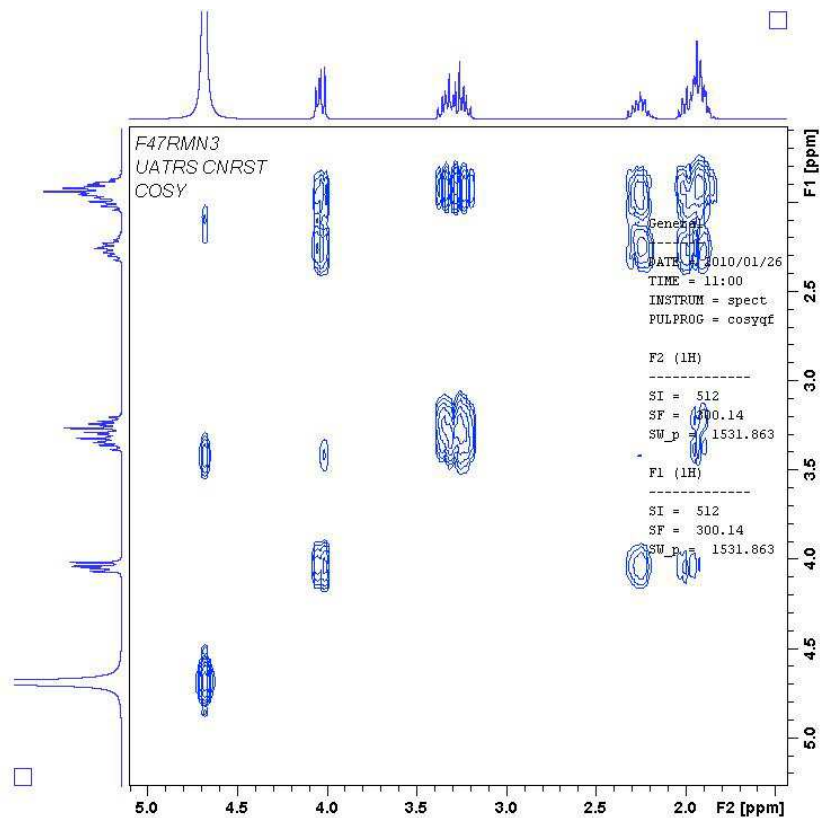


Université Mohammed V- Agdal
Facultés des Science
Département de Chimie
Rabat

Master et licence de chimie

Cours de résonance magnétique nucléaire



Pr : M. Benchidmi

Avant propos

Le cours de résonance magnétique nucléaire est dispensé en quarante cinq heures, y compris les travaux dirigés. Nous estimons que cette durée est insuffisante pour traiter tous les aspects théoriques et pratiques de cette discipline, vu les techniques utilisées aujourd'hui (spectres découplés, DEPT, INEPT, NOESY, COSY, HETCOR ...) pour résoudre différents problèmes de structures. Ainsi nous nous bornerons, après avoir étudié les bases fondamentales quantiques et classiques, aux expériences les plus utilisées et si les spectres de RMN¹H et de RMN¹³C doivent être enregistrés systématiquement pour tout nouveau produit, nous montrerons, lorsque nous étudierons la RMN¹³C et la RMN-2d que le choix d'une technique est imposé par le type de problèmes de structure ou d'attribution qu'il faut résoudre.

Nous considérons aussi que l'étude des spectres de RMN¹H au premier ordre (l'application des règles de multiplicité) est un pré requis pour tous les étudiants du master de chimie organique.

Quant à la préparation de ce cours, nous nous sommes inspirés de plusieurs ouvrages, articles et thèses.

Pour certaines données spectrales nous remercions La National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) pour avoir utilisé leur base de données:

AIST: Spectral Database for Organic Compounds, SDBS

Les principes de base de la RMN (première partie)

I) Historique

Ce n'est qu'en 1945 que deux équipes de chercheurs physiciens : PINCELL et coll de l'université de Harvard et BLOCH et coll. de l'université de Stanford, Qui indépendamment

l'une de l'autre ont réussi à observer le phénomène de RMN en phase solide et en phase liquide. Cinq ans après, la méthode fut appliquée à la chimie, et depuis cette date la RMN a connu un développement considérable que l'on peut diviser en trois étapes :

La première s'étend de 1950 à 1970, concerne surtout le développement de la RMN des noyaux sensibles et abondants dans la nature tels que : ^{19}F ; ^{31}P et ^1H .

La deuxième étape est due à l'introduction des Transformées de Fourier qui ont permis, grâce au couplage des spectromètres avec des ordinateurs puissants d'enregistrer des spectres de RMN ^{13}C et d'autres noyaux peu sensibles et de faibles abondances naturelles, ainsi que le développement d'autres techniques, comme la RMN bi et tri- dimensionnelle homo et hétéro nucléaires.

La troisième étape consiste à étudier la RMN des solides grâce au phénomène de transfert de magnétisation et aux techniques de mesures connues sous le macronymes **MAS** (magic angle spinning) et CP (crossing polarization).

II) Noyau de spin 1/2 en mécanique quantique

La mécanique quantique montre que les noyaux qui possèdent des moments de spin \vec{P} , possèdent également des moments magnétiques $\vec{\mu}$. Ces deux grandeurs sont liées par la relation :

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

γ est le rapport gyromagnétique du noyau considéré, c'est aussi une constante caractéristique de celui-ci.

La composante P_z de \vec{P} selon l'axe Oz d'un système (o, x, y, z) arbitraire est quantifiée, elle est donnée par la formule :

$$P_z = \hbar m_I$$

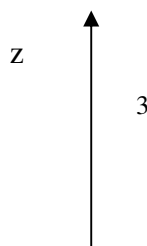
m_I est le nombre quantique qui caractérise l'état stationnaire du noyau, il peut prendre les valeurs :

$m_I = I ; I-1 ; I-2 ; \dots ; -I$. Il existe donc, $2I + 1$ états stationnaires pour un noyau de spin I . Pour le noyau d'hydrogène, il existe deux états de spin : $-1/2$ et $+1/2$, et puisque P_z est quantifiée, μ_z l'est également ; on peut donc écrire :

$$\mu_z = \gamma \hbar m_I = \pm \gamma \frac{\hbar}{2}$$

$m_I = +1/2$ ou $-1/2$

Schématiquement on peut représenter $\vec{\mu}$ dans un champ magnétique \vec{B}_0 par :



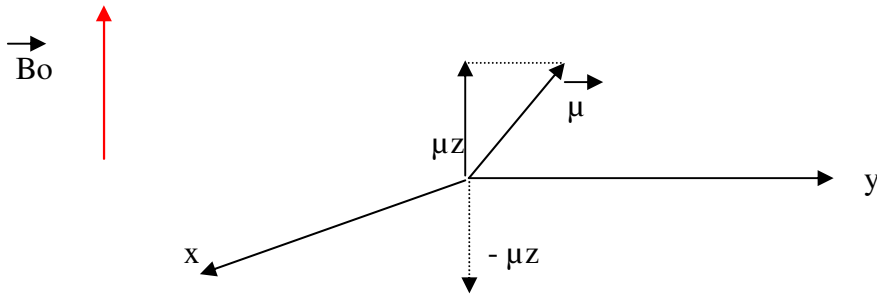


Fig. 1

μz peut s'orienter parallèlement ou anti- parallèlement par rapport à l'axe Oz.

D'autre part, en mécanique quantique, les particules sont décrites par des fonctions d'ondes qui sont des solutions de l'équation de SCHRÖDINGER. Pour notre cas le proton est décrit par les fonctions propres, α si $m_I = 1/2$ et β si $m_I = -1/2$. Ces deux fonctions possèdent la même énergie, elles sont donc dégénérées. Ce n'est qu'en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 (Fig. 2) que la dégénérescence est levée. (Effet Zeeman).

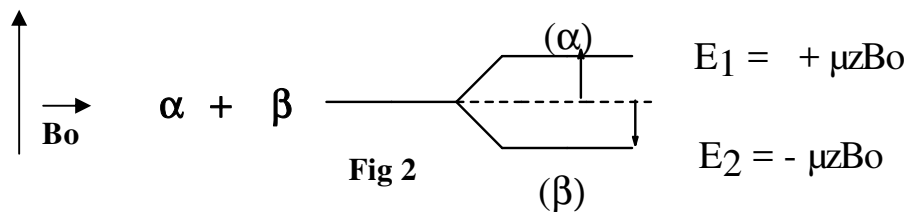


Fig 2

Le proton dans le champs magnétique B_0 , possède deux niveaux d'énergie ; le niveau de l'état fondamental β et le niveau de l'état excité α , la différence d'énergie entre ces deux niveau est de :

$$\begin{aligned} \Delta E = E_1 - E_2 &= \mu z B_0 - (-\mu z B_0) = 2 \mu z B_0 = 2 \gamma \hbar m_I B_0 \\ &= \frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi} \end{aligned}$$

D'après la loi de **Bohr**, il suffit d'un quanta d'énergie $h\nu$, pour passer de l'état fondamental à l'état excité. Ce qui se traduit par la relation :

$$h\nu = \gamma \frac{\hbar B_0}{2\pi}$$

D'ou la condition de résonance:

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

ν est la fréquence de résonance, elle est proportionnelle à B_0 et à γ

Si $B_0 = 1,4 \text{ T}$ et s'il s'agit du proton $\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\nu_0 = 60 \text{ MHz}$. La longueur d'onde correspondante est : $\lambda = 5 \text{ m}$

On constate que cette longueur d'onde est typique des longueurs d'ondes radio ultra courtes et de très faible énergie.

III) Le phénomène de résonance magnétique.

Dans le champ magnétique les protons se répartissent entre le niveau α et le niveau β car la barrière d'énergie qui les sépare, est très faible. Ce qui pourrait se traduire, par la saturation du niveau excité et par conséquent, masquer l'observation de ce phénomène. Cependant la thermodynamique statistique permet de montrer, sans ambiguïté que le niveau fondamental est plus peuplé que le niveau excité. Ainsi d'après la loi de la thermodynamique statistique de **Boltzmann**:

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{-\frac{\gamma h B_0}{2\pi kT}} \quad (1)$$

N_{β} et N_{α} sont les populations respectives à l'état fondamental et à l'état excité ; T la température absolue et k la constante de Boltzmann.

Comme ΔE est très petite (pour $B_0 = 1,4$ Tesla à la température ambiante $\Delta E = 0,02$ Joules), la relation (1) devient :

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = 1 - \frac{\gamma h B_0}{2\pi kT}$$

N_{β} est supérieur à N_{α} .

Mais la probabilité d'excitation ne dépasse pas les 0,001%, et par conséquent on doit détecter des signaux relativement très faibles.

On montre également que, la sensibilité d'un noyau au phénomène est proportionnelle au rapport :

$$\frac{I + 1 \mu^3 B_0}{I^2}$$

C'est pourquoi pour augmenter l'intensité du signal, on est contraint d'augmenter l'intensité du champ magnétique B_0 .

IV) Cas d'autres noyaux

Pour qu'un noyau absorbe en RMN, il faut qu'il possède un moment de spin, en règle générale, le moment de spin I d'un élément dépend de son nombre de masse et de son numéro atomique, ainsi:

Nombre de masse	numéro atomique	I
pair	pair	0
Pair	impair	k (entier)

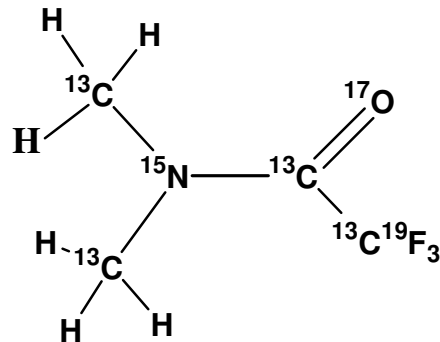
Impair	impair	k/2
Impair	pair	k/2

Tableau caractéristique de quelques noyaux

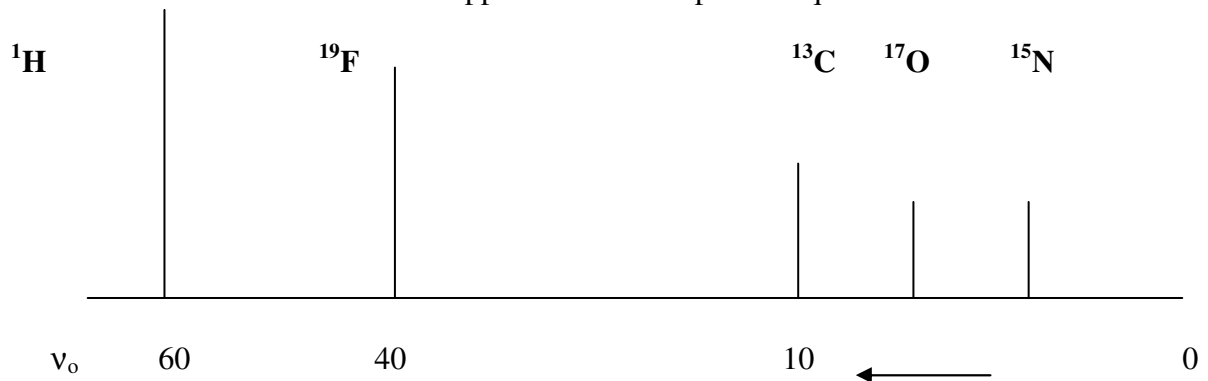
Noyau	Nombre quantique	$\gamma \cdot 10^{-8} \text{ radT}^{-1} \text{ s}^{-1}$	ν_0 en MHz $B_0 = 1 \text{ Tesla}$	Abondance naturelle	Sensibilité relative
^1H	1/2	2,675	42,577	99,98	1
^2H	1	0,41	6,5	0,015	0,009
^{13}C	1/2	0,673	10,7	1,108	0,016
^{19}F	1/2	2,52	40,655	100	0,843
^{31}P	1/2	1,083	17,235	100	0,066
^{17}O	5/2	-0,363	5,772	0,037	0,029
^{29}Si	1/2	-0,531	8,46	4,70	0,079

D'après ce tableau, on voit que la sensibilité ne dépend pas seulement de l'intensité du champ et du rapport gyromagnétique, mais également de l'abondance naturelle de l'élément considéré. C'est pourquoi la RMN de ^{13}C qui est un élément essentiel dans la composition des molécules n'a été développée que grâce à la RMN- TF, qui par l'accumulation des spectres a pu résoudre ce problème.

