

IV-3- Déplacement chimique

Tous les noyaux ne se trouvent pas dans le même environnement. Le champ appliqué engendre de la part des électrons entourant le noyau, un champ induit *bi* qui *s'oppose* au champ appliqué. A l'échelle macroscopique cela revient à dire que les électrons forment un *écran* autour du proton. On dit aussi que le proton est *blindé*. Cet effet de *blindage* (en anglais : *shielding*) peut être caractérisé par une grandeur σ_i qui dépend du noyau, appelée *constante d'écran*.

En première approximation b_i est proportionnel au champ appliqué.

$$\vec{b}_i = -\sigma_i \vec{B}_0$$

Le champ magnétique au niveau d'un proton (*i*) sera la somme vectorielle du champ appliqué et du champ créé par la circulation électronique.

$$\vec{B}_i = \vec{B}_0 + \vec{b}_i ; \vec{B}_i = \vec{B}_0(1 - \sigma_i)$$

Ou

$$\vec{B}_{eff} = \vec{B}_0 - \vec{B}_{local} ; \vec{B}_{eff} = \vec{B}_0(1 - \sigma_i)$$

σ_i ou σ dépend de l'environnement du noyau (atomes et liaisons chimiques voisines, proximité de cycles aromatiques).

$$\nu_{eff} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0(1 - \sigma)$$

la fréquence ν ne peut caractériser le déplacement chimique, car en pratique, on utilise des spectromètres de différentes intensités de champ (1,4 T; 2,3 T; ...; 9,2 T) et par conséquent, les fréquences correspondantes sont différentes.

pour caractériser les composés organiques, nous avons besoin d'une grandeur, qui doit être la même pour tous les champs B_0 . C'est le **déplacement chimique** δ , qui exprime la différence relative entre la fréquence de résonance de l'atome étudié, ν , et celle d'un noyau étalon, ν_{TMS} .

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} = \sigma_{ref} - \sigma$$

$$\nu = (1 - \sigma) \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

$$\nu_{ref} = (1 - \sigma_{ref}) \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Donc

$$\delta = \frac{(1 - \sigma) \frac{\gamma B_0}{2\pi} - (1 - \sigma_{ref}) \frac{\gamma B_0}{2\pi}}{(1 - \sigma_{ref}) \frac{\gamma B_0}{2\pi}} = \frac{(1 - \sigma) - (1 - \sigma_{ref})}{(1 - \sigma_{ref})}$$

On peut négliger σ_{TMS} devant 1 , car il est de l'ordre du cent millième,

$$\text{donc: } \delta \approx \sigma_{ref} - \sigma$$

En réalité δ est son unité (normalisée par rapport à la force du champ magnétique de l'appareil) et est donné par la relation suivante:

$$\delta = \frac{\nu_{substance} - \nu_{ref}}{\nu_{appliquée}} = \frac{\Delta\nu(Hz)}{\nu(MHz)} \cdot 10^6 \quad (ppm)$$

Arbitrairement, comme ν et ν_{ref} sont des valeurs très grandes et très proches de ν_0 (la fréquence de la radiation électromagnétique), δ devient une valeur sans dimension exprimée en ppm.

Exemple

Si un proton absorbe à 120 Hz (sur un appareil de 60 MHz)

$$\delta = \frac{120Hz \cdot 10^6}{60 \times 10^6 Hz} = 2ppm$$

IV-3-1- Substance de référence

La substance de référence utilisée en RMN est le **tétraméthylsilane TMS** pour plusieurs avantages:

sa volatilité, son inertie chimique, équivalence protonique et une constante d'écran très élevée .

Il n'existe que très peu de composés organiques dans lesquels des hydrogènes présentent des σ supérieurs à celui du TMS.

Les composés silylés sont ceux pour lesquels le champ magnétique est le plus fort .

La fréquence de référence fixée à $\delta = 0 ppm$ est celle des protons du tétraméthylsilane TMS, $Si(CH_3)_4$.

