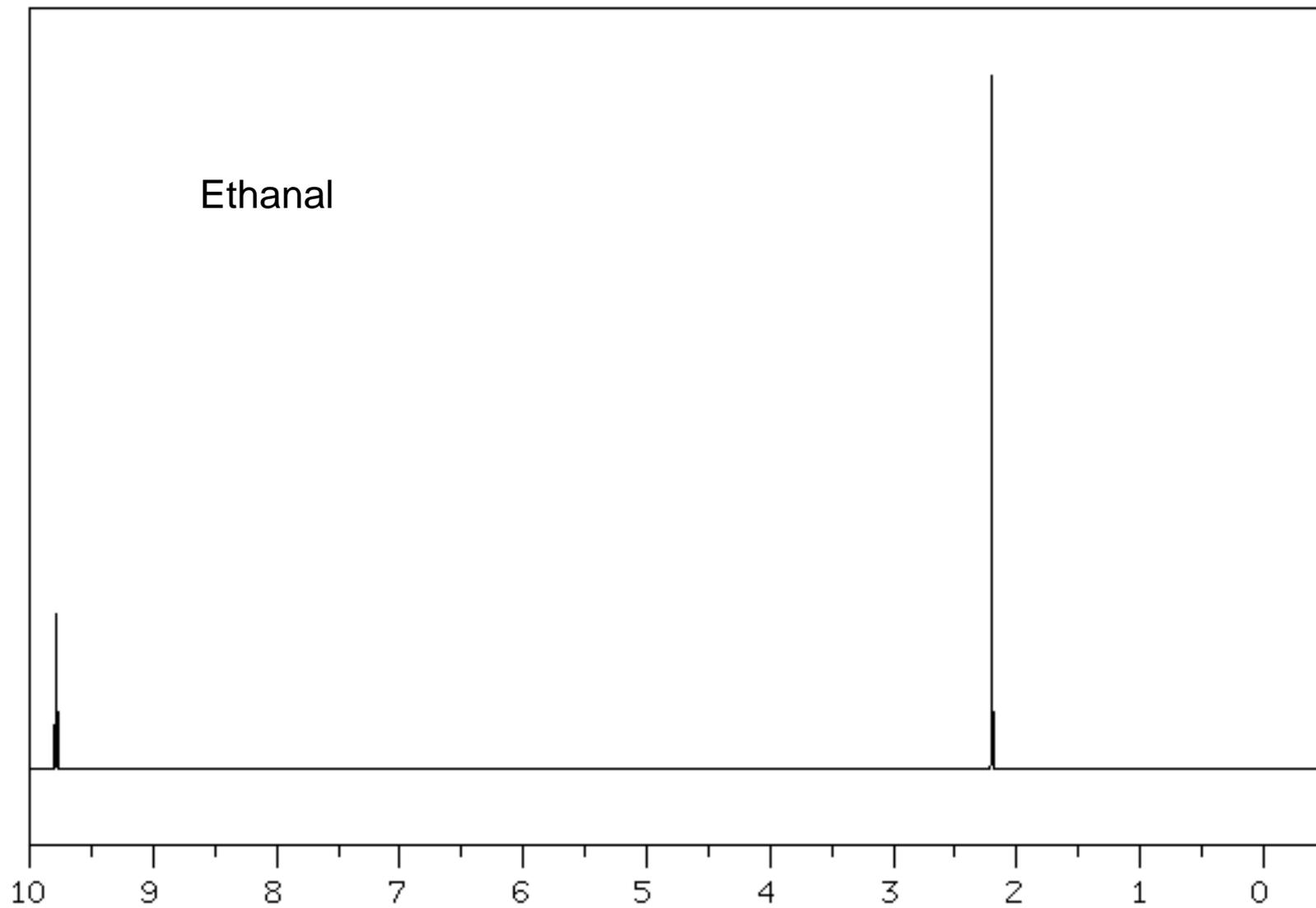


Exemple de l'anisotropie magnétique

- considérons les anneaux aromatiques :
 - e.g. : benzène,



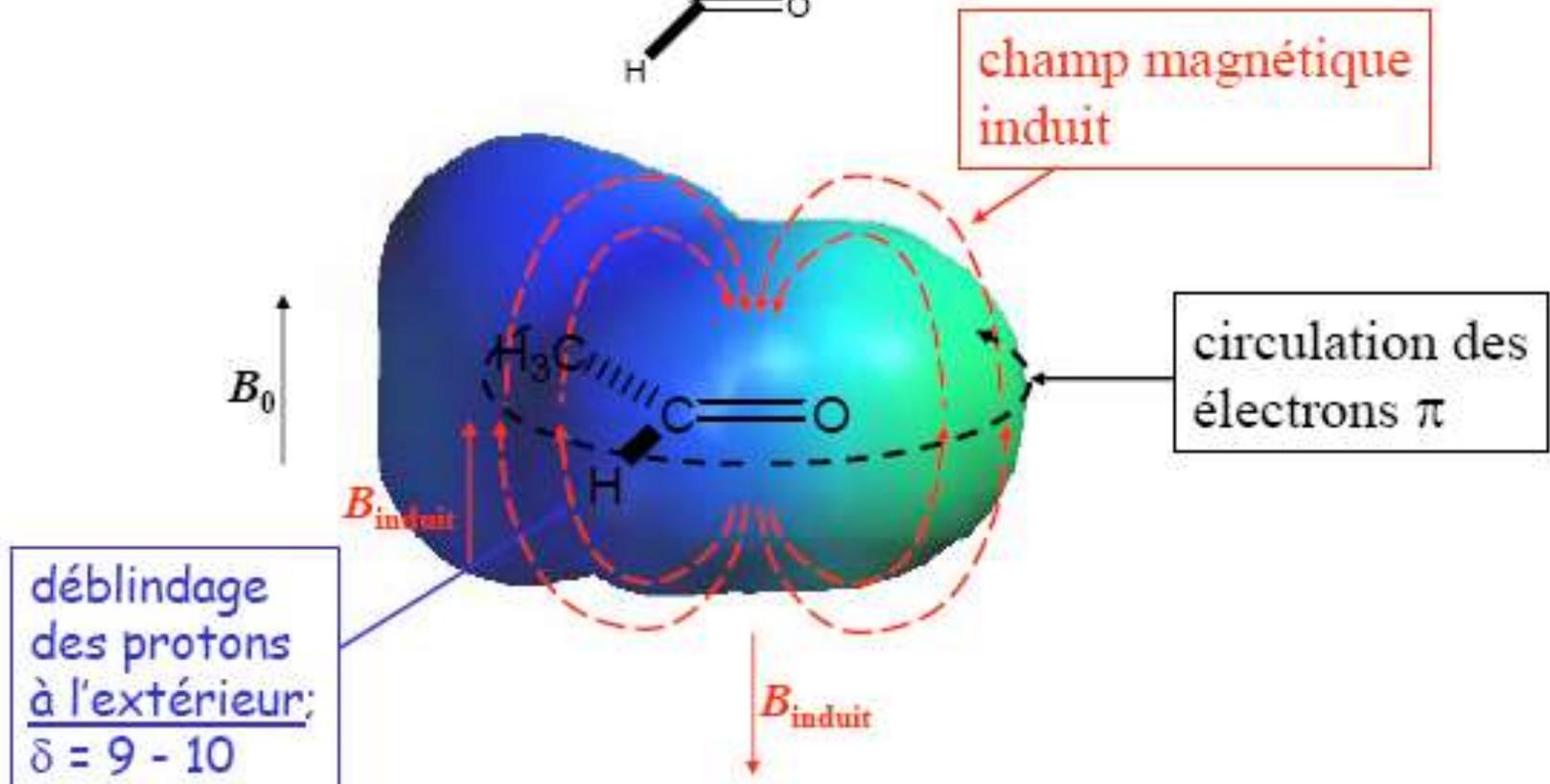
Ethanal



Exemple de l'anisotropie magnétique

- considérons les aldéhydes :

– e.g. : acétaldéhyde, CC=O



Exemple de l'anisotropie magnétique

- considérons les polycalcènes aromatiques :
 - e.g. : [18] annulène :