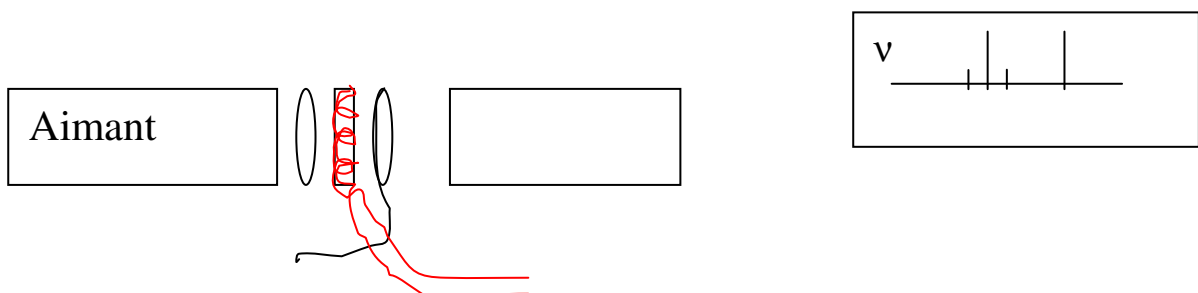
Le problème de sensibilité peut être résumé, dans le spectre théorique de la molécule hypothétique suivante:

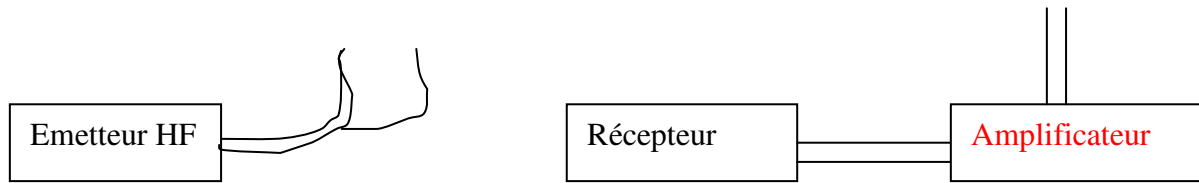


Où les abondances relatives sont supposées de 100% pour chaque élément



V) Principe d'un spectromètre de RMN :





Il existe aujourd'hui deux procédés d'enregistrements d'un spectre de RMN : La méthode à onde continue (CW) et la méthode par transformée de Fourier (FT).

La méthode à onde continue (CW), consiste en un balayage de fréquence, où au moment de

la résonance ($\nu = \gamma \frac{B_0}{2\pi}$), le vecteur magnétisation \vec{M} (fig. 3) est dévié dans la direction

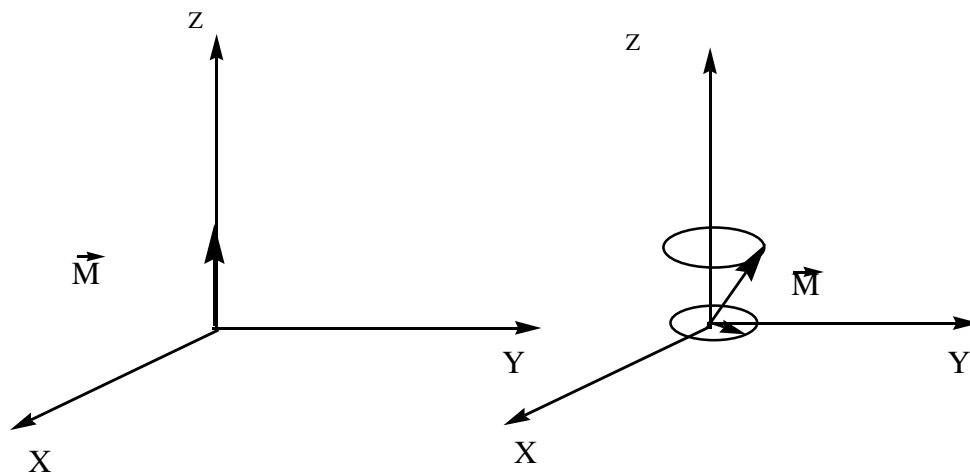
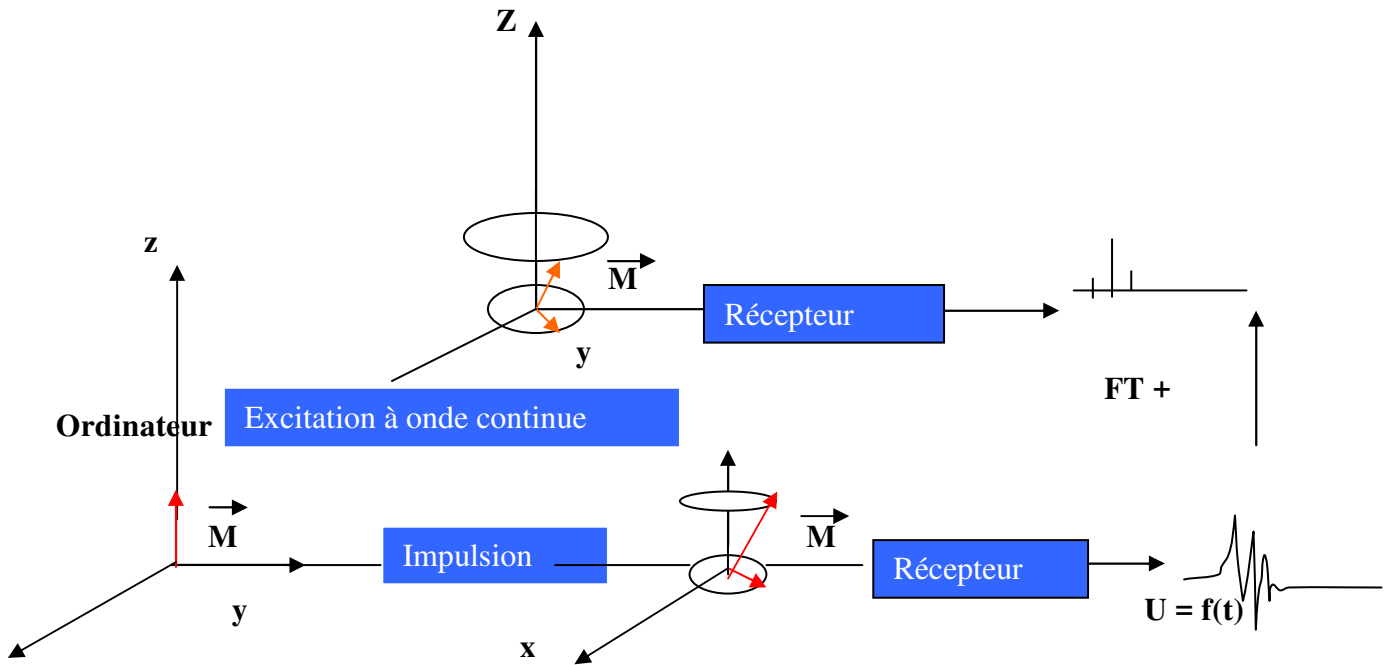


Fig.3

de Oy sous l'action combiné de HF et de \vec{B}_0 ; on crée ainsi une aimantation transversale qui induit un courant électrique dans la bobine réceptrice (récepteur), ce dernier est amplifié puis enregistré sous forme d'un signal de RMN. Lorsqu'on dépasse la fréquence de résonance ν , \vec{M} revient à sa position initiale (parallèle avec Oz). Quant à **La méthode de RMN-FT**, l'excitation est engendrée par une impulsion de haute fréquence (HF), mais cette fois de haute énergie (50 watts). La durée de l'excitation doit être très courte (10 à 50 μ s), pour ne pas saturer le niveau α . Le vecteur aimantation \vec{M} est dévié aussi dans la direction de Oy, mais après l'impulsion il n'est soumis qu'à l'action de \vec{B}_0 , il entre en mouvement de précession autour de l'axe Oz avec une fréquence caractéristique du noyau concerné, appelée fréquence de LARMOR. (Figure 3)

En RMN-FT la durée d'enregistrement d'un spectre est de moins d'une seconde, car tous les noyaux sont excités en même temps, puis laissés à eux mêmes. Les signaux temporels : $U = f(t)$ des différents noyaux sont reçus sous forme de séries de Fourier, que l'ordinateur transforme, grâce au traitement de signal en fréquences de résonances des noyaux correspondants, alors qu'en RMN à onde continue (CW), chaque signal est reçu à part ce qui augmente considérablement la durée d'enregistrement des spectres (250 à 500 secondes).



Calcul incluant les deux types de spectromètres

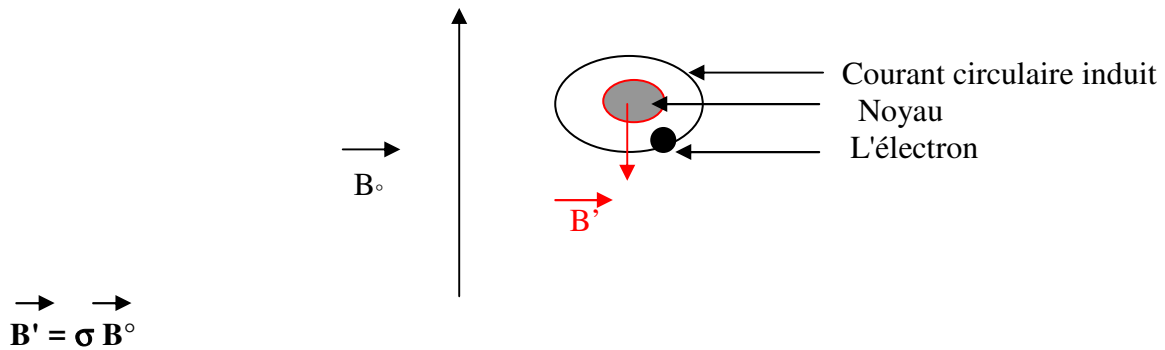
Les spectres de résonance magnétiques du proton

I) Déplacement chimique

Dans le chapitre précédent, nous n'avons exposé que le phénomène de résonance magnétique du noyau isolé, or ce dernier se trouve dans la molécule, et par conséquent, il est soumis en plus du nuage électronique de l'atome d'hydrogène lui-même, à tous les champs

électriques et magnétiques de son environnement; c'est pourquoi la fréquence dans l'induction B_0 n'est pas ν_0 mais $\nu_0 \pm \Delta\nu_0$. Cette variation de la fréquence est appelée: **le Déplacement chimique**

a) Cas de l'atome d'hydrogène isolé



σ est la constante d'écran.

Au niveau du noyau, la constante d'écran se traduit par une diminution de l'intensité de l'induction appliquée qui devient :

$$B_0 - B' = (1 - \sigma)B_0$$

et par conséquent la fréquence de résonance devient égale à :

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

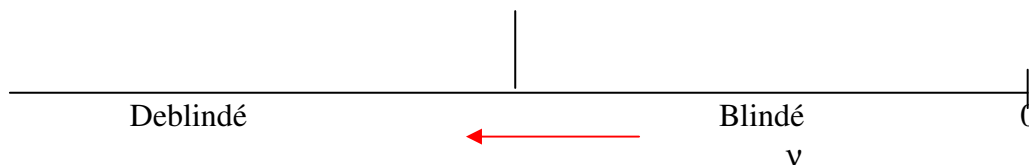
σ est composée de deux termes : σ_d due aux courants de Lenz, elle est subie, et σ_p due à la vitesse de l'électron d'où :

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p$$

d = diamagnétique ; p = paramagnétique.

b) Cas du noyau d'hydrogène dans la molécule

Dans le cas où le noyau est dans une molécule, le terme σ_d peut être lié à la charge partielle portée par l'atome considéré. Si cette charge partielle est négative, le noyau est blindé (résonance à champs fort). A l'inverse, si elle est positive, il est déblindé (résonance à champs faible).



σ_d est faible, il ne devient important que pour les orbitales à symétrie non sphérique p; par exemple : ^{19}F , ^{13}C , ^{15}N . C'est pourquoi ces noyaux ont des déplacements chimiques très importants.

L'effet des autres facteurs peut être symbolisé par le terme σ' .

d'où σ devient :

$$\sigma = \sigma_p + \sigma_d + \sigma'$$

II) L'unité de mesure du déplacement chimique

On sait que :

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

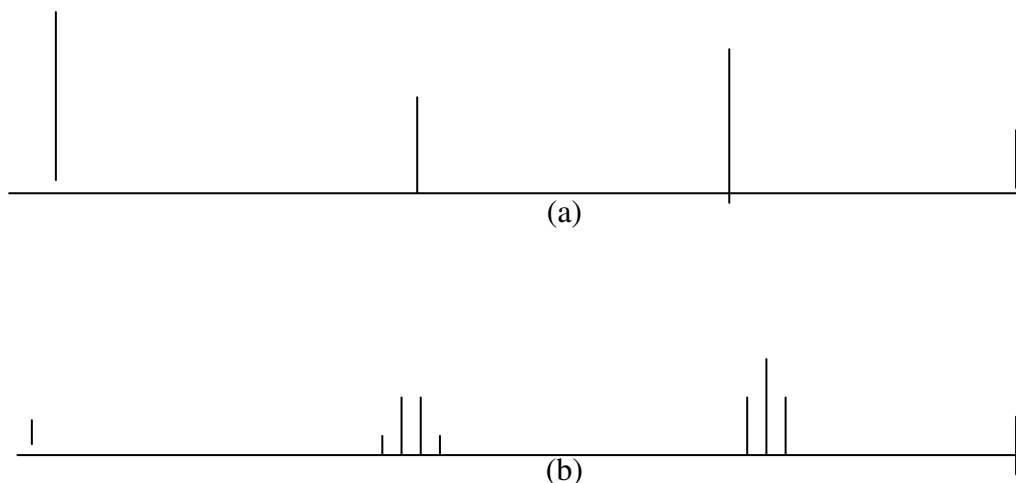
mais la fréquence ν ne peut caractériser le déplacement chimique, car en pratique, on utilise des spectromètres de différentes intensités de champ (1,4 T; 2,3 T ; ...; 9,2 T) et par conséquent, les fréquences correspondantes sont différentes. Or pour caractériser les composés organiques, nous avons besoin d'une grandeur, qui doit être la même pour tous les champs B_0 . C'est ainsi qu'on a utilisé le pic du TMS (tétra-méthyle silane) comme origine, car ses quatre méthyles produisent un signal intense et très fin et, on a été contraint de faire des mesures relatives en introduisant le déplacement chimique relatif δ qui est donné par la relation suivante:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{Sub}} - \nu_{\text{Ref}}}{\nu_0}$$

L'unité de δ est donnée en partie par million (ppm).