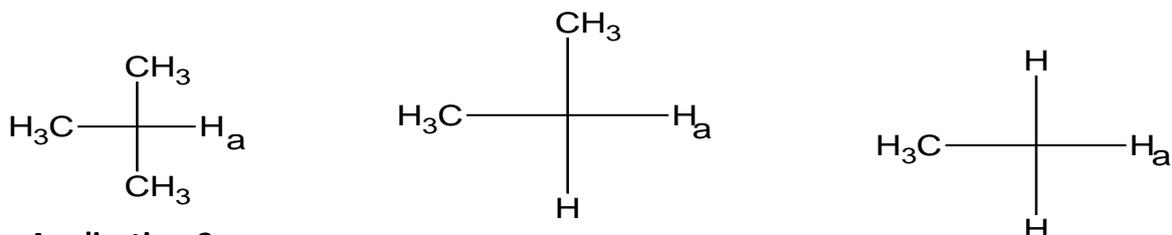
La notation $\tau = 10,00 - \delta$ est aussi utilisée.

ex: si $\delta = 2,00 ppm$, $\tau = 10,00 - 2,00 = 8,00 ppm$.

Dans chaque spectre, on observe toujours la présence du pic du TMS à 0 ppm. En effet pour déterminer précisément le déplacement chimique d'un élément, il est nécessaire d'ajouter une substance de référence.

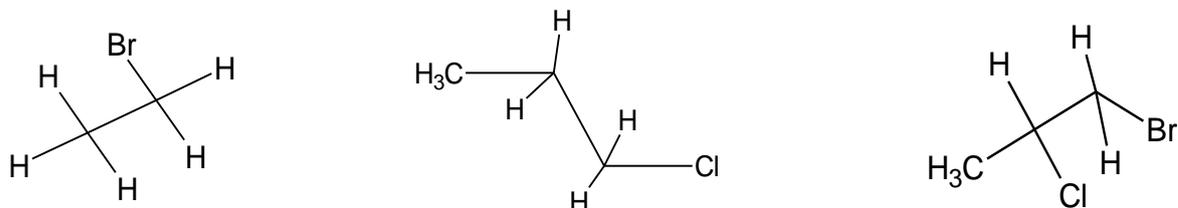
Application-1

Comparez entre les valeurs de σ , B_0 , δ pour H_a des composés suivants:



Application-2

Déterminez les protons blindés et comparez B_0 de chaque types de protons pour les composés suivants:



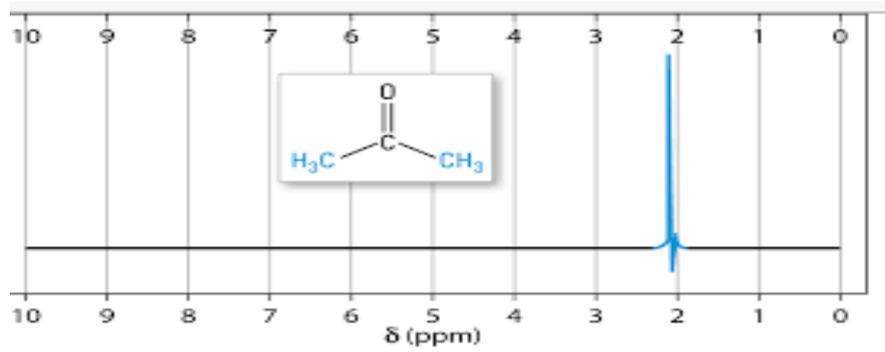
IV-3-2-Isochronie

est le cas des 6 protons de l'acétone ou les 6 protons raisonnent à la même fréquence et on observe un seul pic à 2.2 ppm.

Lorsque deux protons ou plus d'une molécule ont un environnement identique, ne conduisent pas nécessairement à deux signaux ! On observe, un signal unique .Ce qui



Les protons placés dans le même environnement chimique possèdent le même déplacement chimique. On dit qu'ils sont isochrones.



l'existence de la symétrie dans une molécule généralement provoque un environnement similaire pour les protons symétriques et conduit à une isochronie.

le spectre du bromo chloro- méthane, contient un plan de symétrie contenant les atomes Cl, C, Br, Ce plan est bissecteur de l'angle formé par les deux atomes d'hydrogène et le carbone. Il en résulte que les deux atomes d'hydrogènes perçoivent un environnement identique, et que la résonance de chacun est atteinte pour le même champ ; conduit à un seul signal à $\delta = 5.16 \text{ ppm}$, on dit qu'il y a isochronisme.