circulation des électrons π ;
courant de cycle

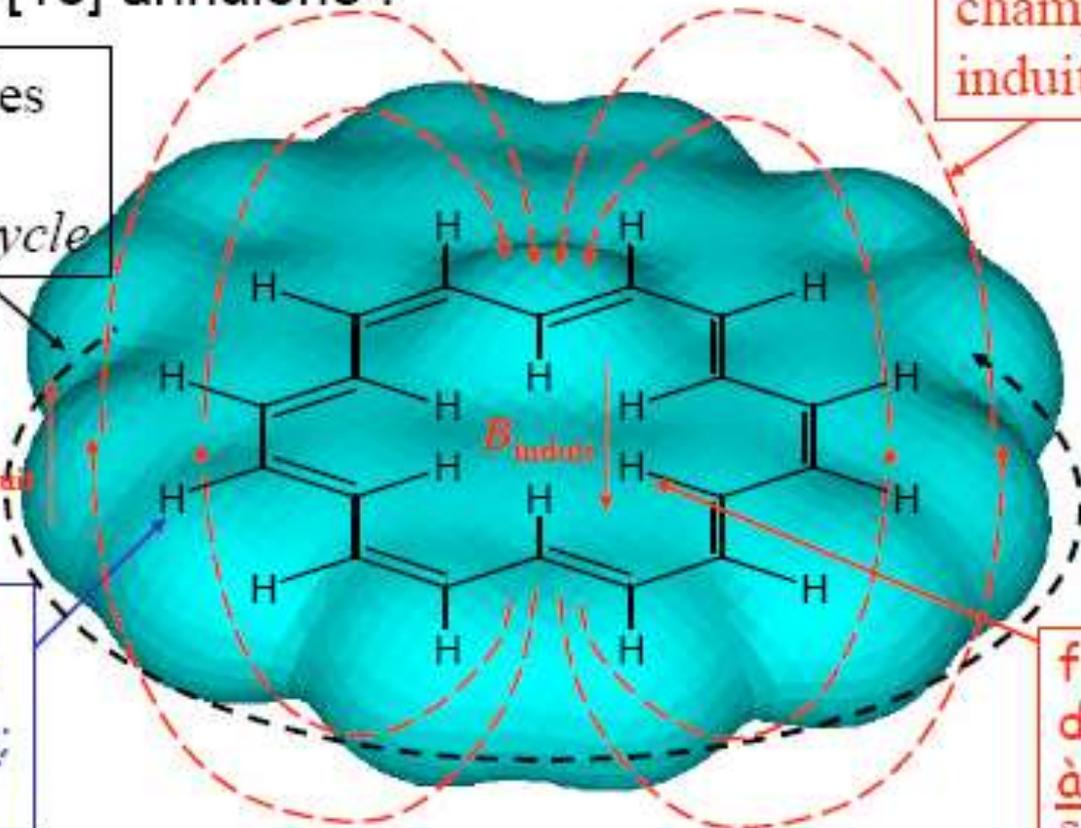
champ magnétique induit

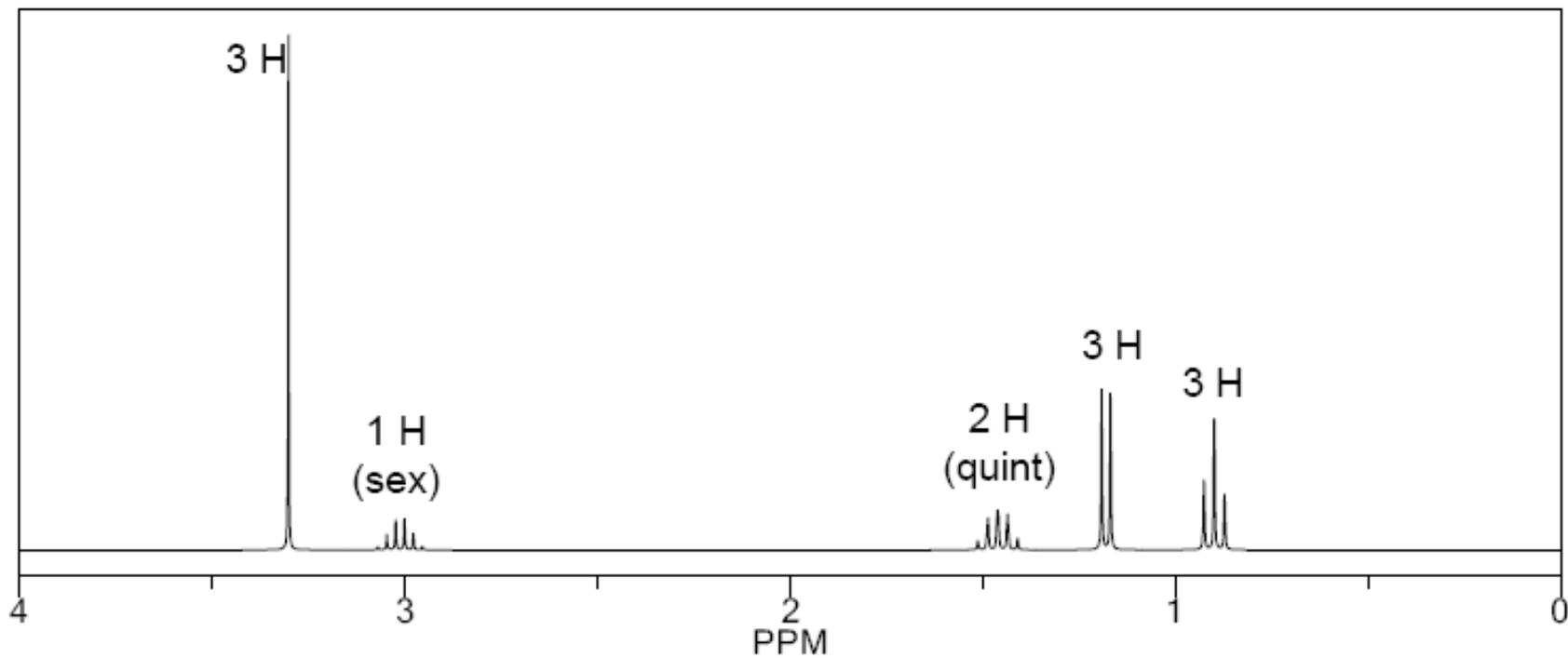
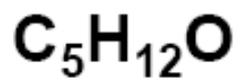
B_0

B_{induit}

déblindage des protons à l'extérieur;
 $\delta = 8,9$

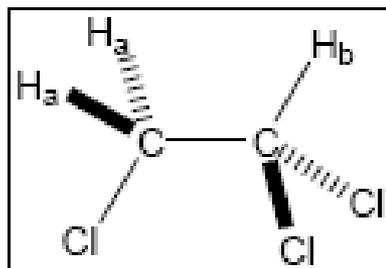
fort blindage des protons à l'intérieur;
 $\delta = -1,8$





Couplage spin-spin

- la fragmentation d'un signal est basée sur les effets des états de spin (α ou β) des noyaux du voisinage
 - ceux en α ($+1/2$) augmentent le champ effectif local (B_{eff})
 - ceux en β ($-1/2$) diminuent le champ effectif local (B_{eff})



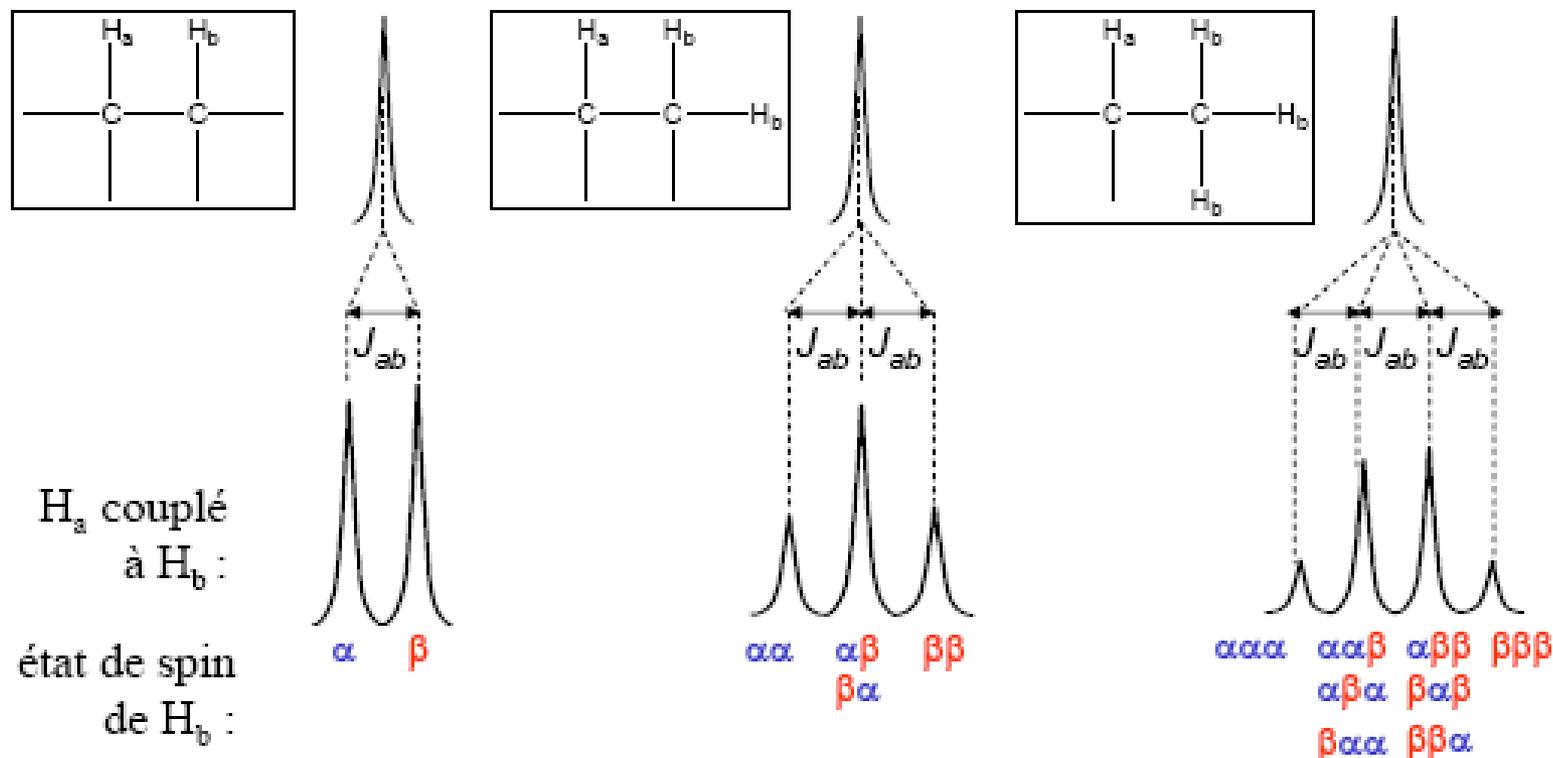
- pour H_a :

- H_b en α ($+1/2$) : $B_{\text{eff}} \uparrow \leftarrow \delta \uparrow$
 - H_b en β ($-1/2$) : $B_{\text{eff}} \downarrow \leftarrow \delta \downarrow$
- } doublet

- pour H_b :

- H_a en α, α ($+1/2, +1/2$) : $B_{\text{eff}} \uparrow \leftarrow \delta \uparrow$
 - H_a en α, β ($+1/2, -1/2$) OU en β, α ($-1/2, +1/2$) : B_{eff} inchangé
 - H_a en β, β ($-1/2, -1/2$) : $B_{\text{eff}} \downarrow \leftarrow \delta \downarrow$
- } triplet

Multiplicité d'un signal



règle $N + 1$: si un noyau a N voisins, son signal sera divisé en $N+1$ pics

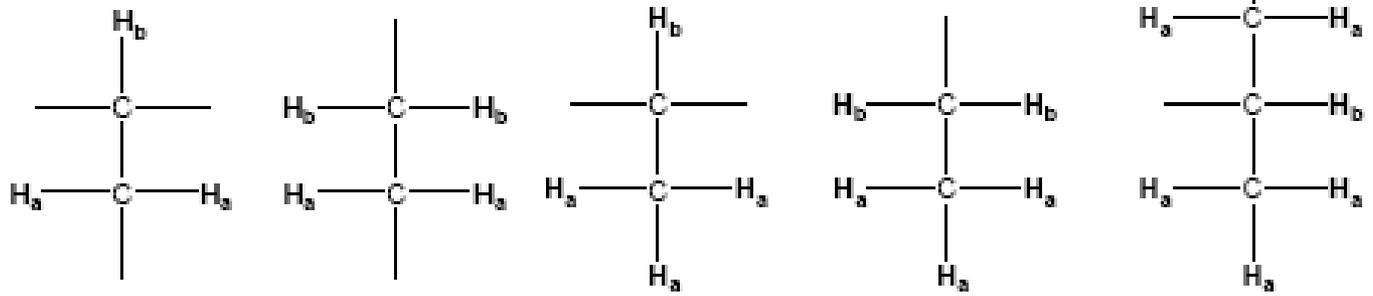
Triangle de Pascal

- rapports des *intensités relatives* des pics individuels dans les multiplets

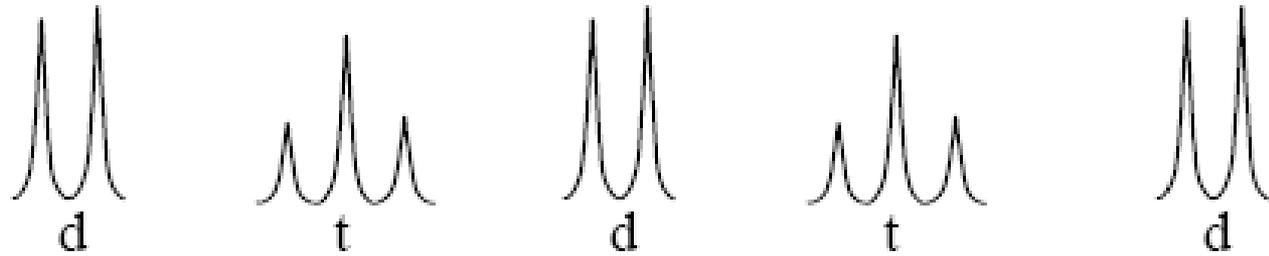
Nombre de H voisins, N	Nombre de pics, $N + 1$	Nom du multiplet (abrégé)	Rapports d'aire des pics
0	1	singulet (s)	1
1	2	doublet (d)	1:1
2	3	triplet (t)	1:2:1
3	4	quadruplet (q)	1:3:3:1
4	5	quintuplet (quin)	1:4:6:4:1
5	6	sextuplet (sex)	1:5:10:10:5:1
6	7	septuplet (sept)	1:6:15:20:15:6:1

Exercice de couplage

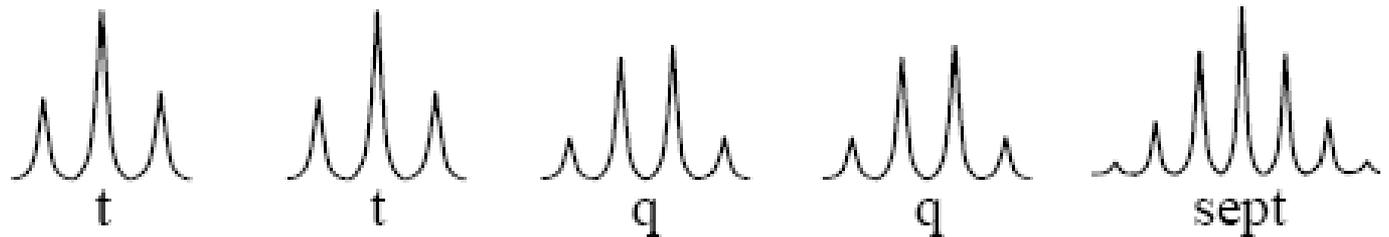
Structure :