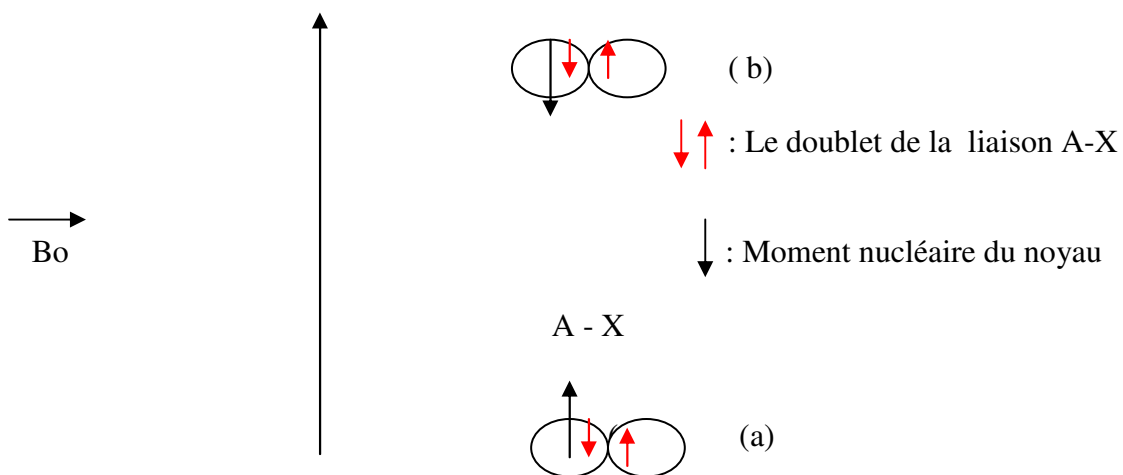
III) Le couplage spin - spin

Si l'on compare les spectres de RMN¹H du méthylbenzylcétone ($\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_5$) et du Formiate d'éthyle ($\text{H-CO-O-C}_2\text{H}_5$) (a) et (b)



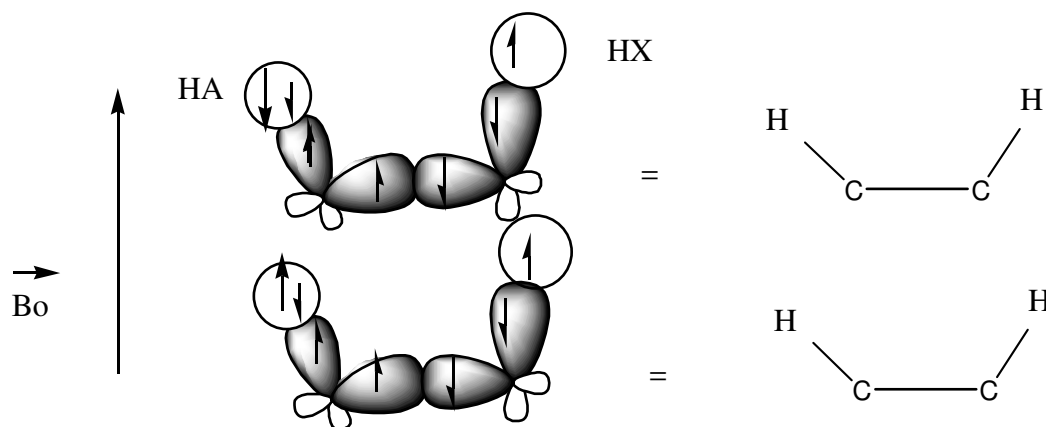
On constate que le méthyle et le méthylène sont sous forme de singulets dans le premier, alors qu'ils apparaissent sous forme de multiplets dans le second, avec des intensités caractéristiques. La cause provient du couplage spin-spin, qui est dû à une interaction magnétique entre les protons méthylènes et méthyles, et qui est transmis d'un groupe à l'autre à travers les électrons de liaisons. Cette interaction peut être schématisée dans le cas d'un système **AX** comme suit :

- Cas d'une liaison



Selon l'orientation du moment nucléaire du noyau A, le champs externe \vec{B}_0 , appliqué en X sera renforcé (b), ou affaibli (a) et inversement.

- Cas de trois liaisons



L'interaction est aussi transmise à travers les électrons de valence ; selon l'orientation du moment nucléaire de (HA) l'induction B_0 sera renforcée ou affaiblie au niveau de HX.

L'énergie d'interaction de spin est donnée par la formule:

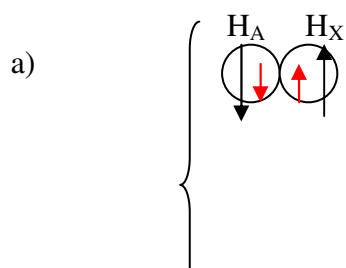
$$E = J_{AX} \mathbf{I(A)} \cdot \mathbf{I(X)}$$

J_{AX} est appelée **constante de couplage**. Elle est donnée en Hertz

La constante de couplage à l'inverse de ν_0 ne dépend pas du champ magnétique extérieur appliqué. Elle peut être positive ou négative, ainsi :

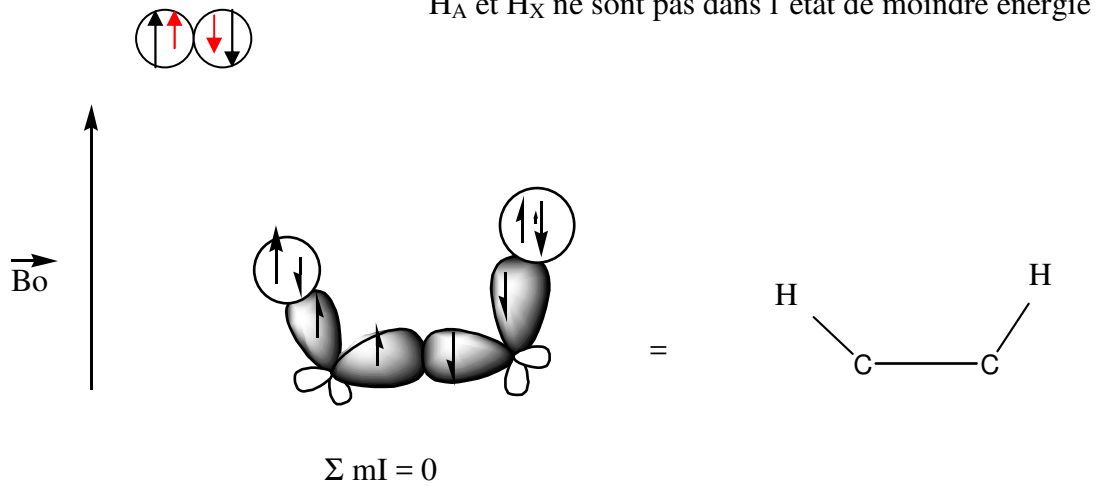
$J > 0$ lorsque l'état de moindre énergie est lié à une orientation anti parallèle du spin du noyau et du spin de l'électron.

Par exemple:



$$\sum m_i = 0$$

$$J < 0$$



H_A et H_X sont dans un état de moindre énergie car les spins des noyaux et des électrons sont anti-parallèles aussi bien pour H_A que pour H_X : $J > 0$

IV) Spectre de RMN¹H

Nous examinons dans ce paragraphe le cas du système AX avec J_{AX} différent de zéro et le rapport :

$$\frac{J_{ij}}{\nu_0 \delta_{ij}} < 0,1$$

Dans ce cas les niveaux d'énergie sont donnés par la formule (cf chapitre suivant):

$$E(\text{Hz}) = \sum_i \nu_i m_I(i) + \sum_{i < j} J_{ij} m_I(i) m_I(j)$$

Soient ν_A et ν_X les fréquences de résonance des noyaux A et X et J_{AX} la constante de couplage (on suppose que $\nu_A > \nu_X$).

D'où les différents niveaux d'énergie du système :

$$E1 = 1/2 \nu_A + 1/2 \nu_X + 1/4 J_{AX} \quad \Sigma m_I = 1 \quad (1)$$

$$E2 = 1/2 \nu_A - 1/2 \nu_X - 1/4 J_{AX} \quad \Sigma m_I = 0 \quad (2)$$

$$E3 = -1/2 \nu_A + 1/2 \nu_X - 1/4 J_{AX} \quad \Sigma m_I = 0 \quad (3)$$

$$E4 = -1/2 \nu_A - 1/2 \nu_X + 1/4 J_{AX} \quad \Sigma m_I = -1 \quad (4)$$

Le diagramme d'énergie du système AX est donné dans la figure suivante :



V) Règles de multiplicité :

1) Pour des noyaux voisins de spin $I = 1/2$ la multiplicité prend $(n+1)$; n étant le nombre de protons dans le groupe voisin, si l'on se trouve en présence de plusieurs groupes voisins qui diffèrent par leur fréquence de résonance, il faudrait les considérer séparément, dans ce cas l'ordre importe peu. Si par exemple H_M à deux noyaux voisin H_A et H_X magnétiquement différents, il résonne sous forme d'un doublet dédoublé; si par hasard $J_{AM} = J_{MX}$; on observerait un triplet.

2) La distance séparant les pics considérés correspond à la constante de couplage, elle est en Hz.

3) Les intensités relatives des pics à l'intérieur du groupe des signaux se comportent comme les coefficients du binôme $(1 + x)^n$ ces coefficients sont donnés par **le triangle de Pascal**

1		1		1			
2		1	2	1			
3		1	3	3	1		
4		1	4	6	4	1	
5		1	5	10	10	5	1

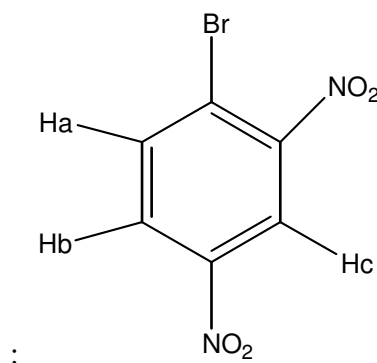
4) La valeur du couplage Spin -Spin diminue généralement avec le nombre de liaison. Lorsqu'elle atteint la largeur du pic on n'observe plus de séparation de raies.

5) Les modèles de séparation sont indépendants du signe de J .

Remarques:

- La règle numéro 4, peut être appliquée au bout de deux à trois liaisons σ .
- Le couplage peut être relayé par les liaisons π dans les systèmes insaturés :

Exemple

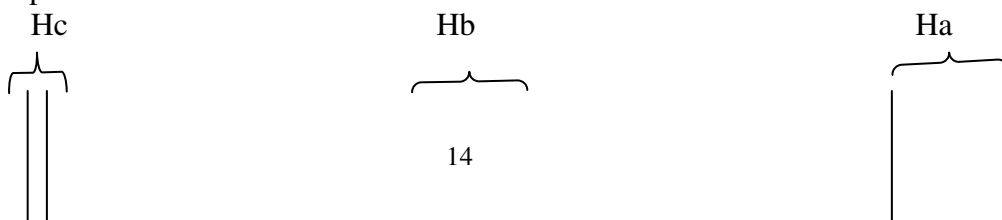


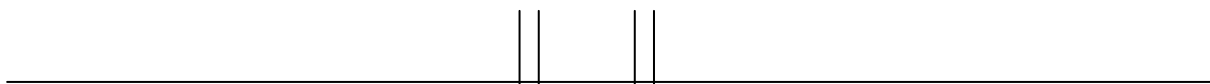
Ha est couplé avec Hb

Hb est couplé avec Ha et Hc

Hc est couplé avec Hb

Le spectre se présente ainsi:





On voit bien que: $J_{ab} > J_{bc} \gg J_{ac}$. La constante de couplage diminue au fur et à mesure que le nombre de liaisons augmente entre les noyaux, ce qui est accord avec les règles.

VI) Couplage avec d'autres noyaux - J hétéronucléaire

Ce que nous venons de voir est général pour tous les noyaux de spin = 1/2; on l'observe aussi bien en RMN¹⁹F qu'en RMN³¹P et comme la constante de couplage est indépendante du champ extérieur B_0 , on observe les séparations J_{HF} et J_{HP} en RMN¹H des molécules contenant ces éléments.

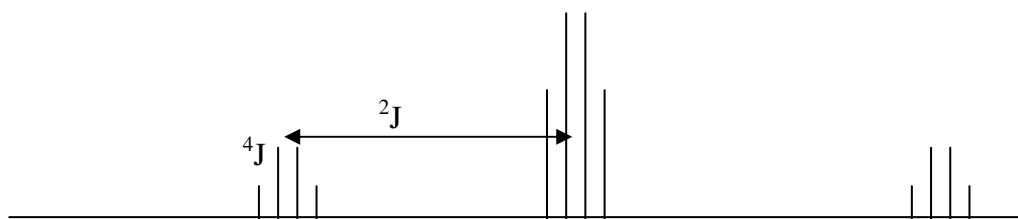
Exemples

a) Spectre de RMN¹H de $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{F}$:

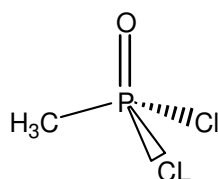


$${}^2J = 46,5 \text{ Hz} \quad ; \quad {}^4J = 4,1 \text{ Hz}$$

Le spectre du même composé en RMN¹⁹F :



b) Spectre de RMN¹H du composé phosphoré



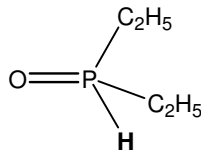


Le spectre du même composé en RMN³¹P

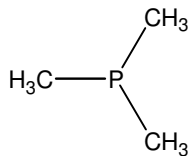
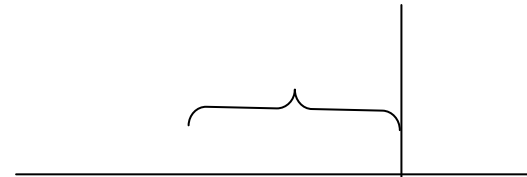


Le couplage hétéronucléaire des éléments peu abondants dans la nature (¹³C ; ²⁹Si) est très faible, il n'est observé qu'en tant que satellite.