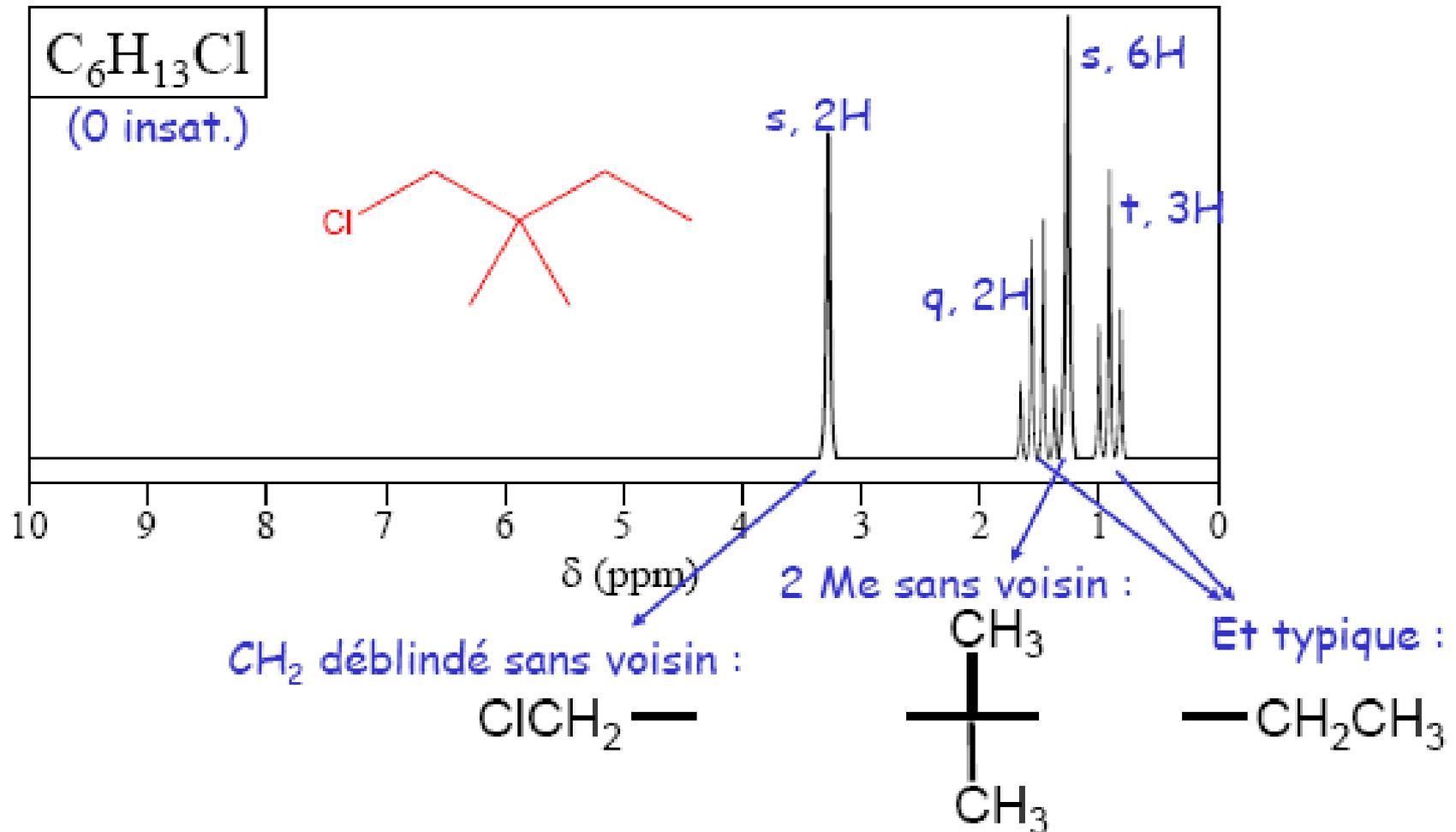
Motif H_a :



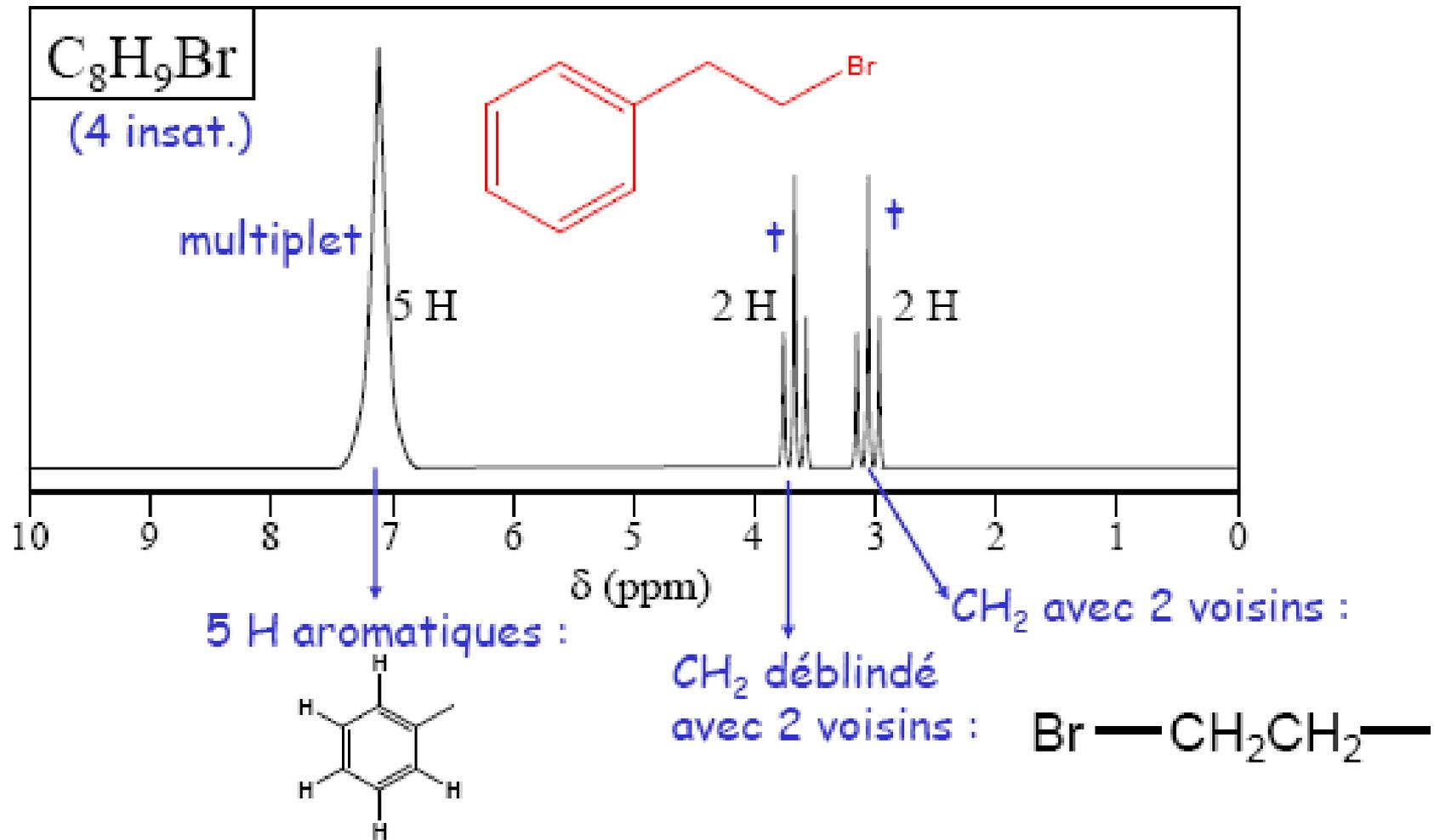
Motif H_b :



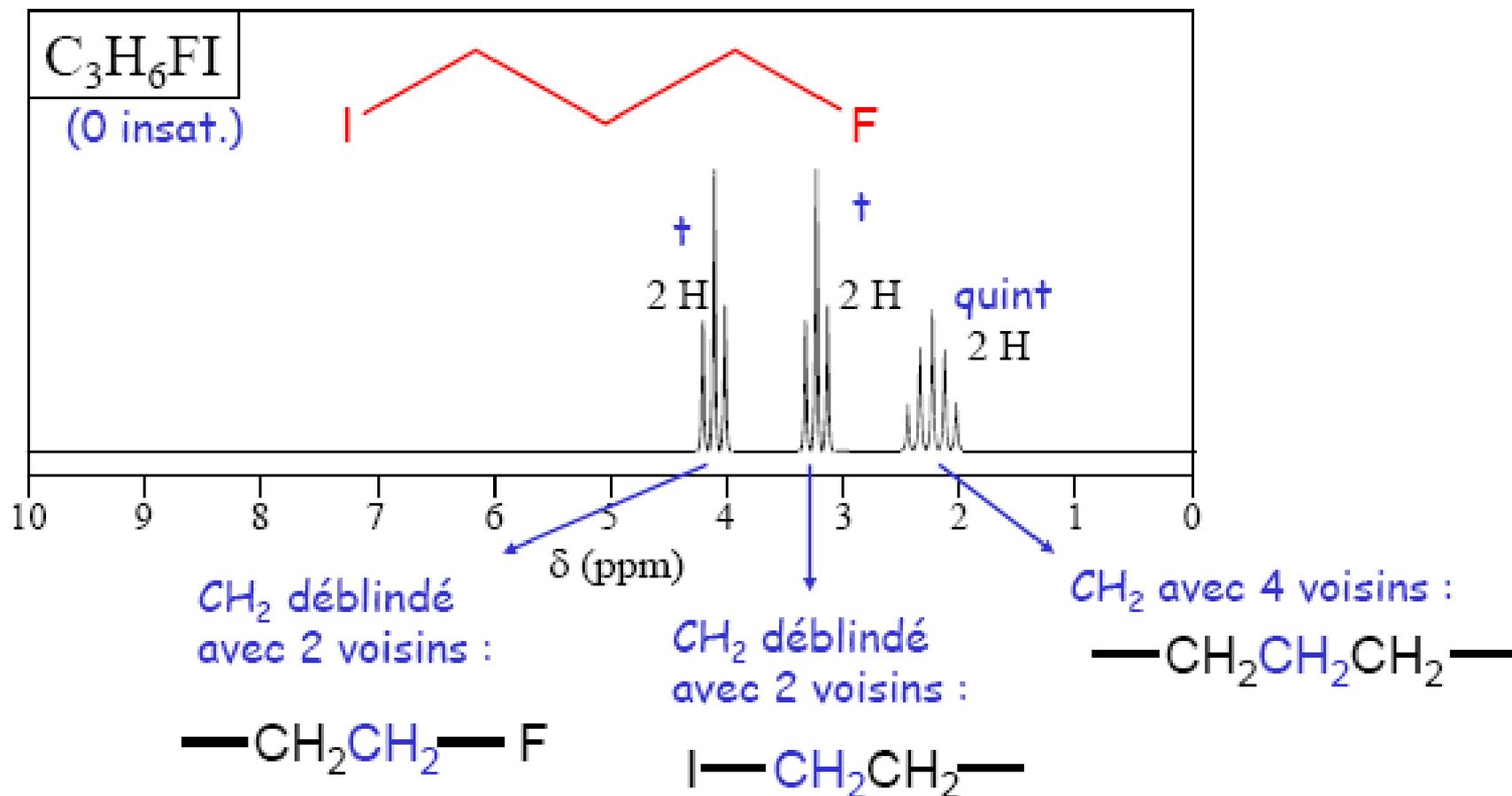
Analyse d'un spectre RMN

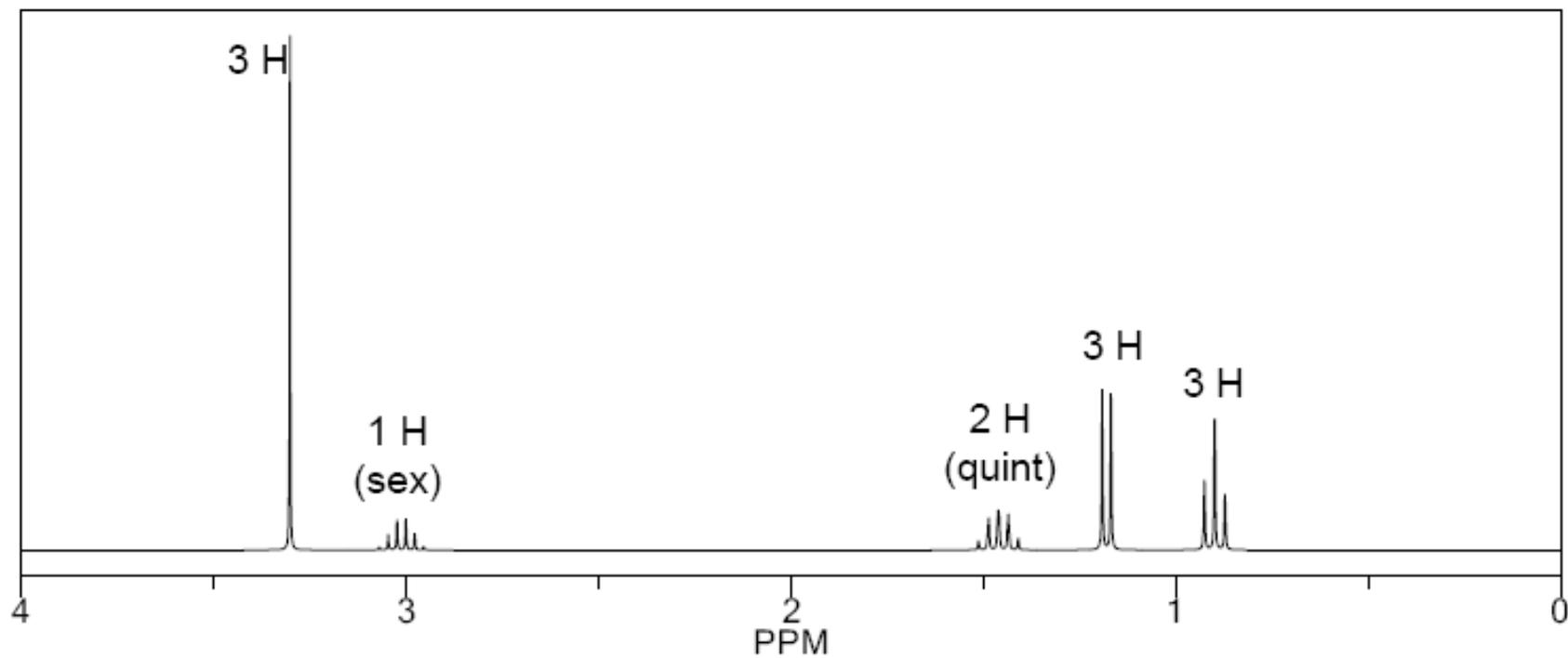
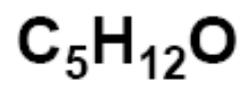


Analyse d'un spectre RMN



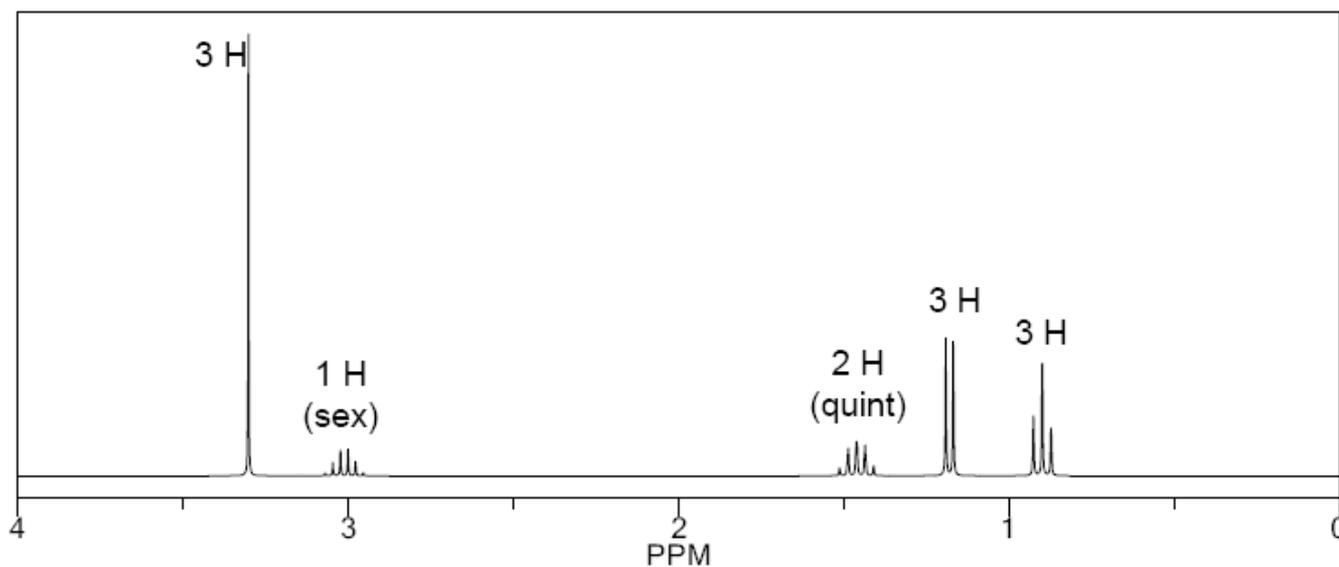
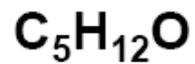
Analyse d'un spectre RMN





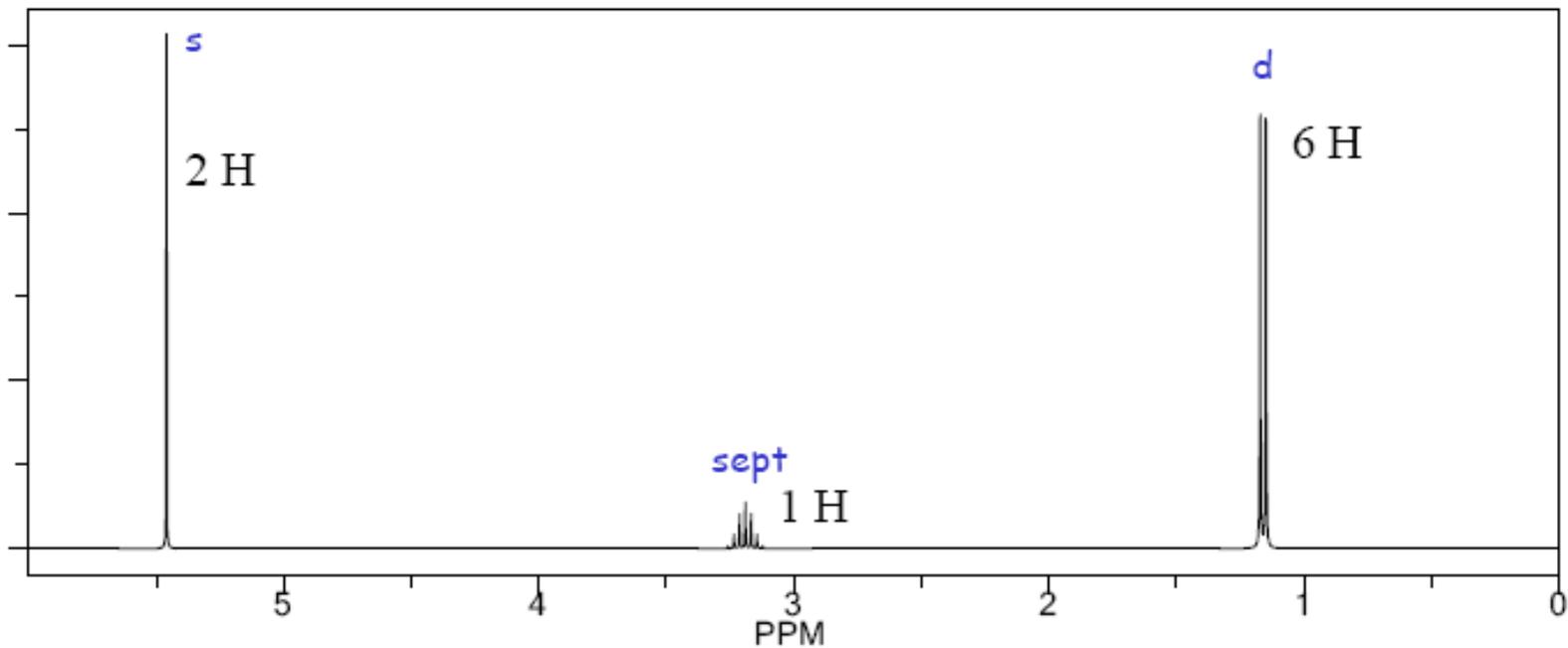
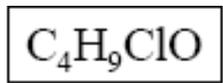
- Indice d'insaturation =

δ / ppm	Multiplicité	Intégration relative	Nombre de voisins	Déblindage	Prévision de structure



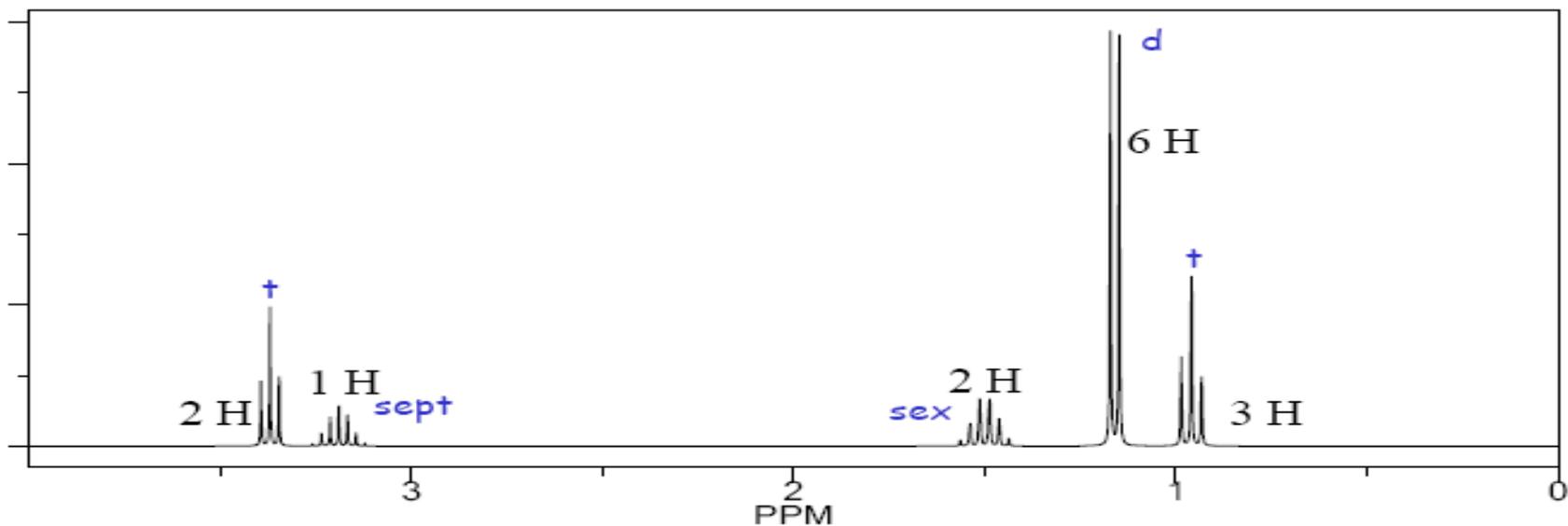
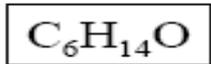
- Indice d'insaturation =

δ / ppm	Multiplicité	Intégration relative	Nombre de voisins	Déblindage	Prévision de structure