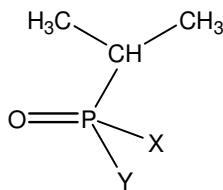
J_{13C-H}



$$J_{\text{H-P}} = 630 \text{ Hz}$$



$$J_{\text{H-P}} = 13,4 \text{ Hz}$$

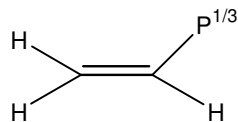


$$J_{\text{CH}_3\text{-P}} = 15\text{-}30 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{CH-P}} = 12\text{-}18 \text{ Hz}$$

VII) Valeurs de quelques constantes de couplage hétéronucléaires : $J_{\text{H-X}}$

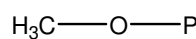
1) $J_{\text{H-P}}$



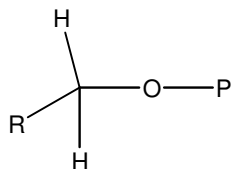
$$J_{\text{H-P cis}} = 13,6\text{-}19,6 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{H-P Trans}} = 30\text{-}40 \text{ Hz}$$

$$J_{\text{H-c-P}} = 11,7\text{-}22 \text{ Hz}$$

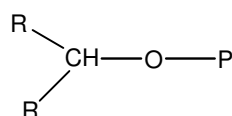


$$J_{\text{H-P}} = 11,4\text{-}13 \text{ Hz}$$



$$J_{\text{CH}_2\text{-P}} = 6,5\text{-}10 \text{ Hz}$$

16

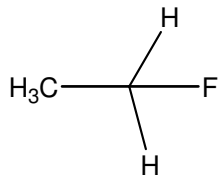


$$J_{\text{H-P}} = 5\text{-}6 \text{ Hz}$$

b) $J_{\text{H-F}}(\text{Hz})$

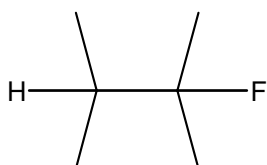
H-C-F

45-81Hz



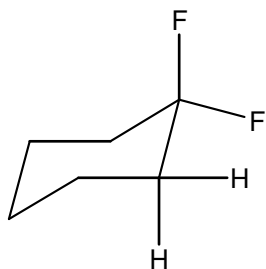
$J_{\text{CH}_2\text{-F}} = 46$

$J_{\text{CH}_3\text{-F}} = 25$



0-30Hz en générale

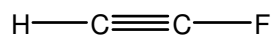
$J_{\text{gauche}} = 0-5$



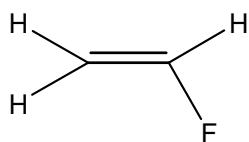
$J_{\text{Fa-Ha}} = 34$

$J_{\text{Fa-He}} = 11,5$

$J_{\text{Fe-He}}$ et $J_{\text{Fe-Ha}} < 8$



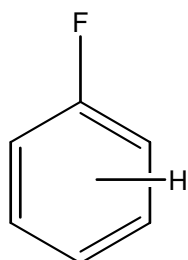
21



$J_{\text{H-F Gem}} = 85$

$J_{\text{H-F Cis}} = 20$

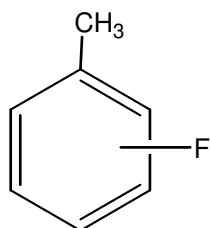
$J_{\text{H-F Trans}} = 52$



$J_o = 6,2-10,3$

$J_m = 3,7-8,3$

$J_p = 0-2,5$



$J_o = 0-2,5$

VIII) Noyaux de spin > 1/2

Dans ces conditions, les règles concernant la multiplicité et l'intensité des raies, s'écartent des règles énoncées plus haut; ainsi le voisinage d'un deutérium ($I = 1$) produit dans le spectre un éclatement de trois raies uniformes, car les orientations -1 et $+1$ ont la même probabilité de transition, d'où la même intensité.

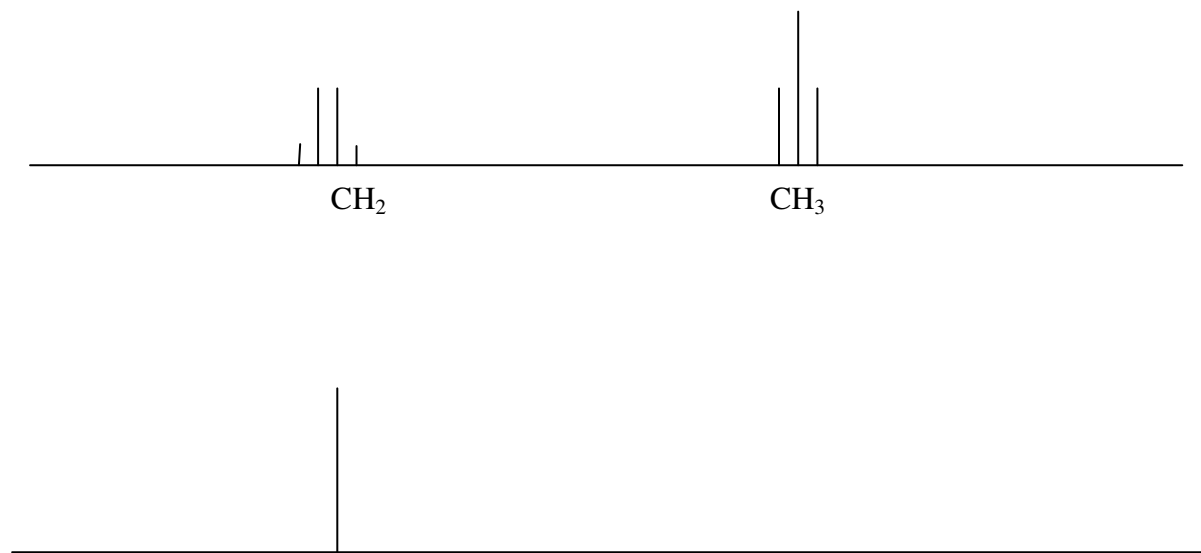
D'une manière générale la multiplicité au voisinage des noyaux de spin = I est:

$$2nI + 1$$

IX) découplage Spin-Spin

Comme le couplage spin-spin est étroitement lié aux interactions des moments nucléaires $\vec{\mu}$; on peut techniquement l'éliminer entre deux noyaux A et X. En effet si μ_X et μ_A sont orthogonaux, l'interaction $\mu_X \cdot \mu_A$ est nulle. Pour observer le noyau A, on irradie le noyau X de telle manière que μ_X soit colinéaire avec l'axe OX, μ_A restant parallèle avec OZ, cette technique est connue sous le nom de technique de **double résonance**

Exemple: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-X}$



Irradié avec ν de CH_3 selon l'axe OX

Conclusion:

Les règles concernant la multiplicité et l'intensité se limitent aux spectres de premier ordre où elles sont applicables, c'est à dire lorsque le rapport :

$$\frac{J_{ij}}{\nu_0 \delta_{ij}} < 0,1$$

Mais si les noyaux i et j sont très proches dans le spectre ce rapport devient plus grand et l'erreur d'appliquer ces règles également.

RELATION ENTRE LES DEPLACEMENTS CHIMIQUES LES CONSTANTES DE COUPLAGE ET LES STRUCTURES

I) Les causes du déplacement chimique de la résonance du proton.

Nous avons vu que la constante d'écran s'écrit sous la forme :

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma'$$

Nous avons alors dit que les deux premiers termes concernent le noyau et que, σ' est due à son environnement ; c'est à dire aux groupes voisins et au milieu. Car à cause des effets électroniques (inductifs et mésomères), des forces d'attraction de type Vander Walls et des effets dus aux interactions dipolaires, les groupes voisins et le milieu (solvant) perturbent la circulation des électrons et créent ainsi des champs induits dont les actions peuvent s'ajouter ou s'opposer à celui de B_0 et par conséquent on aura respectivement déblindage(déplacements vers les champs faibles) ou blindage(déplacements vers les champs forts).

Nous allons essayer dans ce qui suit, de comprendre tous ces effets en les décomposant en effets : électriques σ_{elect} , magnétiques σ_{mag} , de Van der Walls σ_{Wal} et du milieu σ_{mil} .

La constante d'écran σ' tient compte de l'ensemble de ces effets et par conséquent elle est égale à :

$$\sigma' = \sigma_{\text{elect}} + \sigma_{\text{mag}} + \sigma_{\text{Wal}} + \sigma_{\text{mil}}$$

1) Effet électrique : Influence de la densité électrique au niveau de l'atome de carbone voisin.

a) Effet inductif

En général les éléments électronégatifs ne sont pas directement liés aux atomes d'hydrogène, mais leurs effets se transmettent le long du squelette carboné de la molécule, modifiant ainsi la densité de charge du carbone voisin. Ce phénomène, appelé aussi l'effet inductif est déterminant dans le déplacement chimique. Ainsi par exemple dans les molécules de type $\text{CH}_3\text{-X}$, plus l'électronégativité de X est importante plus la densité de charge au niveau de l'atome de carbone est faible plus le déplacement chimique du proton est important (déblindé) .voir tableau suivant

$\text{CH}_3\text{-X}$	$\text{CH}_3\text{-F}$	$\text{CH}_3\text{-Cl}$	$\text{CH}_3\text{-Br}$	$\text{CH}_3\text{-I}$	$\text{CH}_3\text{-H}$
δCH_3	4,13	2,84	2,45	1,98	0,13
E(Pauling)	4	3	2,8	2,5	2,1

Inversement, si l'atome de carbone voisin est lié à un élément électropositif M . On constate que plus M est électropositif, plus le déplacement chimique est faible. Ce résultat est confirmé dans le tableau suivant :

Le blindage croît avec le caractère ionique de la liaison C-X dans l'ordre suivant :

$\text{CH}_3\text{-M}$	Hg	Sn	Cd	Zn	Al	Mg	Li
%Caractère ionique	9	12	15	18	22	35	43

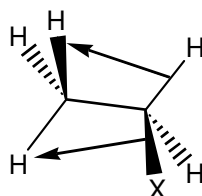
On a établi l'échelle suivante pour les éléments liés au méthyle suivants :

						Hg	Cd	Zn		Mg	
						C	Pb	Ga	Sn	Si	
				N		Bi	P	As	Sb		
F	Cl	Br	I								
4		3		2		1		0		-1	
-2											

Résonance des principaux dérivés métalliques

Cependant lorsque la chaîne est longue, la propagation de l'effet de l'électronégativité ou de l'électropositivité peut être opposée à d'autres effets comme l'anisotropie par exemple, qui est due à la liaison C-X elle même, et aux autres liaisons C-H que nous verrons ultérieurement.

Exemple : CH₃-CH₂-X

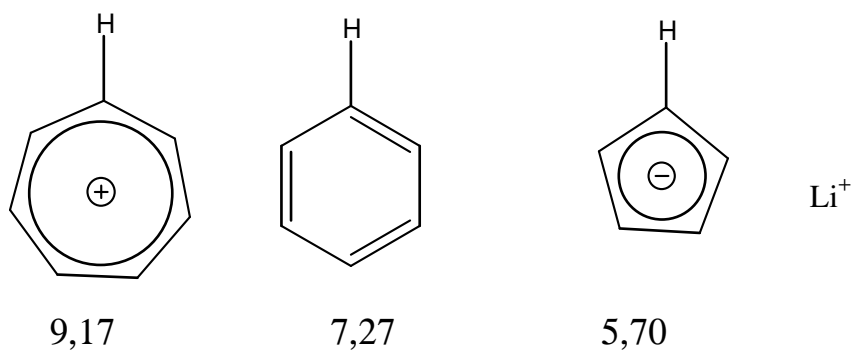


CH ₃ -CH ₂ -X	F	Cl	Br	I
δCH₃	1,1	1,2	1,3	1,5

b- Effets mésomères.

Systèmes Π conjugués

Pour les liaisons insaturées lorsque l'orbital Pz porte une charge partielle positive ou négative, il y a respectivement déblindage et blindage exemple :



Le carbone voisin au noyau ¹H porte dans le cas de l'ion tropylium

1/7 de + |e| alors que dans le cas de l'ion cyclopentadiényle il porte 1/5 de e, on observe respectivement les déplacements relatifs par rapport au benzène de :

Δδ = - 1,90 ppm et Δδ = + 1,57 ppm

$$\Delta\delta = \delta_{C_6H_6} - \delta_{composé}$$

Ces constatations aboutissent à l'équation empirique suivante :

$$\Delta\delta = 10,7 + \Delta\rho$$

$\Delta\delta$ étant la variation de blindage et $\Delta\rho$ la variation de la densité de charge par rapport au benzène.

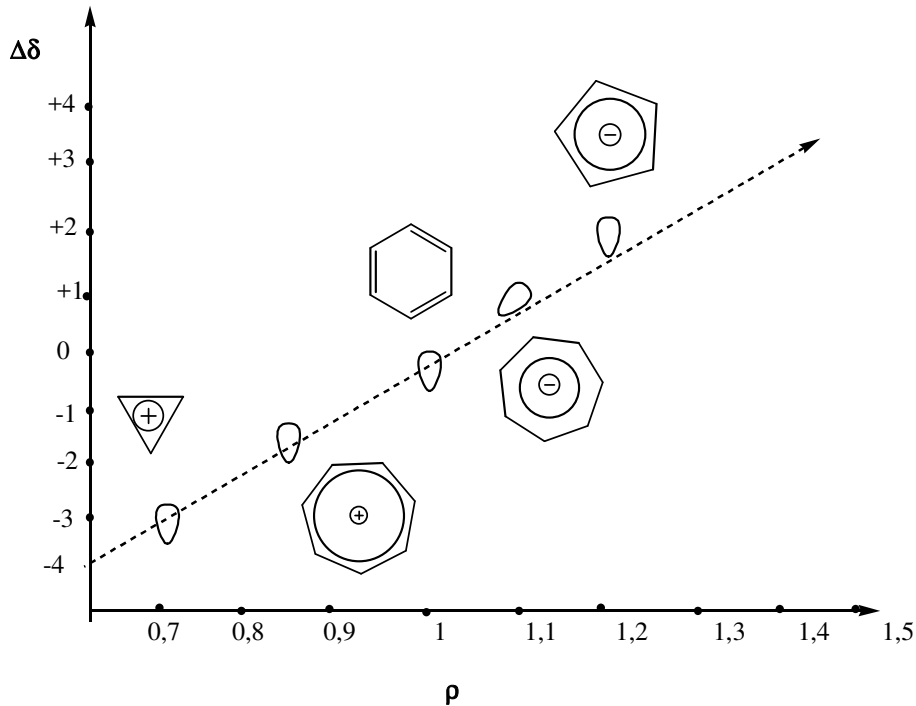
Le blindage ou le déblindage peuvent être expliqués par l'effet du champ électrique dû à la charge portée par l'atome de carbone voisin, qui modifie le nuage électronique de la liaison :



Blindage

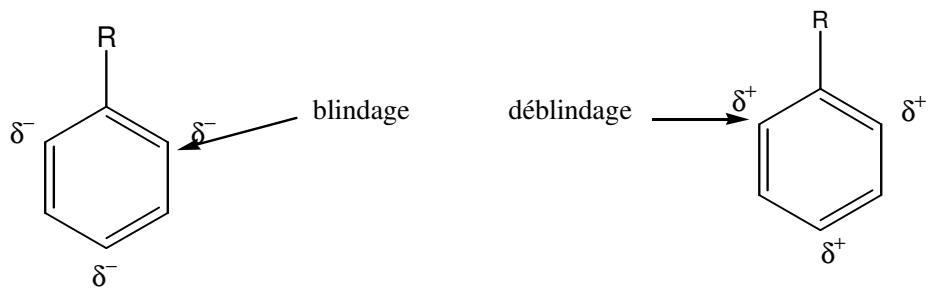
Déblindage

Une étude systématique des systèmes aromatiques monosubstitués a montré que la fonction : $\Delta\delta = f(\Delta\rho)$ est linéaire :



. Ce phénomène de blindage et de déblindage dû à la densité de charge de l'atome du carbone voisin, se rencontre également dans les benzènes substitués ainsi :

les densités de charge des sommets ortho et para des substituants donneurs d'électrons sont supérieures à celle du benzène et par conséquent ces sites sont plus blindés, en revanche les positions ortho et para des groupements attracteurs sont plus faibles en densité de charge que le benzène, ils seront déblindés