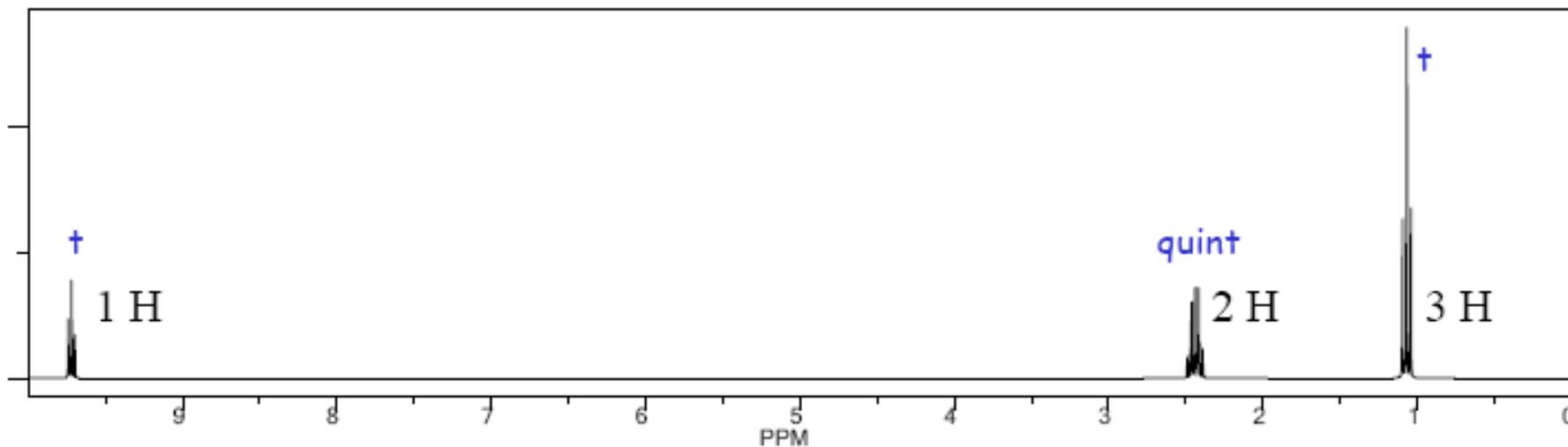
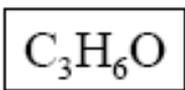
- Indice d'insaturation =

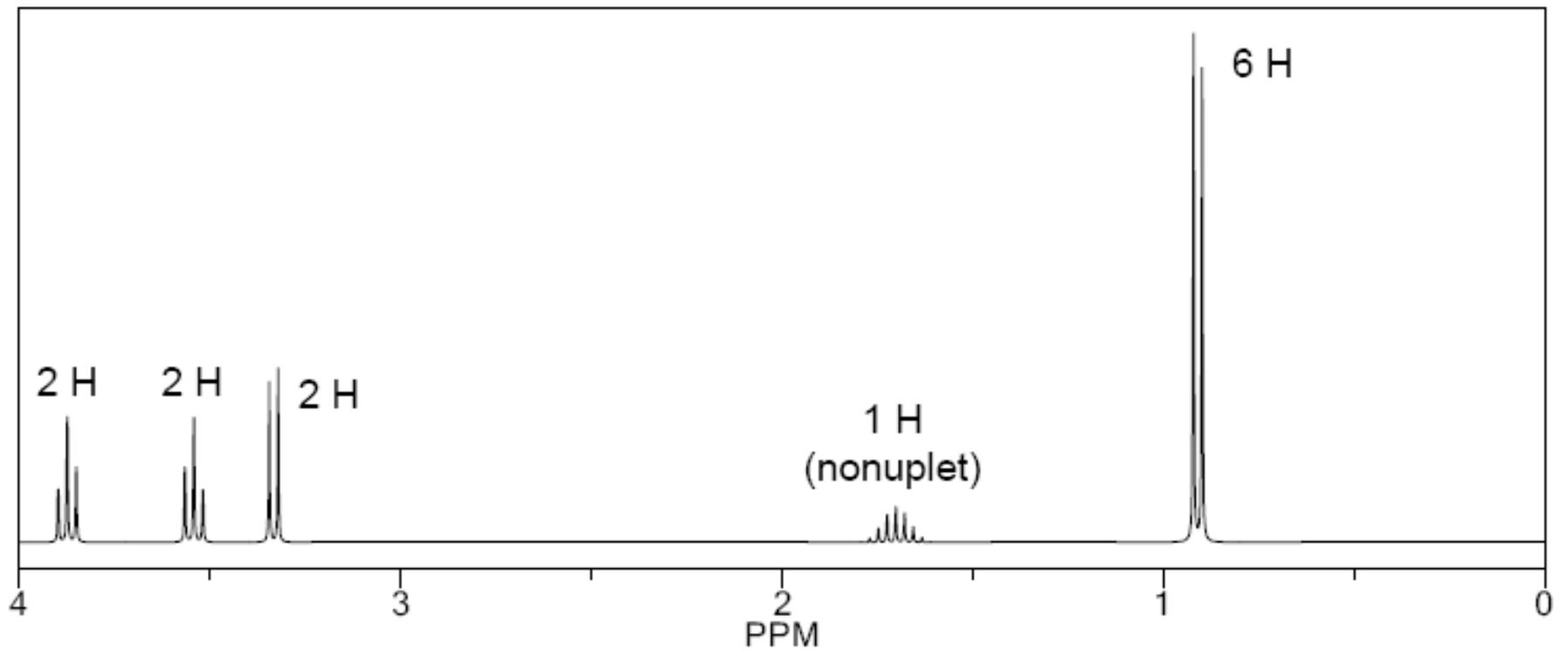
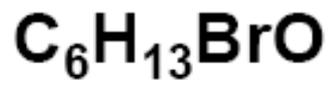
δ / ppm	Multiplicité	Intégration relative	Nombre de voisins	Déblindage	Prévision de structure



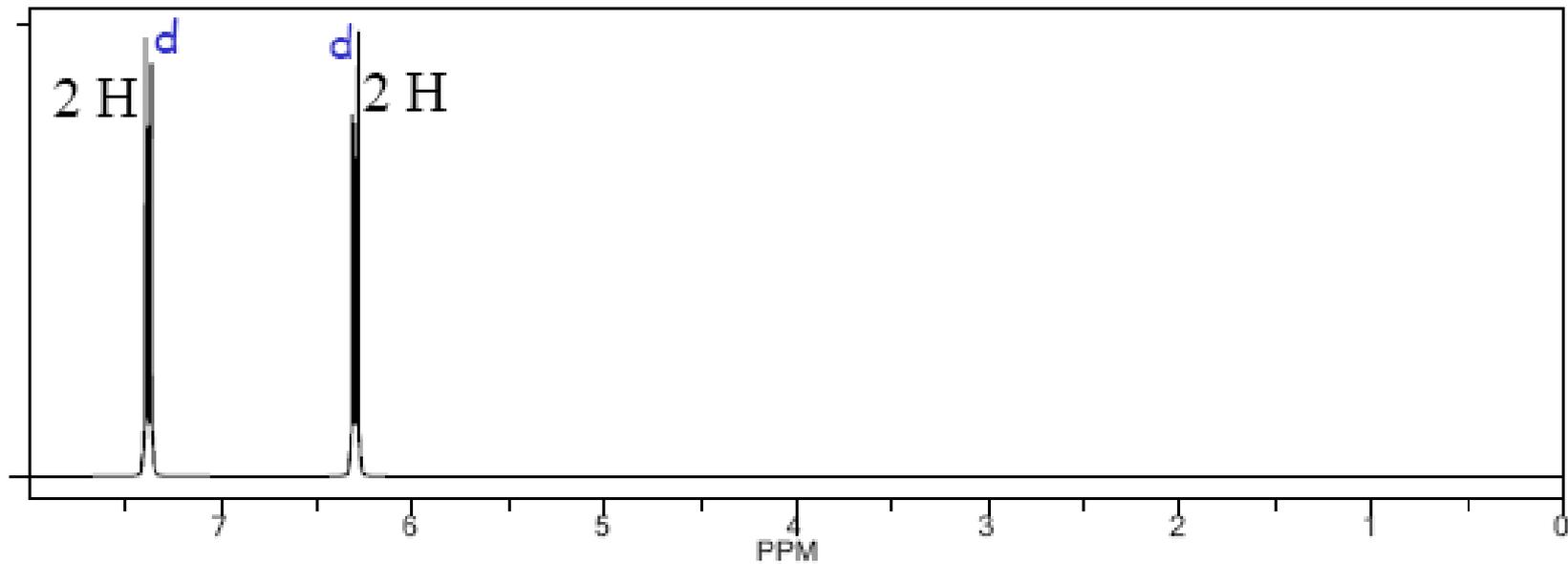
- Indice d'insaturation =

δ / ppm	Multiplicité	Intégration relative	Nombre de voisins	Déblindage	Prévision de structure





- Indice d'insaturation =

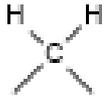
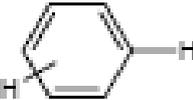
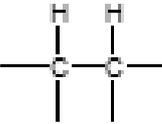
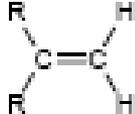
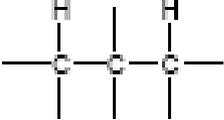
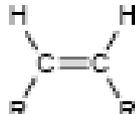
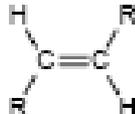


Constante de couplage, J

- J est la distance (en Hz) entre les pics individuels constituant un multiplet
- le couplage est réciproque; la constante pour le couplage de H_a à H_b est identique à celle pour le couplage de H_b à H_a
 - permet d'identifier quels noyaux sont couplés ensemble
- la valeur de J est indépendante de B_0
 - caractéristique d'un certain groupe fonctionnel

Tableau des valeurs typiques de J

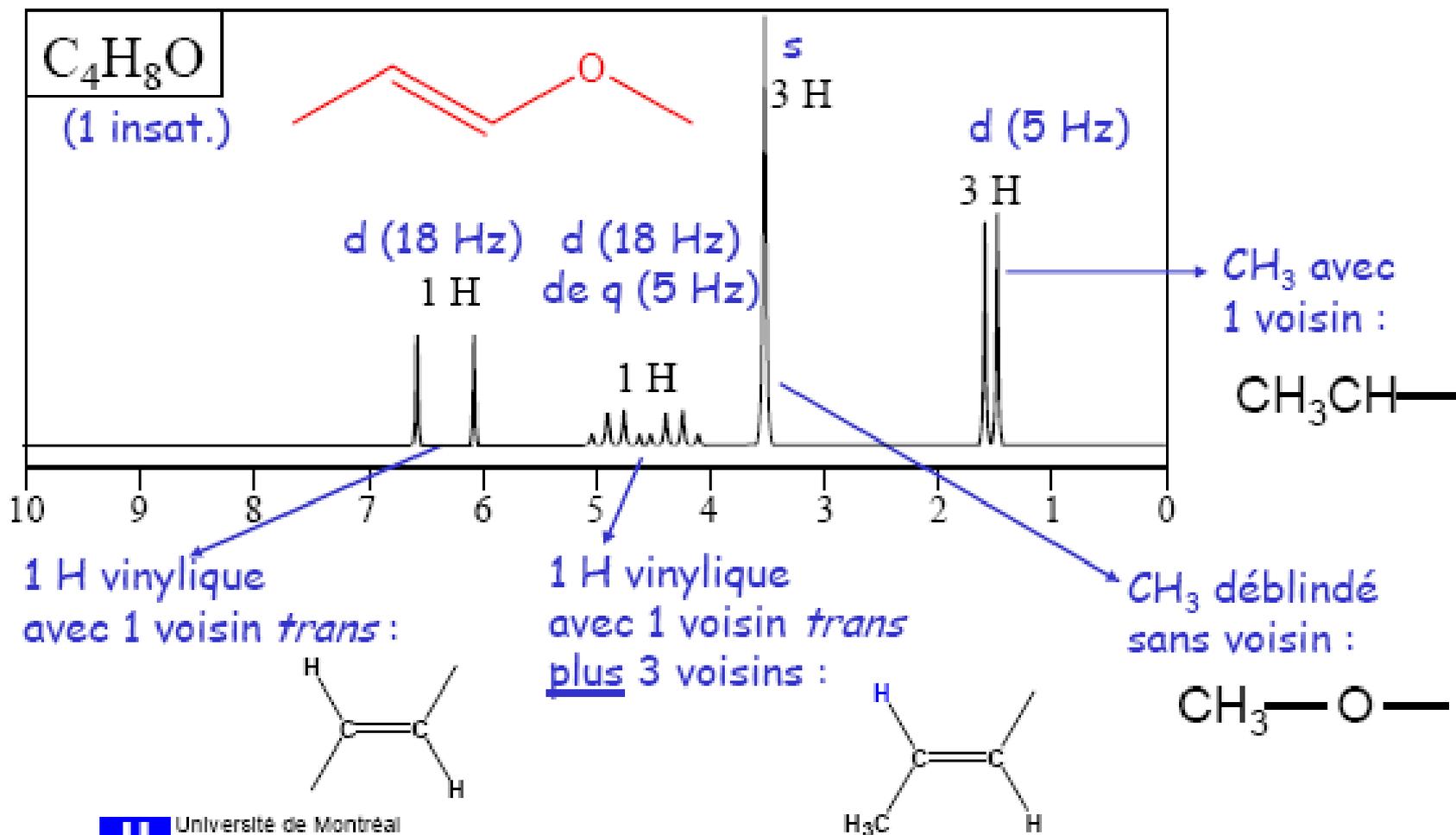
- c'est utile de savoir des valeurs *approximatives* de J pour certains groupes fonctionnels :

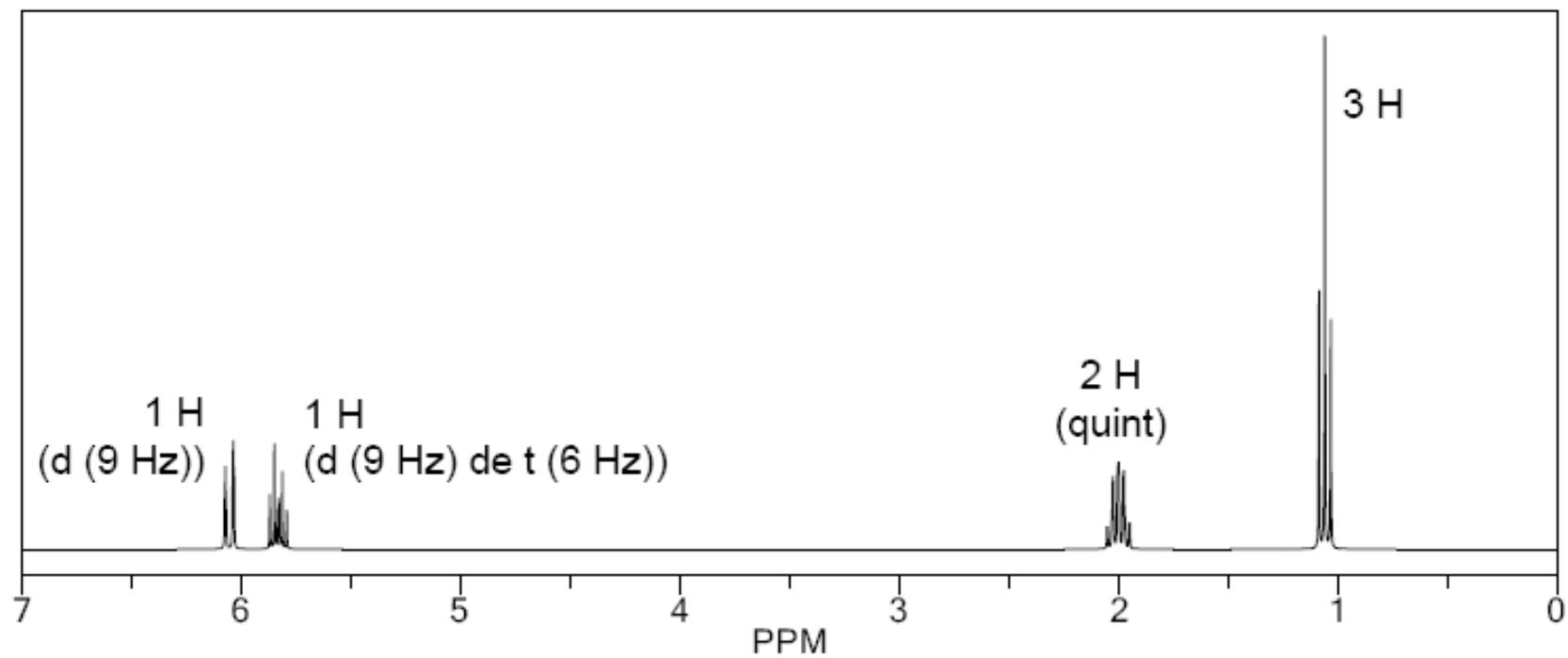
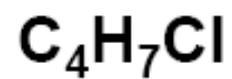
Groupe	J (Hz)	Groupe	J (Hz)
 (géminal)	0-18	 <i>ortho</i> : 6-10 <i>méta</i> : 1-3 <i>para</i> : 0-1	
 (vicinal)	6-8	 0-3	
 0-1		 6-12	
 (allylique)	0-3	 12-18	

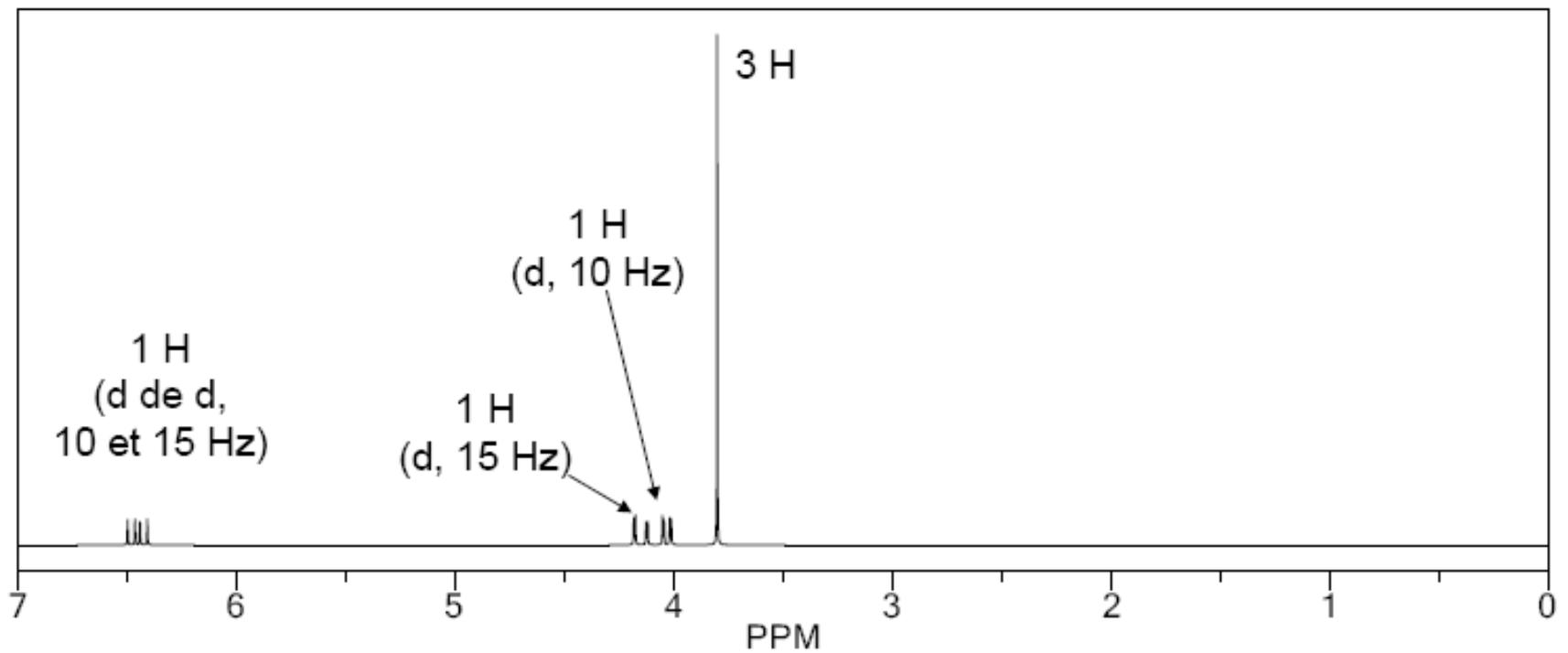
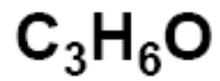
Analyse des spectres de RMN

- 1) intégration :
 - nombre de protons équivalents
- 2) déplacement chimique (δ) :
 - environnement
- 3) multiplicité :
 - nombre de protons voisins
- 4) constantes de couplage (J) :
 - informations structurales

Analyse d'un spectre RMN







Spectroscopie RMN du carbone 13

- très importante pour déterminer les structures des squelettes carbonés des composés organiques
- signal est dû au noyau ^{13}C , dont l'abondance naturelle est faible : 1,1 %
 - spectres plus simples !

Aucun couplage carbone-carbone

- puisque l'abondance naturelle de ^{13}C est faible, il est peu probable d'en trouver deux à côté l'un de l'autre dans assez de molécules pour donner lieu aux couplages observables
 - pas de couplage C-C !
- ^{13}C peut coupler à ^1H , mais la plupart des spectres de RMN- ^{13}C sont enregistrés avec *découplage du proton en bande large*
- spectres plus simples : un pic par C équivalent

Déplacements chimiques en RMN ^{13}C

- rapportés par rapport au signal de TMS
- affectés par le blindage et le déblindage comme on a vu pour les protons

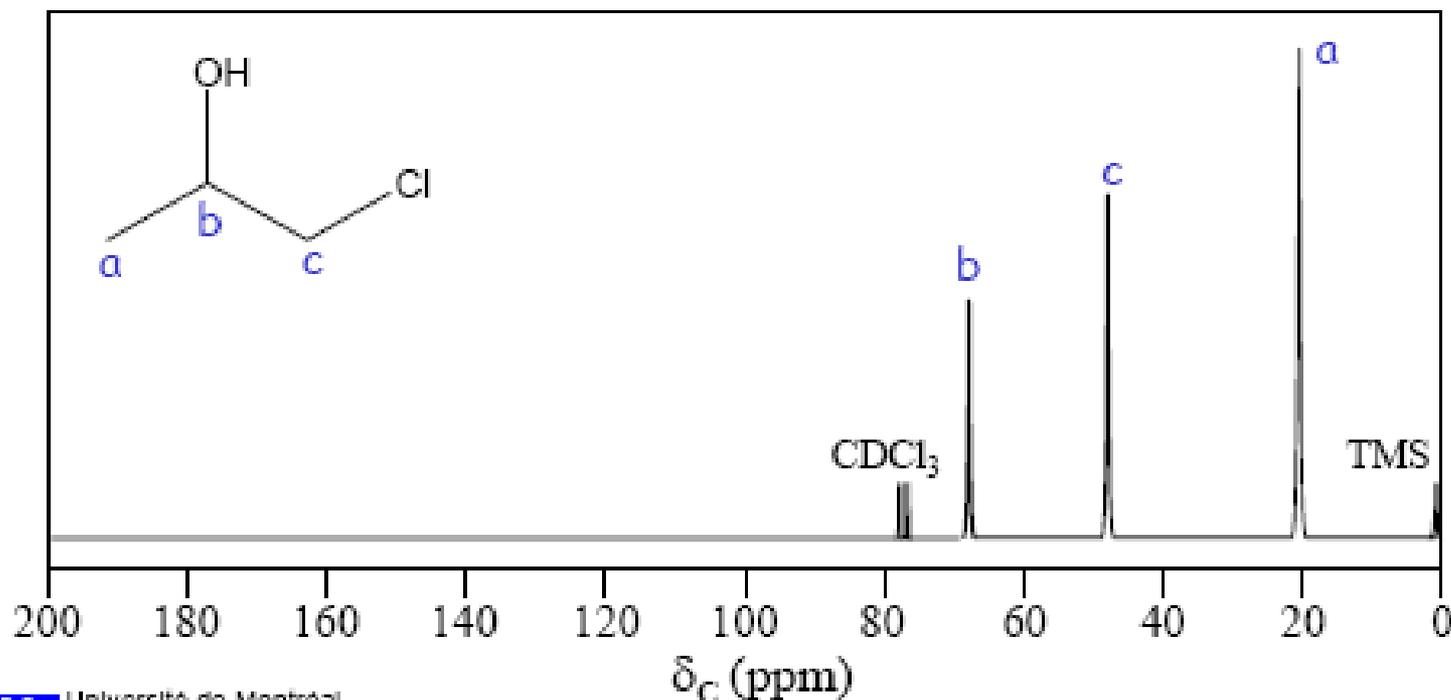
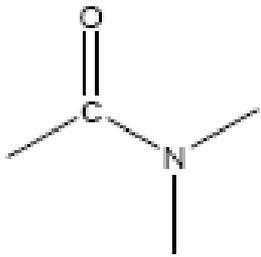
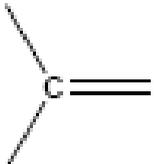
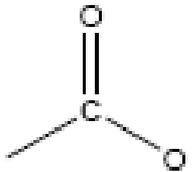
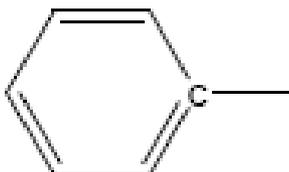
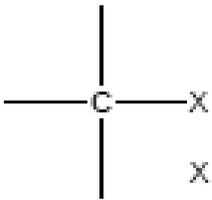
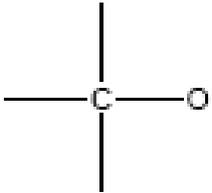
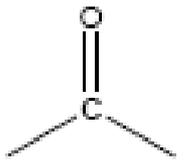