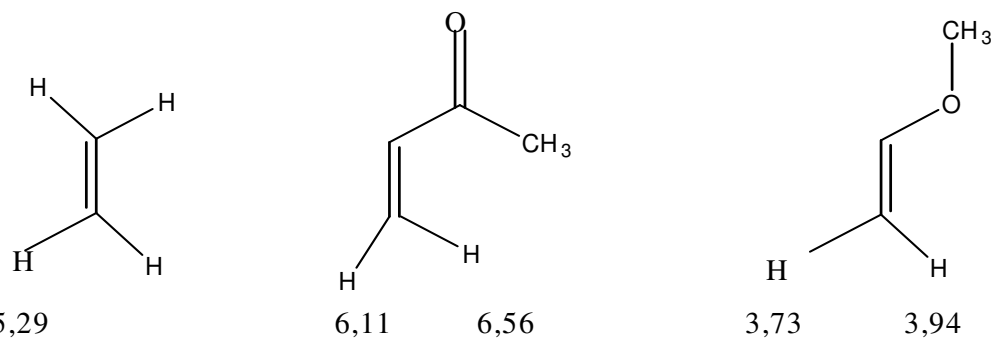
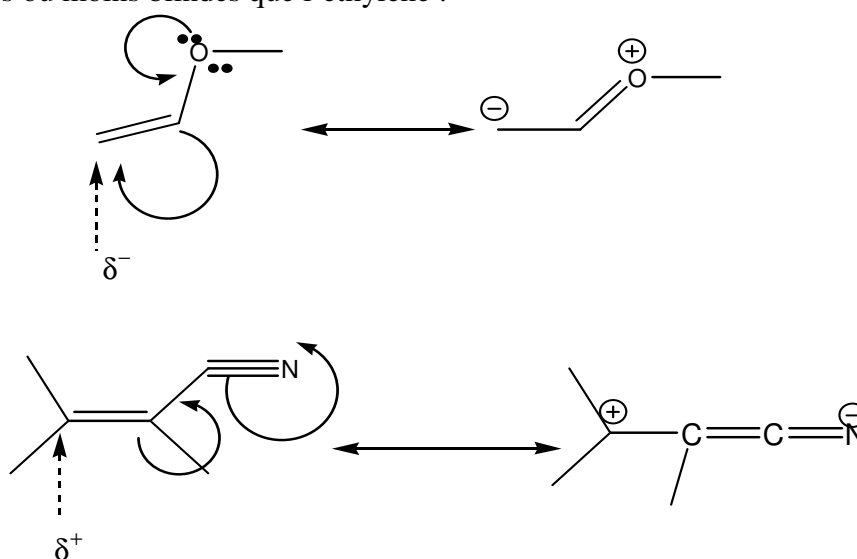


R= groupements donneurs
X ; O-R; -NR-; Alkyle...

R= groupemnts attracteurs
NO₂; -COR; -CO₂R; -CN...

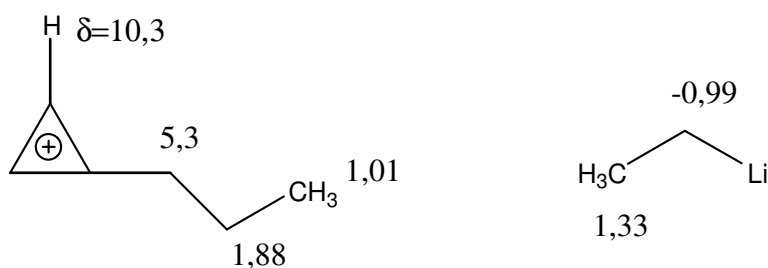
Cas des oléfines.

Certaines oléfines monosubstituées par des groupements électrodonneurs ou électroattracteurs, mettent en jeu dans leurs formes limites des sites plus ou moins chargés que d'autres et par conséquent plus ou moins blindés que l'éthylène :



Cas des composés saturés

Les protons sont fortement déblindés dans les carbocations, et blindés dans les carbanions, mais l'effet diminue rapidement dès que l'on passe aux carbones voisins :



2) Effets magnétiques.

L'application du champ magnétique B_0 induit des moments magnétiques à l'intérieur des noyaux des groupes voisins, ces moments créent à leur tour des champs magnétiques dont les effets peuvent s'ajouter ou s'opposer à l'action de B_0 , ce qui influence le déplacement chimique.

Liaisons simples

Examinons le cas d'une molécule diatomique A-B ; soit μ_A le moment magnétique induit par l'induction B_0 en A, la contribution de μ_A au blindage de B est donné par la formule :

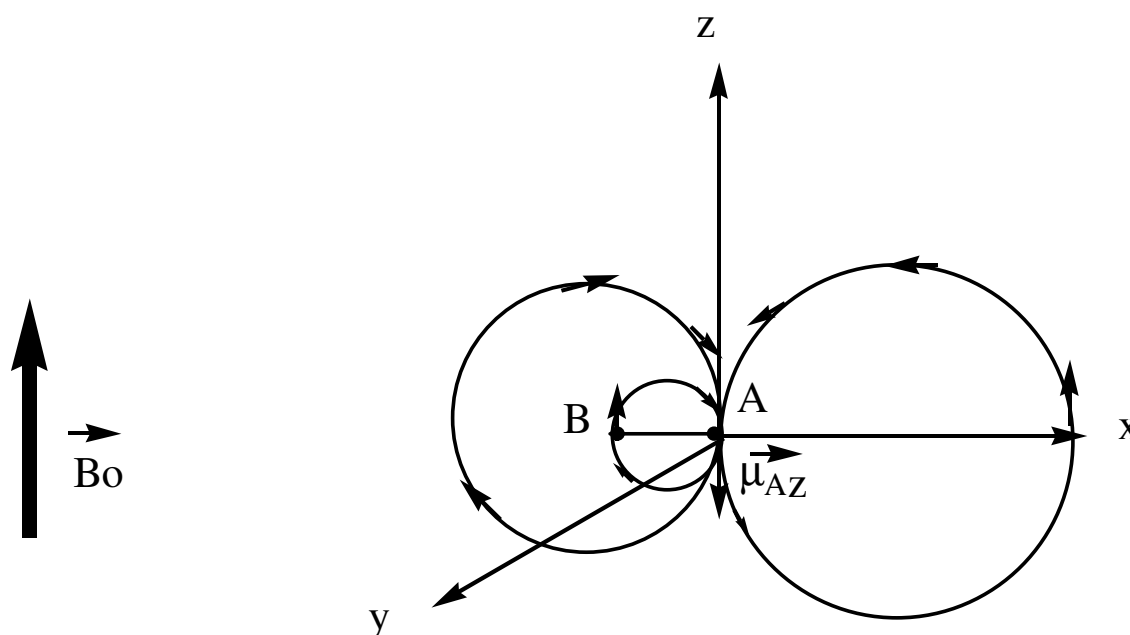
$$\Delta\sigma = 1/12\pi \sum_{i=x,y,z} \chi_A^i (1-3\cos\theta_i)/R^3$$

χ est la susceptibilité magnétique.

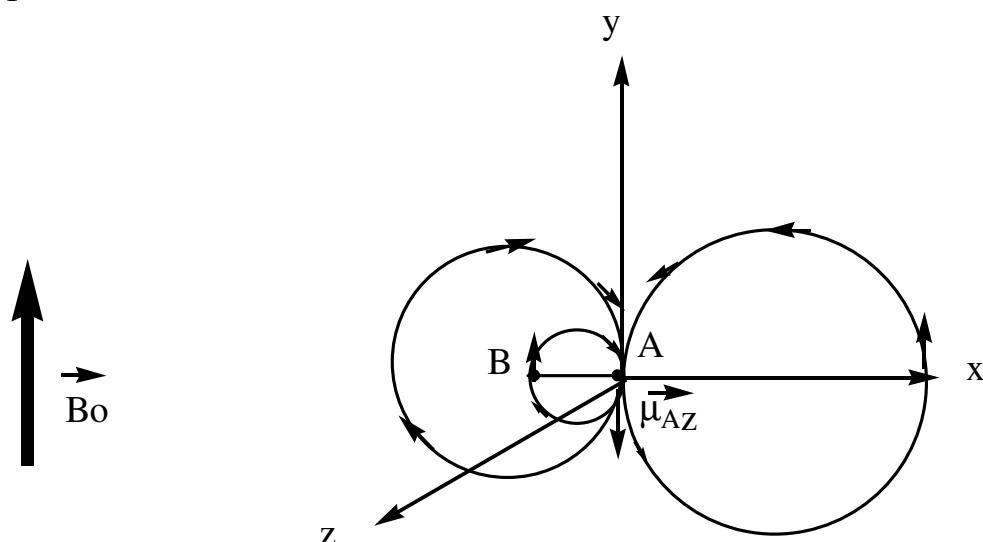
θ_i est l'angle que fait μ avec l'axe de la liaison A-B ; R est la distance entre A et B

On peut mettre en évidence l'effet produit par A sur B, en utilisant les lignes de champs de μ_A pendant les orientations principales de la liaison A-B :

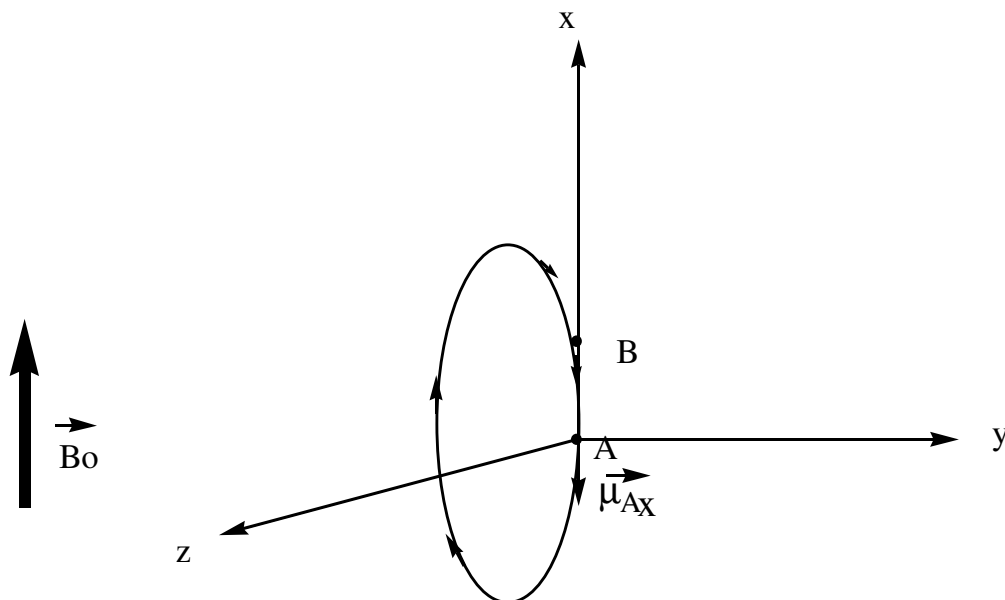
a- $B_0 \parallel OZ$



b- Bo//OY



c-Bo//OX



Les actions de B_0 et de μ_A s'ajoutent dans a et b, il y a donc déblindage du noyau B alors qu'en c, ils s'opposent il y a blindage de B.

En conclusion :

Si dans la phase considérée règne le chaos, c'est à dire il y a des mouvements de translations et de rotation rapides, $\Delta\sigma = 0$ car les différentes composantes de χ sont nulles ($\chi_x = \chi_y = \chi_z = 0$).

Le groupe A est dit **magnétiquement isotrope**, dans le cas contraire, les composantes de χ ne sont pas nulles, A possède une **anisotropie magnétique** $\Delta\chi$ qui selon son orientation, peut provoquer un blindage ou un déblindage, c'est à dire un déplacement chimique.

Ce qui est important, est que pour toutes les molécules, les liaisons chimiques sont anisotropes du point de vue magnétique. La circulation des électrons d'un groupe induite par l'induction B_0 , provoque des déplacements chimiques des groupes voisins.

Ces contributions $\Delta\sigma$ aux déplacements chimiques sont données par l'équation de McConnell :

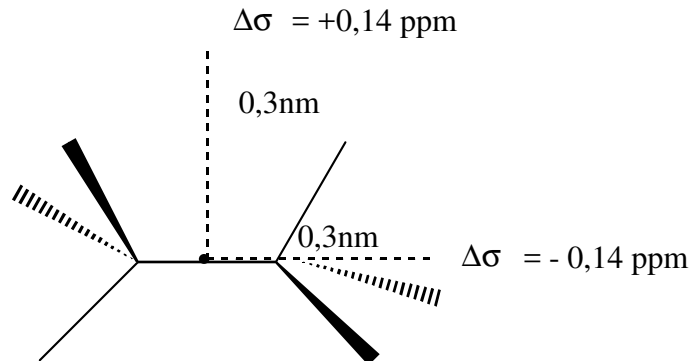
Connel :

$$\Delta\sigma = \Delta\chi(1 - 3\cos^2\theta) / 12\pi R^3$$

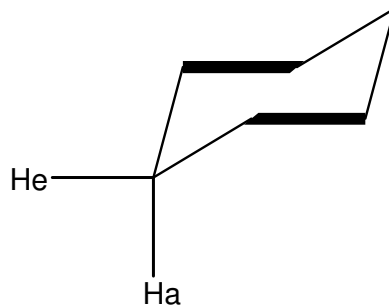
Si on connaît $\Delta\chi$ et son signe on peut donc connaître $\Delta\sigma$. Par exemple : Dans le cas d'une liaison

C-C ; $\Delta\chi_{c-c} = 140 \cdot 10^{-36} \text{ m}^3/\text{mole}$.

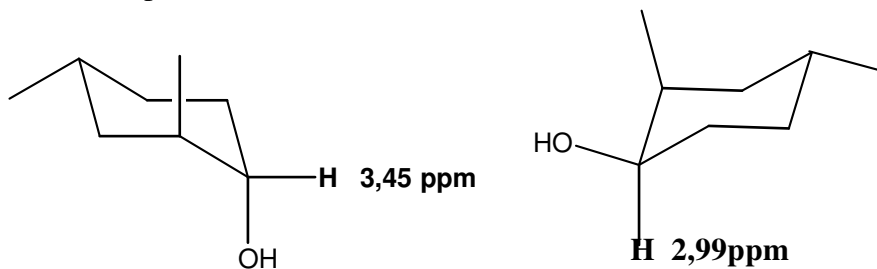
Si la distance est de 0,3nm, les déplacements induits par la liaison C-C sont :



Dans le spectre de RMN¹H du cyclohexane, pris à basse température (conformation figée) on trouve bien que Ha est plus blindé que He, cette différence de résonance est une aide précieuse dans les déterminations de structures cyclohexaniques ou apparentées, lorsque l'équilibre conformationnel est lent ou empêché.