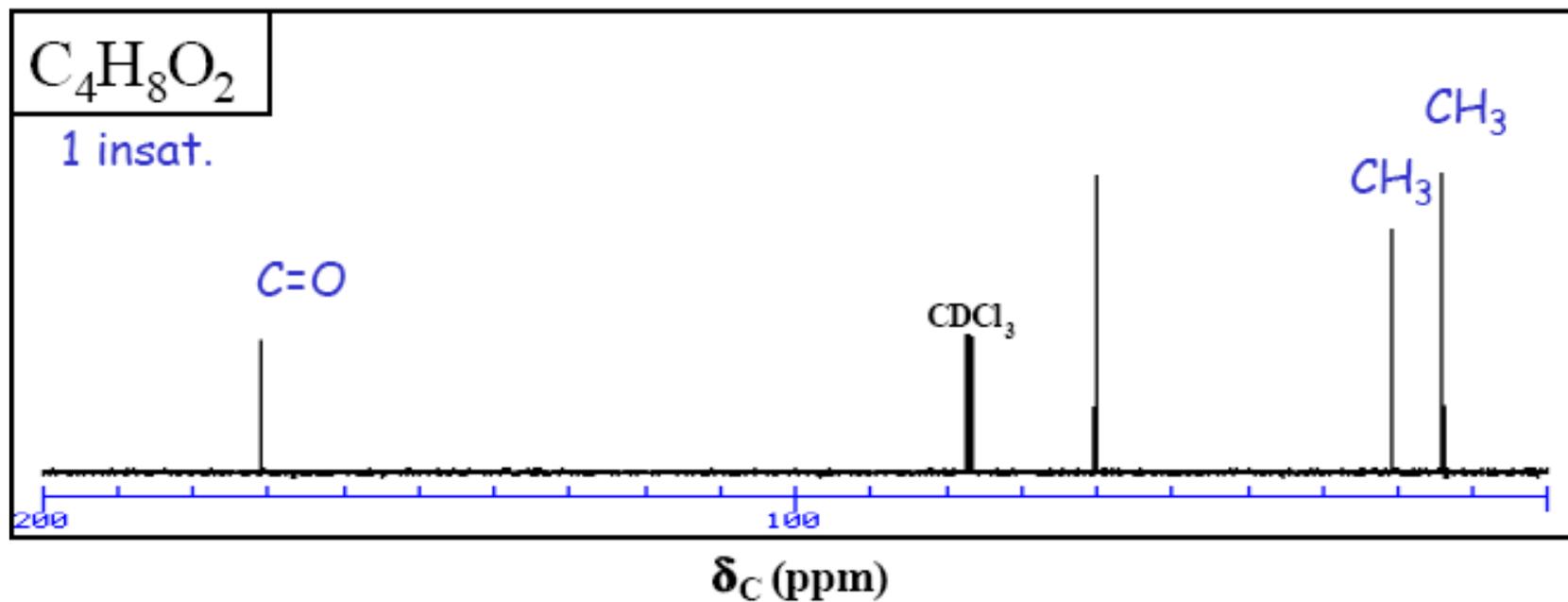
Tableau des valeurs δ de ^{13}C

- valeurs *approximatives* de δ_{C} pour certains groupes fonctionnels :

Type de C	δ (ppm)	Type de C	δ (ppm)	Type de C	δ (ppm)
RCH ₃	0 – 40		60 – 90		150 – 180
RCH ₂ R	10 – 50		100 – 170		160 – 185
RCHR ₂	15 – 50		100 – 170		120 – 130
	10 – 65				
X = Cl, Br, NR ₂					
	50 – 90				182 – 215

- Indice d'insaturation =

δ / ppm	Déblindage	Prévision de structure

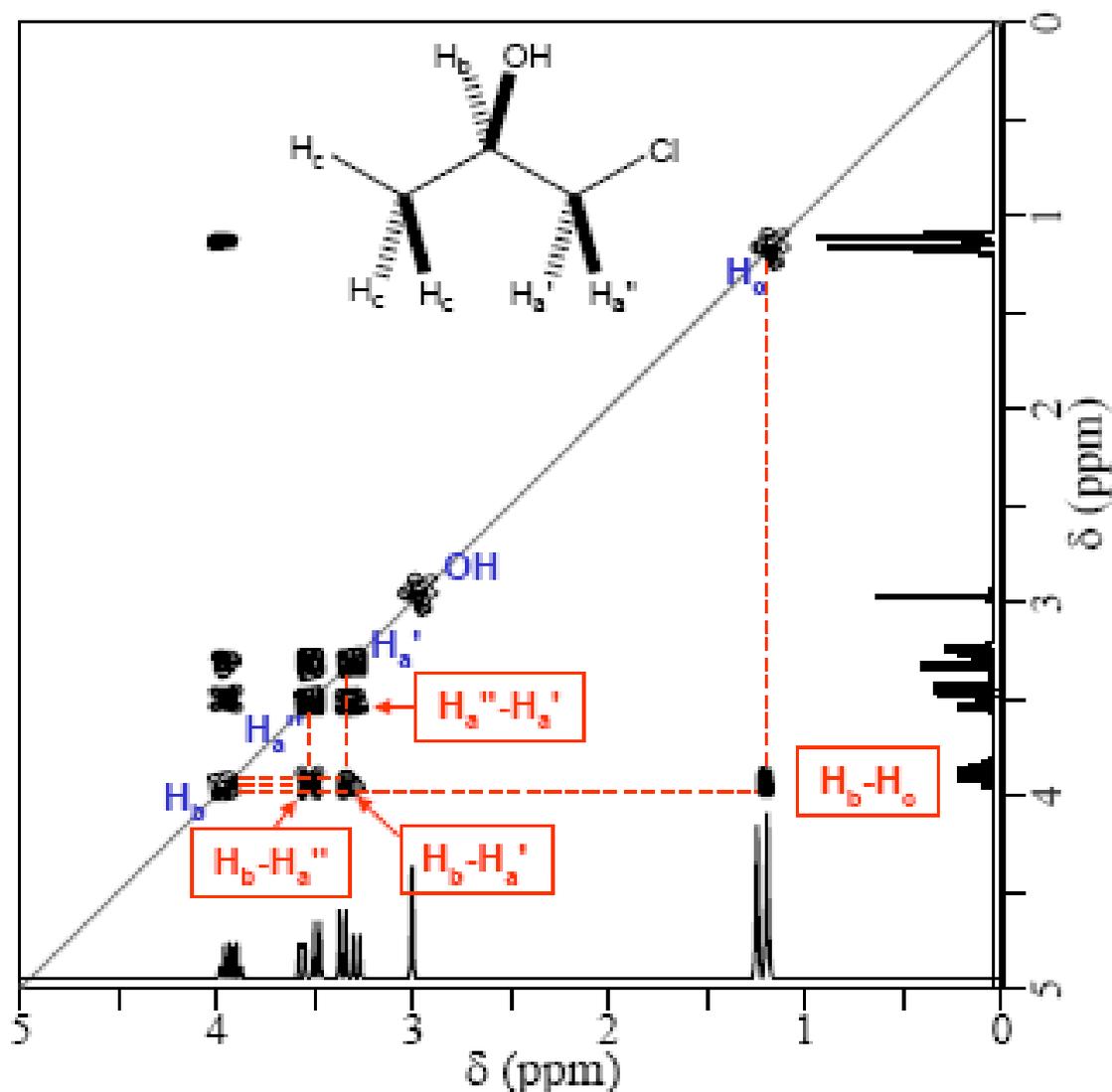


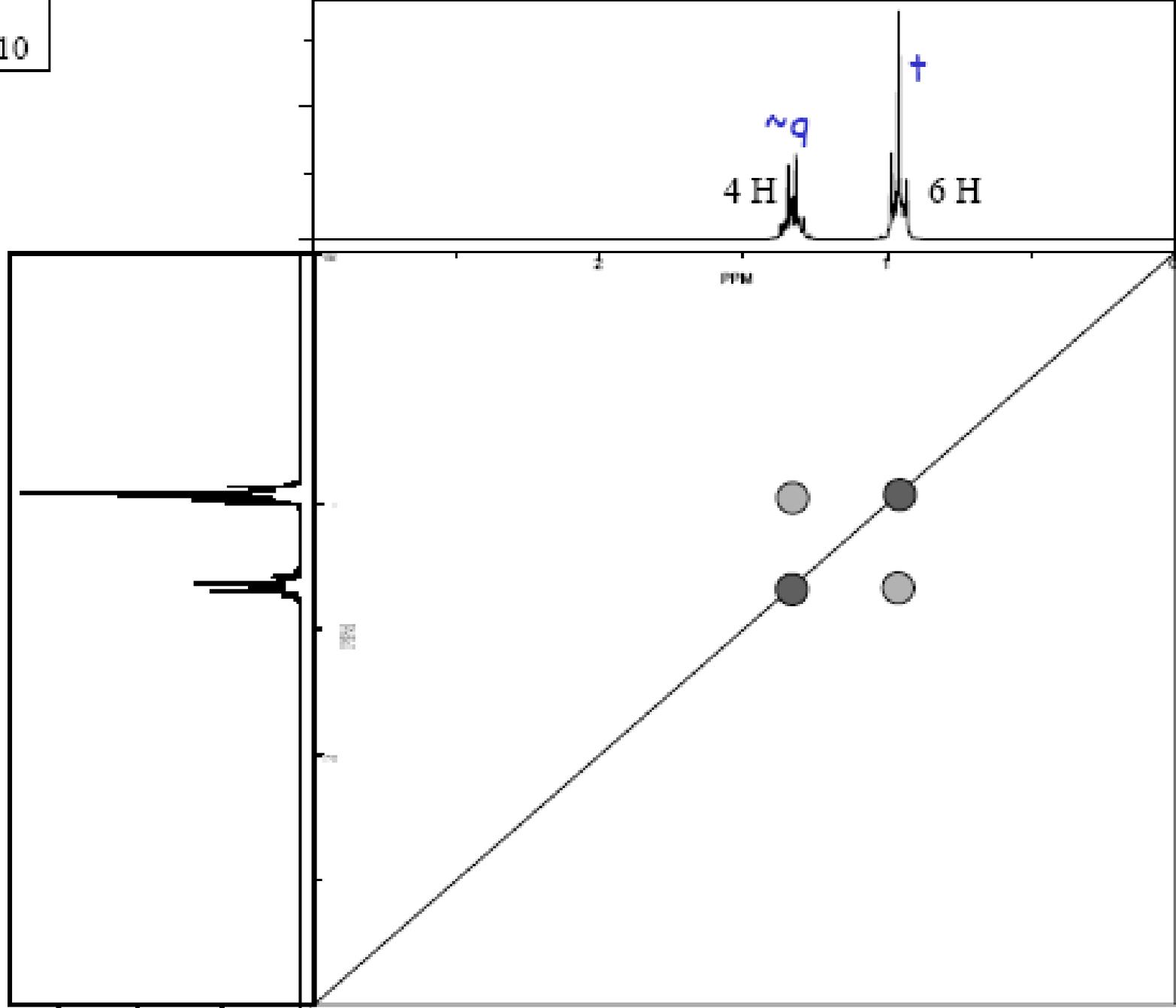
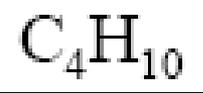
RMN bidimensionnelle (2D)

- techniques de couplage spin-spin très puissantes pour déterminer la connectivité des atomes dans une molécule
 - théorie au-delà du niveau de ce cours
- comporte un spectre unidimensionnel habituel sur chacun des axes horizontal et vertical et un ensemble de *pics de corrélation* dans le champ x - y
 - corrélation ^1H - ^1H (COSY)
 - corrélation ^{13}C - ^1H (HETCOR)