Par exemple on trouve pour les deux isomères :

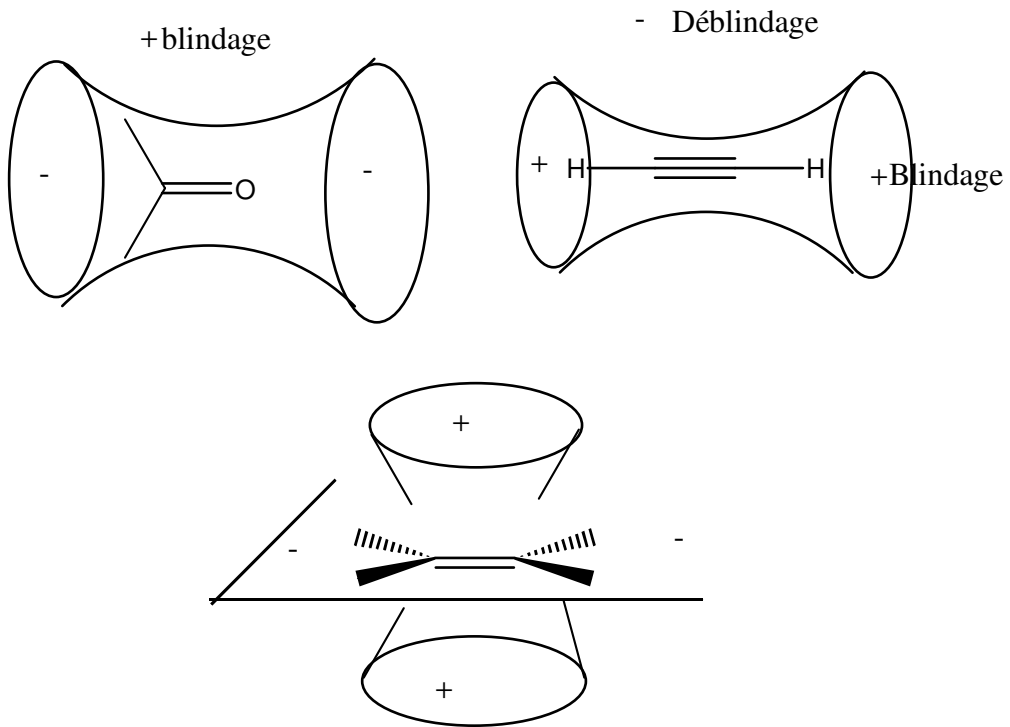


- **Liaisons multiples**

Comme les simples liaisons, les liaisons multiples ; doubles ou triples sont anisotropes, elles ont des influences notables sur les déplacements chimiques des groupes voisins.

Graphiquement leurs anisotropies est schématisées par des cônes dits d'anisotropie. (voir schémas)

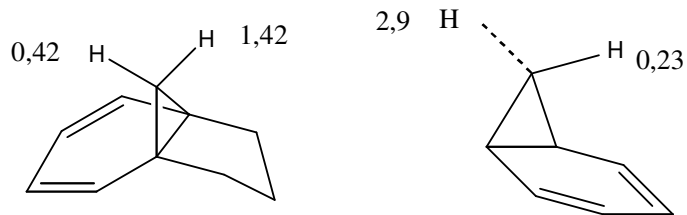
Ces données sont valables avec une bonne approximation, comme le montre l'expérience :



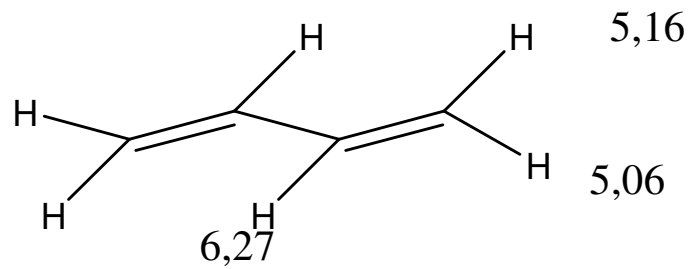
:

Doubles liaisons

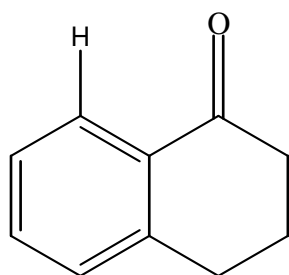
Blindage hors du plan de la double liaison



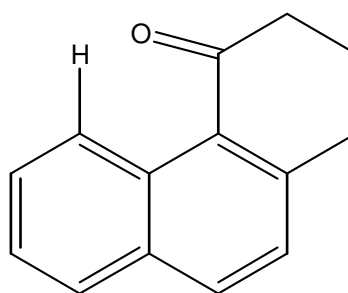
Déblindage dans le plan de la double liaison :



Cétones



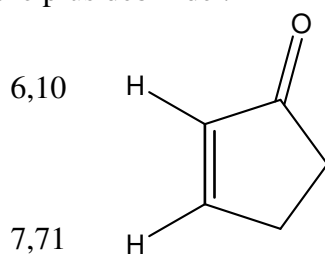
$$\Delta\delta = -0,7 \text{ ppm}$$



$$\Delta\delta = -1,8 \text{ ppm}$$

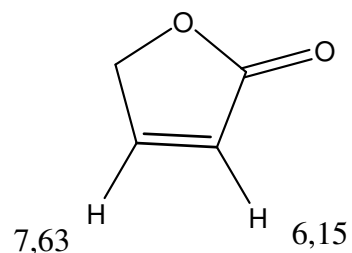
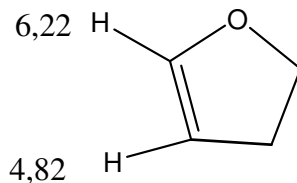
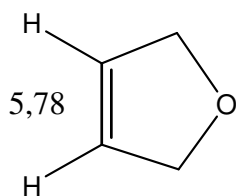
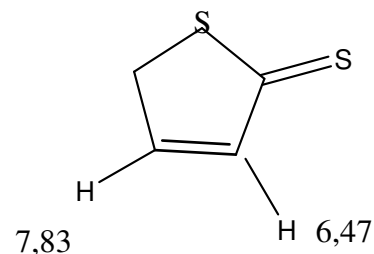
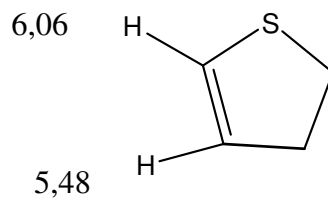
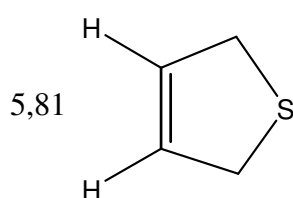
$$\Delta\delta = \delta_{\text{C}_6\text{H}_6} - \delta_{\text{Composé}}$$

Le déblindage ici est dû aussi, en grande partie à la mésomérie. Car dans les cétones et les aldéhydes $\alpha\beta$ éthyléniques c'est l'effet mésomère qui importe le plus. Comme nous l'avons déjà vu c'est le proton en β qui est le plus déblindé :

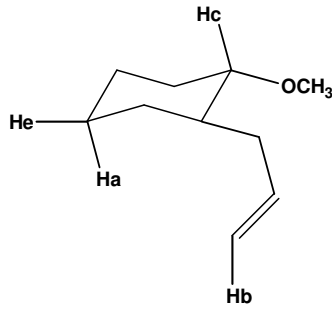


Exercices :

- b) Expliquer au moyen des effets exposés les déplacements chimiques des protons oléfiniques dans les composés suivants :

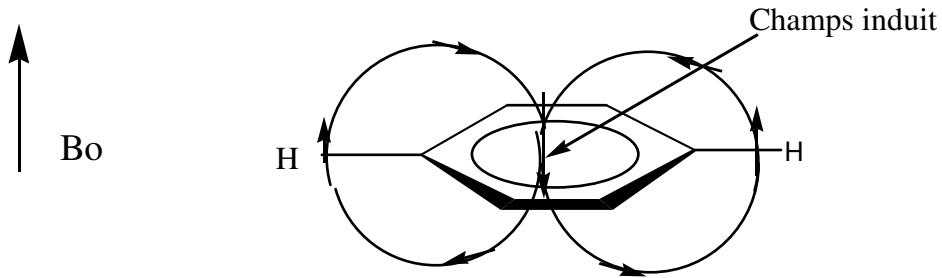


b) Classer par ordre de déblindage croissant les protons en caractères gras du composé suivant. Justifier vos réponses.



3) l'effet des courants de cycle - Cas des systèmes conjugués.

La résonance dans le benzène est caractérisée par un fort déblindage par rapport aux oléfines. Ce déblindage est dû à la circulation des électrons conjugués sous l'action de l'induction appliquée B_0 qui créent un champ induit dont l'effet s'ajoute dans le plan du noyau et s'y oppose hors de celui-ci. On aura donc blindage des protons hors du plan et déblindage de ceux qui se trouvent dans le plan.



L'effet des courants de cycle ; dit aussi effet d'écran dépend de B_0 et de la distance, il est donné par la formule :

$$\Delta\delta = - \frac{e^2 r^2}{2 m_e} \times \frac{\mu_0}{R^3 \cdot 4\pi}$$

r = rayon du cycle

R = distance du centre au proton

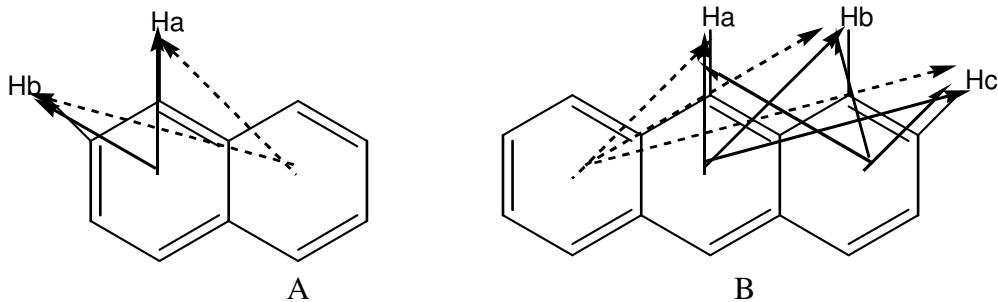
m_e = masse de l'électron

μ_0 = permittivité électrique

$\Delta\delta = \delta_{\text{oléfine}} - \delta_{\text{aromatique}}$ correspondant au même nombre d'électrons π

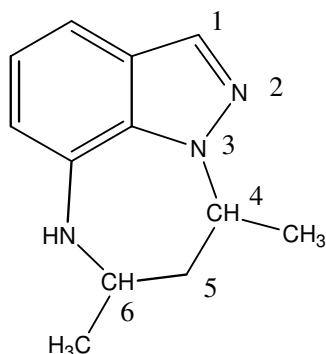
*Exercices :

a-Classer les protons en gras par ordre de blindage croissant, dans les composés suivants.



En comparant les distances relatives des protons aux centres des noyaux, il s'ensuit que : $H_a < H_b$ dans A et $H_a < H_b < H_c$ dans B.

b- lors d'une réaction de synthèse, des auteurs ont isolé deux diastéréoisomères **a** et **b** de formule semi-développée :



les paramètres spectraux (J et δ) des positions 6 sont presque identiques pour les deux composés, par contre ils ont constaté que H_4 de **a** est plus blindé que celui de **b** alors que le méthyle de cette même position de **a** est plus déblindé que celui de **b**.

b-1) expliquer ce résultat.

b-2) Sachant que H_4 et H_6 de **a** présentent les constantes respectives $^3J_{H_4H_5} = 9,8$ Hz et $^3J_{H_5H_6} = 9,78$ Hz, quelles sont les structures de **a** et **b**.

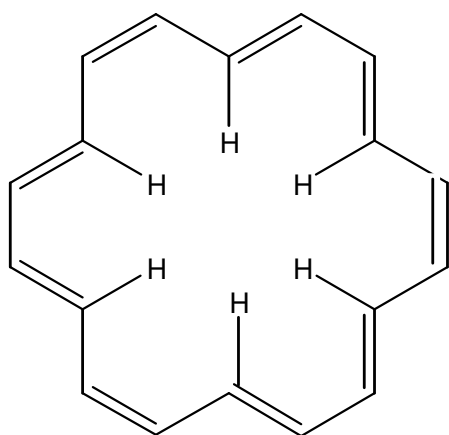
Ce que nous venons de voir pour le benzène est général pour tous les annulènes ayant $(4n + 2)$ e π (noyaux aromatiques). Mais les effets s'inversent lorsque l'annulène ne comporte que $(4n)$ e π .

Annulènes = cycle avec des liaisons π alternées, avec un nombre de liaisons $\pi \geq 3$

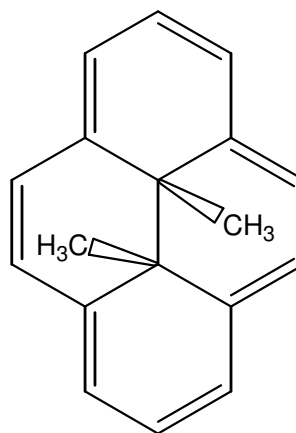
Ces résultats sont confirmés aussi bien en pratique que par la théorie de la mécanique quantique ; on montre qu'il y a déblindage dans le plan des protons périphériques et blindage des protons de l'intérieur du cycle de l'annulène aromatique.

Exemples :

Annulène aromatiques :

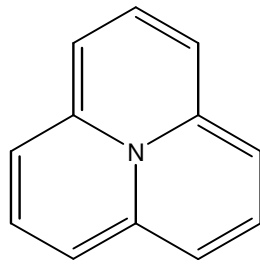


δH périphériques 9,28 ppm
 δH internes -4,25 ppm

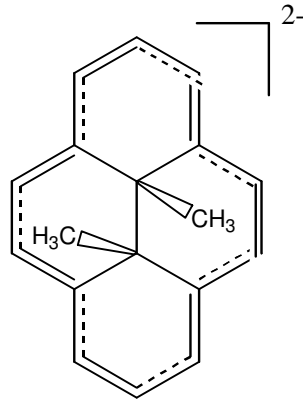


δH périphériques : 7,25- 6,25 ppm
 $\delta H(CH_3)$: -4,25 ppm

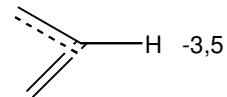
Annulènes non aromatiques :



$$\delta = 2,07 - 3,65 \text{ ppm}$$

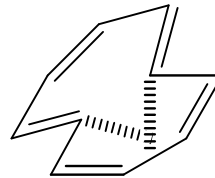
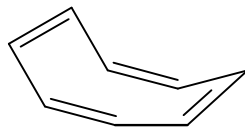


$$\delta_{\text{CH}_3} = 22 \text{ ppm}$$



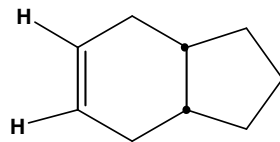
Le doublet de N n'est pas conjugué

Remarque : Les systèmes π conjugués cycliques non plan ne présentent pas de courant de cycle, car les électrons ne sont pas délocalisés. Leurs déplacements chimiques ne diffèrent pas beaucoup de celles des oléfines.

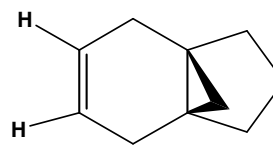


4) Anisotropie du cycle propanique.

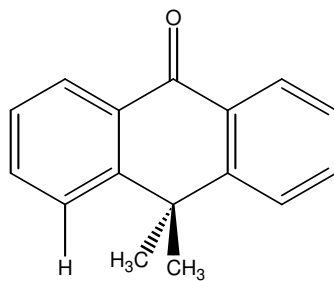
Le cycle cyclopropanique présente également l'effet de courants de cycle, avec un blindage des liaisons C-H à cause de leur situation hors du plan :



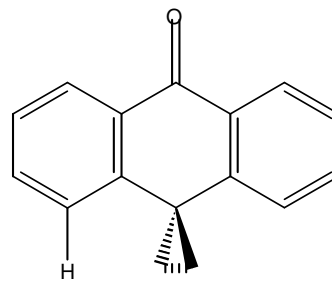
$$\delta_{\text{H}} = 5,58$$



$$\delta_{\text{H}} = 5,43$$



$$\delta_{\text{H}} = 7,42$$

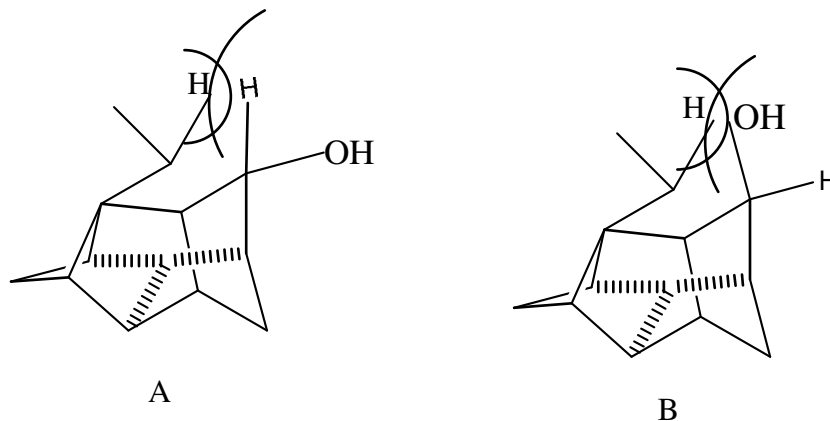


$$\delta_{\text{H}} = 6,91$$

On a un blindage hors du plan comme pour le benzène.

5) Effet Vander walls.

Cet effet est dû à une forte interaction stérique, entre le proton et un groupe voisin. Cette interaction se traduit par la déformation du nuage électronique au niveau du proton, on observe alors un léger déblindage de celui-ci.

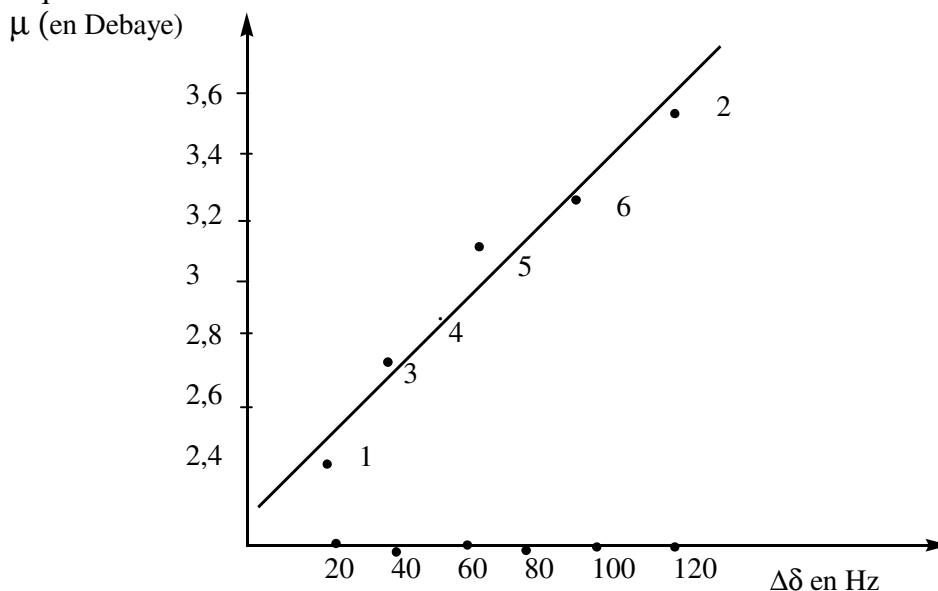


H est plus déblindé dans B que dans A

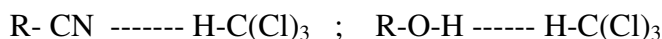
6) Influence de la liaison hydrogène sur le déplacement chimique.

La résonance des protons interchangeables dépend fortement du milieu et de la température c'est pourquoi on ne peut leur attribuer un domaine discret sur l'échelle des déplacements chimiques. La formation des liaisons hydrogène conduit généralement à de forts déplacements vers les champs faibles. Il semble que plus la liaison est polaire plus l'association intermoléculaire est importante et plus il y a déblindage.

La figure suivante, représente l'effet de divers moments accepteurs sur le proton Chloroformique.



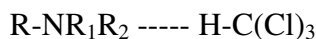
- 1 Chloroparaphine
- 2 Nitriles
- 3 Ethers
- 4 Alcools



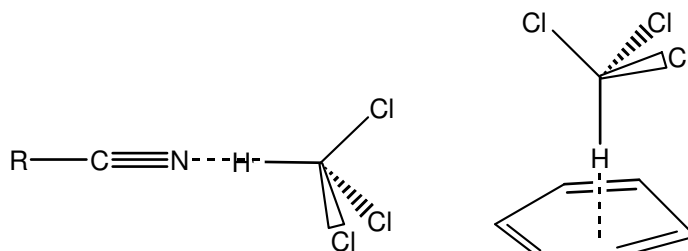
5 Cétones

6 Amines

Remarques

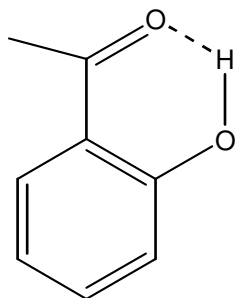


- Pour les nitriles et les composées aromatiques, on doit tenir compte également de l'anisotropie qui produit un blindage respectivement dans l'axe et hors du plan.



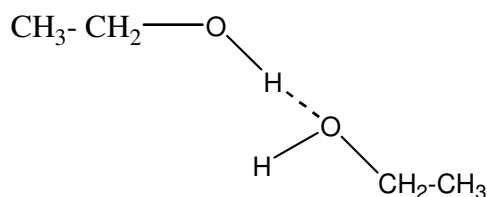
mais ici c'est la polarité qui l'emporte.

- La RMN¹H comme la spectroscopie IR peut faire la distinction entre le déplacement chimique du N-H ou O-H associées intra et inter moléculaires, car les déplacements des N-H et O-H intra moléculaires ne sont pas altérés par la concentration.



$$\delta_{OH}(\text{pur}) = 11 \text{ ppm}$$

$$\delta_{OH}(5\% \text{ CCl}_4) = 11 \text{ ppm}$$



$$5 \text{ ppm}$$

$$2,5 \text{ ppm}$$

7) Déplacements chimiques des protons dans les complexes métalliques

Nous avons vu que les carbones directement liés aux métaux sont fortement blindés. Cet effet de blindage est également constaté dans les complexes de métaux carbonyles avec les composés oléfiniques et aromatiques. Il pourra être dû au métal lui-même (cas des lanthanides) mais aussi à l'anisotropie du groupe métal-carbonyle.

Voir le chapitre sur les Lanthanides shifts reagents (LSR)

8) Influence du solvant

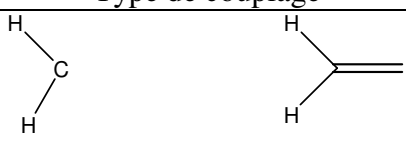
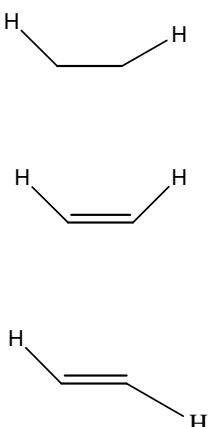
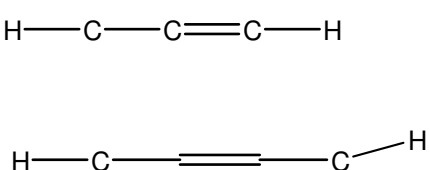
Tout ce que nous venons de voir à propos des interactions dipôle-dipôle et anisotropie influe sur le déplacement chimique. Ainsi le déplacement chimique d'un composé dans le benzène se situe vers les champs forts par rapport aux solvants aliphatiques saturés ou aux champs faibles s'il y a possibilité d'associations de type dipôle-dipôle. En général, l'effet du solvant n'excède pas 1 ppm, mais il serait judicieux d'utiliser des solvants inertes, si la solubilité le permet, comme le CCl₄ ou le cyclohexane deutérié

II) Couplage spin- spin et structure

Le couplage spin-spin dépend du nombre de liaisons qui séparent les protons. On distingue des couplages géminaux, vicinaux et lointains (à longues distances) selon que l'interaction est à deux, trois ou plusieurs liaisons.

Ces couplages sont symbolisés par nJ , n étant le nombre de liaisons qui séparent les noyaux considérés.

Ils sont classés dans le tableau suivant :

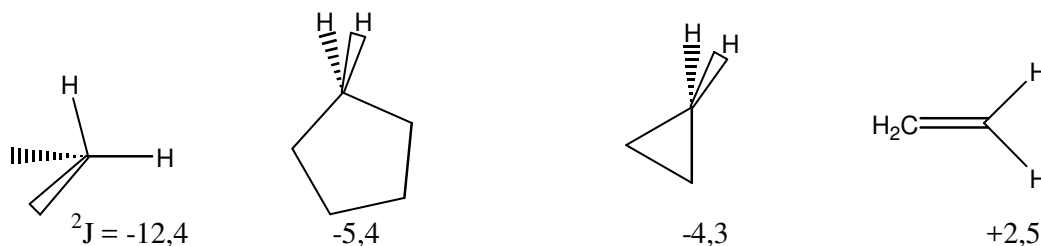
Type de couplage	Description	n	symbole
	Géminal	2	2J
	Vicinal	3	${}^3J_{cis}$ ${}^3J_{trans}$
	Allylique Homo allylique	4 5	4J 5J

1) La constante de couplage géminale 2J

Sa valeur oscille de -23 à +42Hz, elle a la valeur absolue la plus importante. Elle dépend de plusieurs facteurs :

a) Influence de l'hybridation.

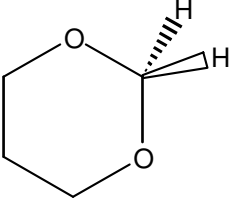
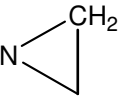
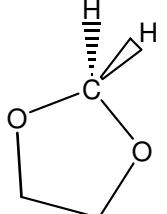
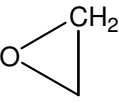
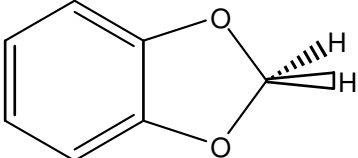
Plus le caractère s augmente plus la valeur algébrique de la constante augmente. comme le montre les données suivantes :



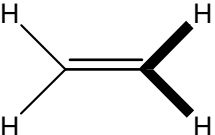
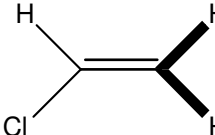
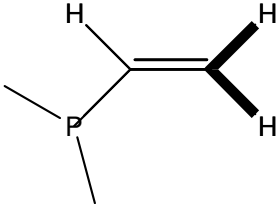
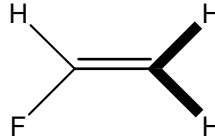
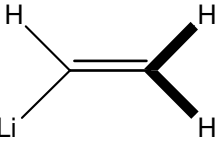
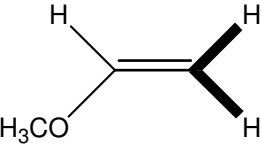
b) Influence des substituants.

Pour comprendre l'effet des substituants sur 2J , nous examinons les données de la littérature lorsque la substitution est en α , en β et enfin lorsqu'elle est constituée par des liaisons π .

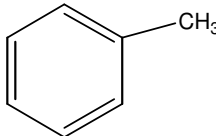
* Substituant en α .

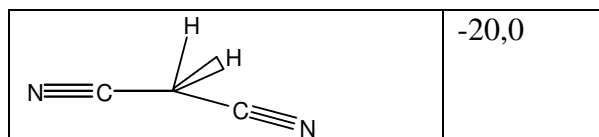
Composés	2J	Composés	2J	Composés	2J
CH ₄	-12,4		-6		+2
CH ₃ -Cl	-10,8		0		+5,5
CH ₂ Cl ₂	-7,5		+1,5	CH ₂ =O	42,2

* Substituants en β

Composés	2J	Composés	2J
	2,5		-1,4
	2		-3,2
	7,1		-2

• Voisinage de liaisons π

Composés	2J
	-14,5
H ₃ C—C≡N	-17,0



Discussion

On constate que la substitution en α par un groupement électro-négatif produit un changement positif du couplage, la valeur absolue de 2J diminue, et que l'influence de l'oxygène détermine à elle seule un accroissement positif de 2J (cas des diéthers). D'autre part, il semble que l'orientation des paires libres contribue pour beaucoup dans la valeur de 2J , ce qui peut expliquer la valeur particulièrement élevée de 2J du formaldéhyde.

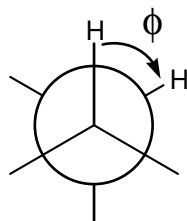
Contrairement à la substitution en α , la substitution en β par un groupe électro-négatif produit une transformation négative de 2J , alors que la substitution par un reste électro-positif produit une transformation positive (vinyl-litium).

La présence de liaisons π voisines provoque une transformation négative de 2J . Sa valeur absolue augmente.