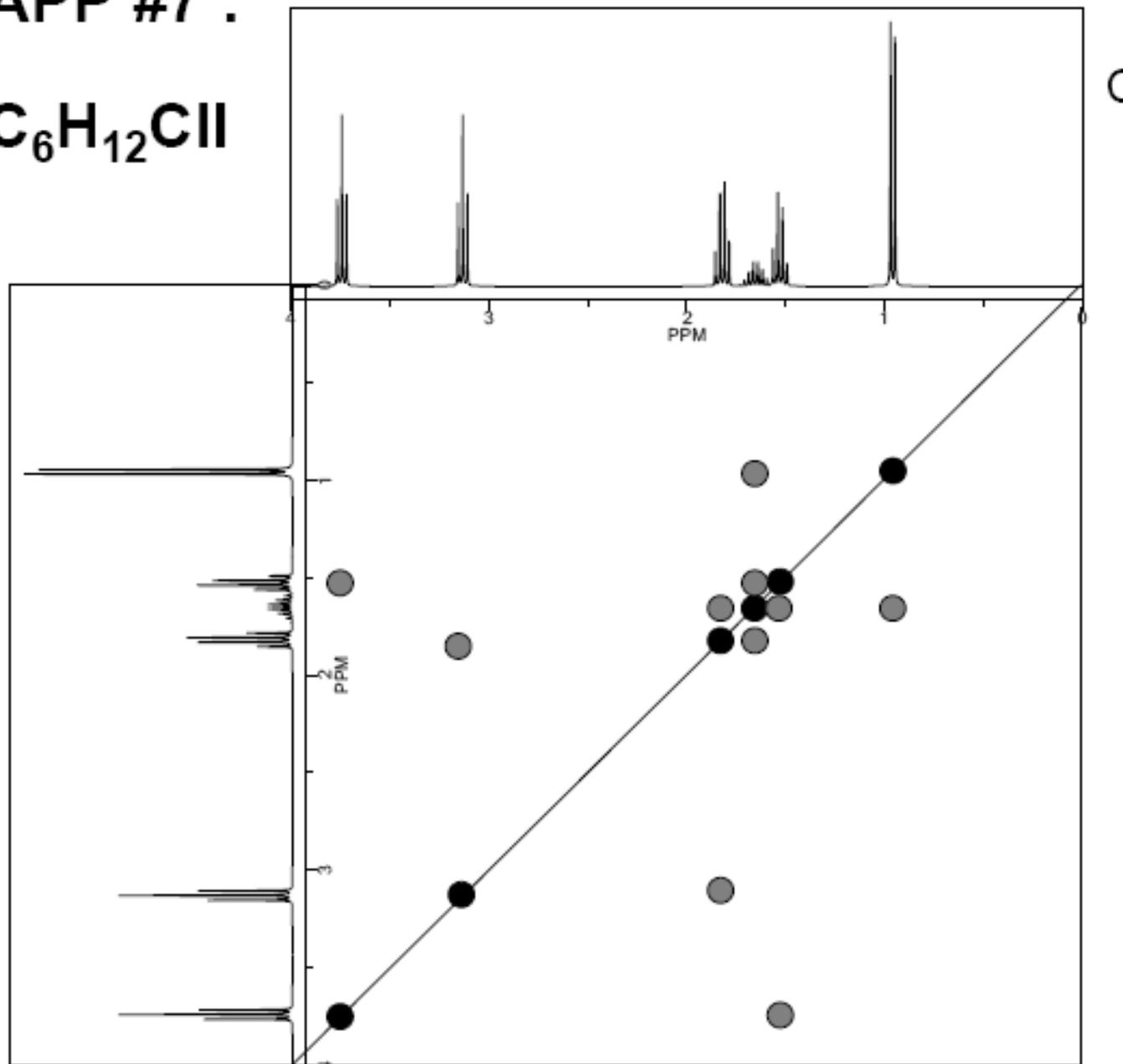
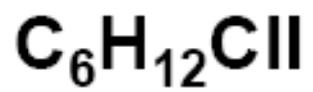
Corrélation ^1H - ^1H (COSY)

- spectre de ^1H sur chaque axe (et sur la diagonale)
- *pics croisés* hors de la diagonale donnent l'information sur le *couplage*
- permet de voir quels H sont couplés à quels H

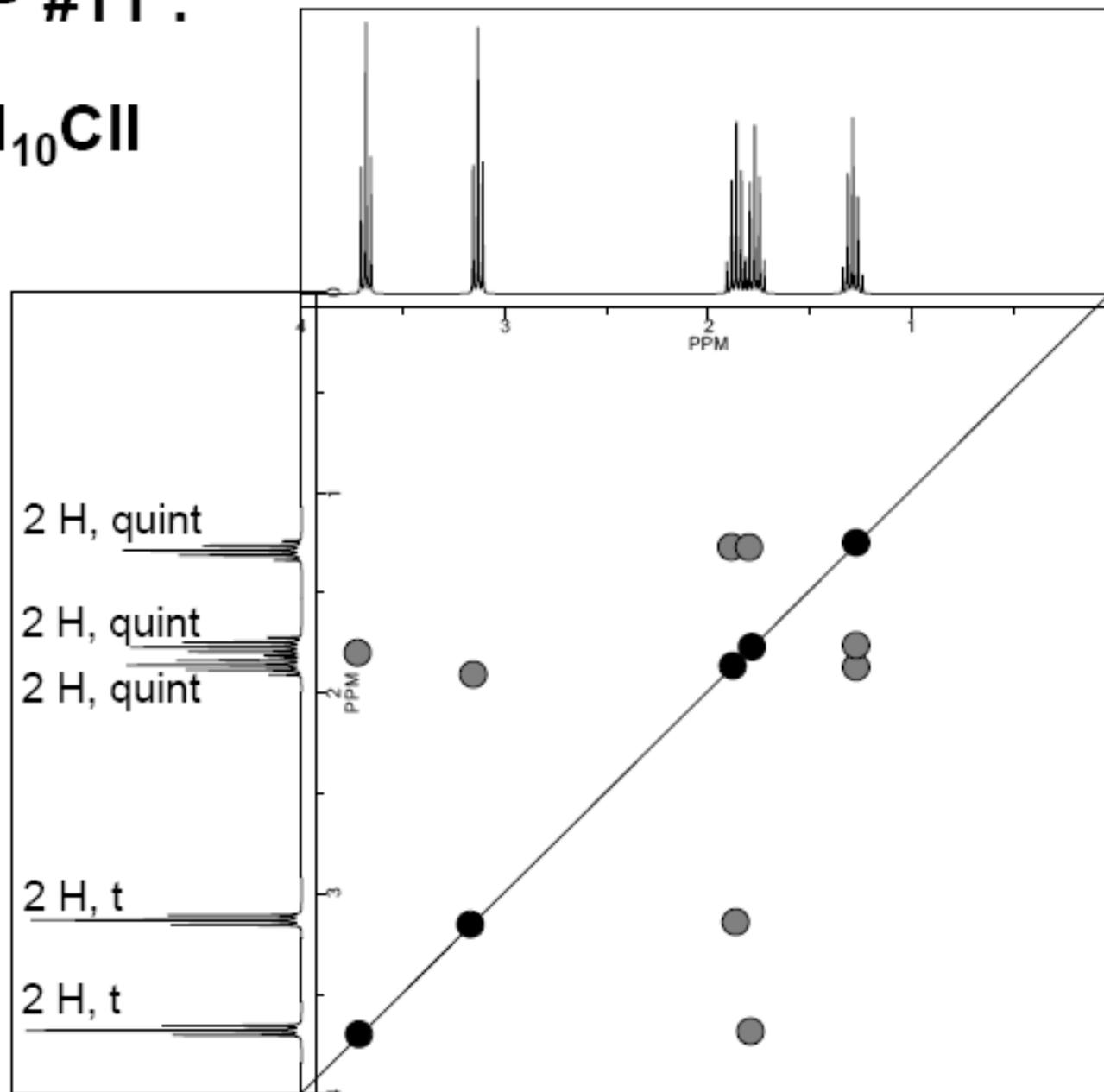
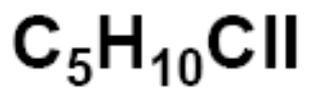




APP #7 :

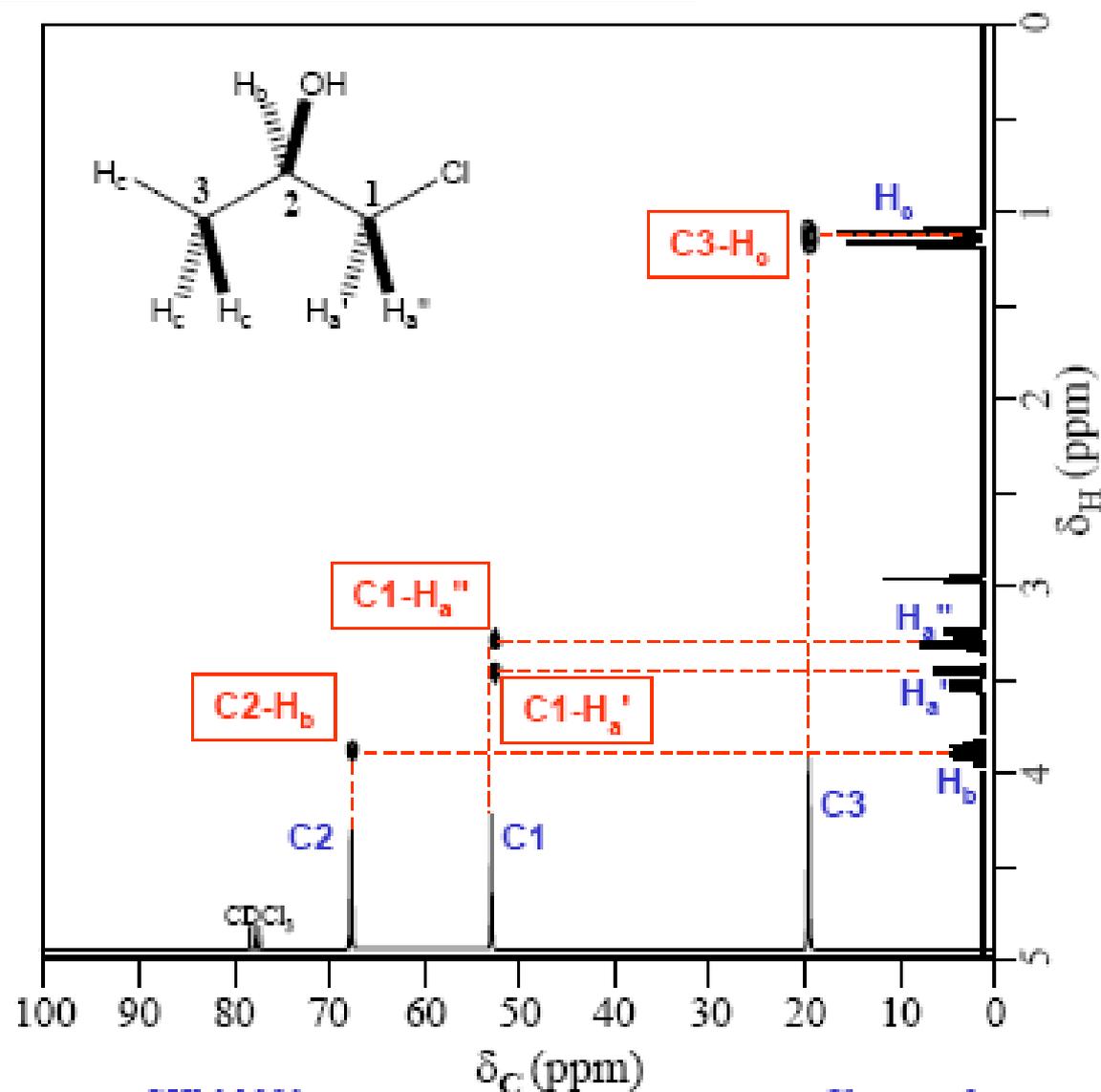


APP #11 :



Corrélation hétéronucléaire (HETCOR)

- spectres de ^{13}C sur l'axe x et de ^1H sur l'axe y
- pics de corrélation donnent l'information sur la connectivité
- permet de voir quels H sont rattachés à quels C



APP #6 :