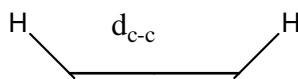
2) La constante de couplage vicinale 3J

Les différents travaux de la littérature montrent tous que le signe de 3J est positif et que sa valeur dépend essentiellement de quatre facteurs :

a) L'angle dièdre ϕ entre les liaisons



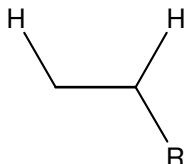
b) Les longueurs de liaisons d_{c-c}



c) Les angles de valence θ et θ'



d) L'électro-négativité du groupement R



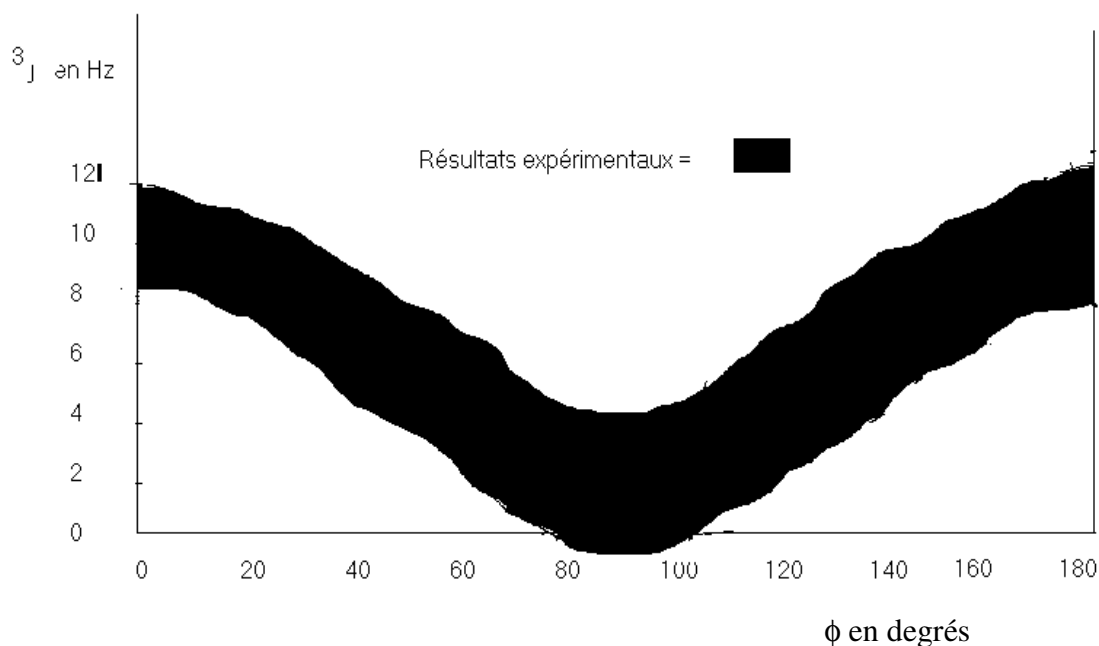
a) Corrélation entre 3J et ϕ

La corrélation est donnée par la relation empirique suivante :

$$^3J = A + B \cos\phi + C \cos 2\phi$$

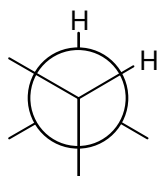
Avec $A = 4,22$; $B = -0,5$; $C = 4,5$

Cette équation est représentée par la courbe de Karplus - Conroy :

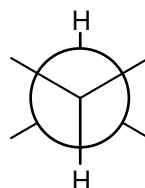


Un grand nombre de règles s'explique par cette courbe :

- Dans les oléfines, J_{trans} est supérieur à J_{cis} . Ce résultat permet de distinguer l'isomère cis de l'isomère trans, il suffit de connaître les constantes de couplage.
- Dans les éthanes disubstitués, J_{trans} est supérieure J_{gauche} .



J_{gauche}

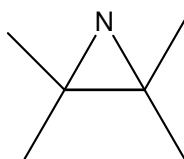


J_{trans}

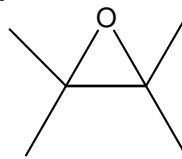
- Dans la familles des composés cyclohexanique et leurs homologues à trois, quatre, cinq ou sept chaînons ; $J_{\text{aa}} > J_{\text{ae}} \approx J_{\text{ee}}$.

Un autre critère sûr dont-il faut en tenir compte lors de l'analyse conformationnelle, et qui s'ajoute au blindage des protons axiaux par rapport aux protons équatoriaux.

Ces résultats peuvent être étendus aussi aux éthers oxydes et aux aziridines.



Aziridines



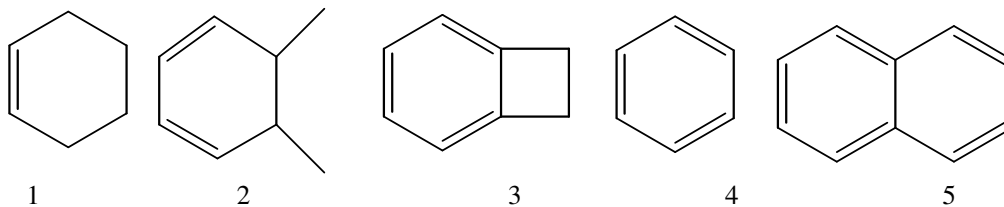
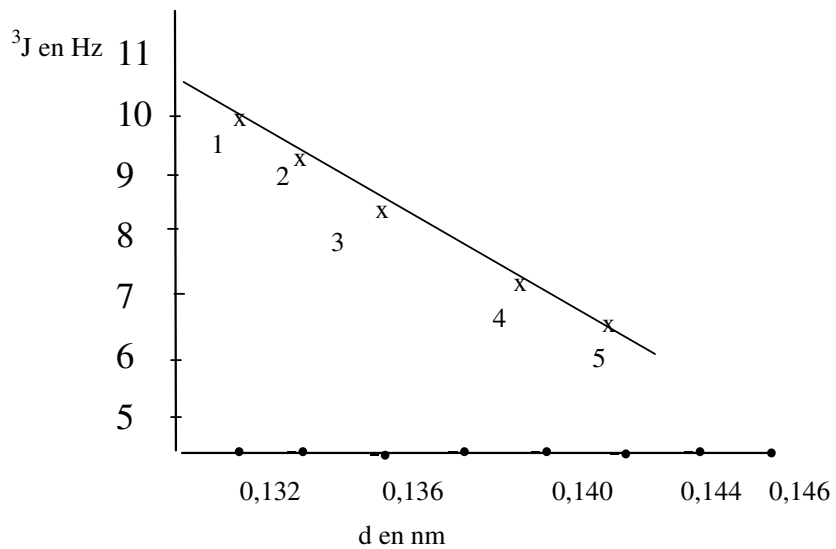
Ethers oxydes à trois chaînons

b) Influence de la longueur de la liaison : $d_{\text{c-c}}$

Les expériences ont permis d'établir la relation empirique :

$${}^3J = - 351 d + 56,65 \text{ Hz}$$

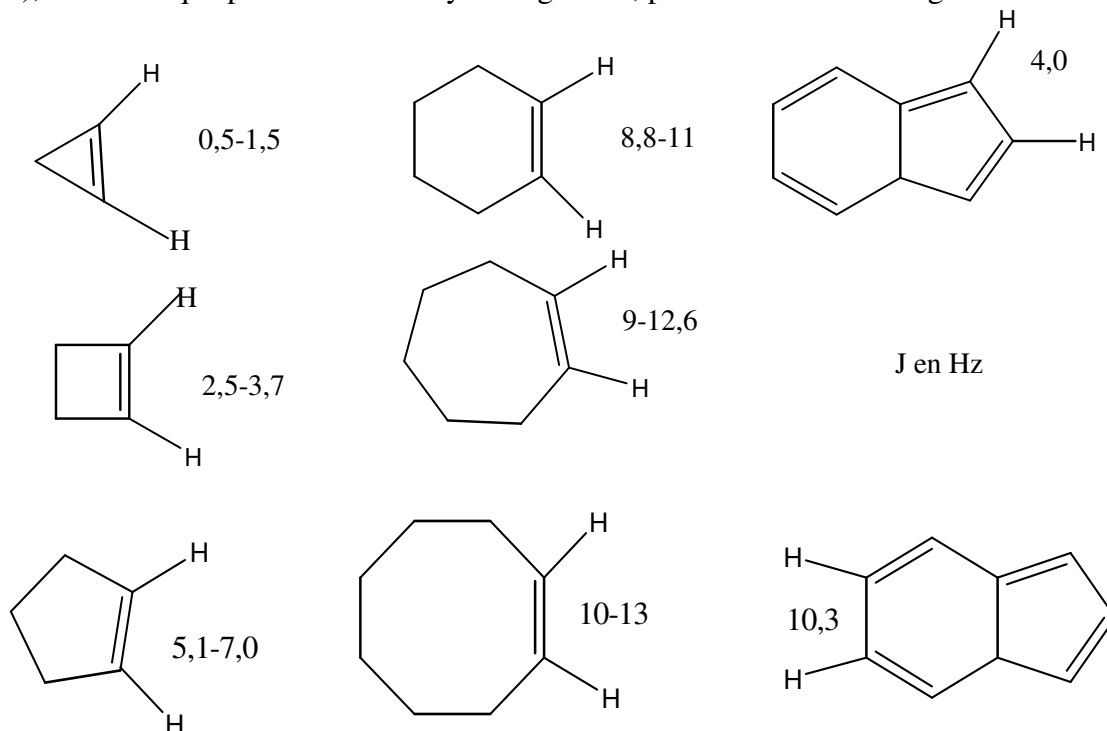
L'étude des composés cycliques en absence de l'influence des substituants et de ϕ , montre que sa valeur est sensible aux minimales variations de d comme le montre le graphe suivant :



Plus d augmente plus 3J diminue.

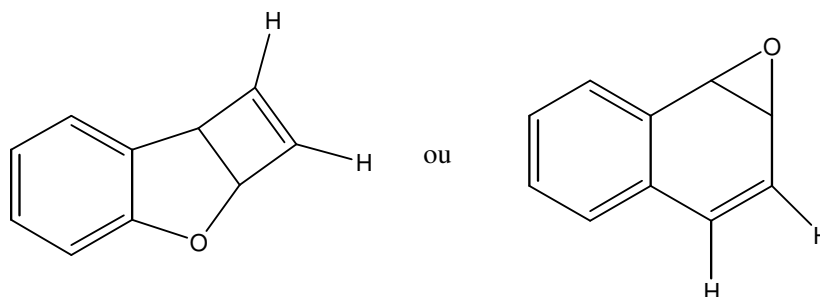
c) L'influence de θ ou de θ'

L'influence de θ ou de θ' apparaît nettement lorsqu'on étudie les oléfines cycliques, car dans ces conditions, θ varie avec la taille du cycle. D'après les résultats de la littérature (voir ci-après), il semble que plus la taille du cycle augmente, plus la valeur de 3J augmente aussi.



Exercice d'application

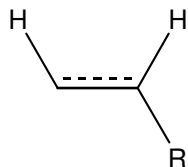
Un composé inconnu a l'une des deux structures isomères :



La constante de couplage $J_{cis} = 2,8\text{Hz}$, quelle est la bonne structure ?

d) Influence des substituants.

Si R est attracteur par effet inductif, on observe une diminution de 3J aussi bien pour les alcènes que pour les éthanes.



Les relations empiriques, dans les deux cas sont les suivantes :

Ethanes :

$$^3J = 9,41 - 0,8 \Delta E$$

- Alcènes:

$$^3J_{Trans} = 19 - 3,3 \Delta E$$

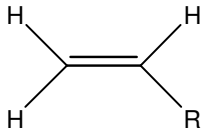
$$^3J_{Cis} = 11,7 - 4,7 \Delta E$$

$$\Delta E = E_X - E_H ;$$

E_X = Electronégativité de R selon Pauling

E_H // H //

Les résultats expérimentaux, sont en accord avec cet effet.

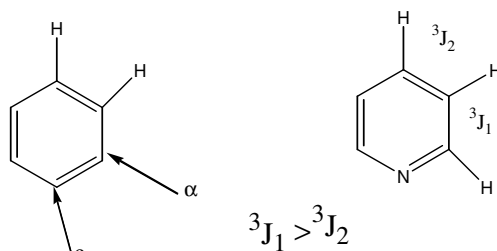
H_3C-CH_2-R	3J en Hz		$^3J_{cis}$	$^3J_{trans}$
Li	8,9	Li	19,8	23,9
SiR_3	8	SiR_3	14,7	20,4
-CN	7,6	CH_3	10	16,8
-Cl	7,2	Cl	7,3	14,4
-O-C ₂ H ₅	7,0			

Plus est R électronégatif plus 3J est petite et inversement.

- Dans les composés aromatiques monosubstitués les résultats expérimentaux ont abouti à la formule :

$${}^3J = 7,63 + 0,51\Delta E_\alpha - 0,10\Delta E_\beta$$

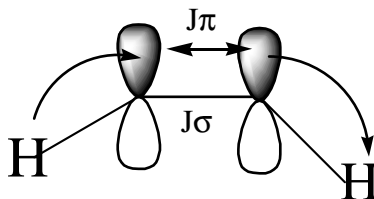
α et β sont les positions du substituant ; $\Delta E = E_x - E_H$



3) couplage à longue distance. nJ

Sa valeur étant faible ne dépassant rarement 3Hz, il n'a été découvert que grâce à l'amélioration de la résolution des spectres.

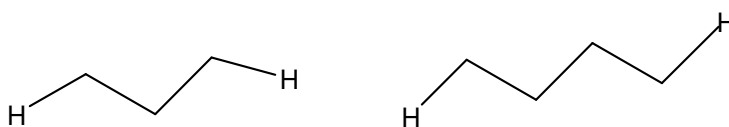
On admet que l'interaction spin-spin du couplage longue distance est la somme de deux contribution partielles : $J\sigma$ et $J\pi$ qui sont transmises par les électrons σ et π . La contribution $J\sigma$ a été déjà vu au deuxième chapitre, nous avons alors dit que l'interaction est transmise au moyen des électrons des liaisons σ . Quant à la contribution $J\pi$, elle peut être schématisée dans le couplage vicinal par le diagramme suivant :



La contribution $J\pi$ est estimée à 10% de l'effet total de 3J , cependant son importance réside dans le fait qu'il est relayé par les électrons π , alors que l'effet de la contribution $J\sigma$ s'estompe au bout de quelques liaisons.

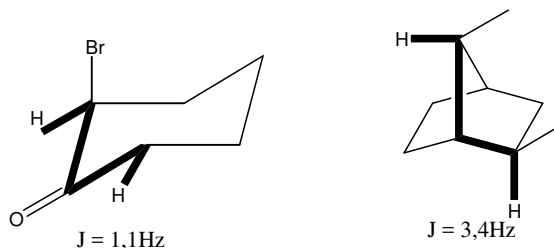
a) Systèmes saturés.

On observe les couplages longue distance 4J et 5J dans les composés saturés lorsque les liaisons H-C et C-C se présentent en zig-zag :



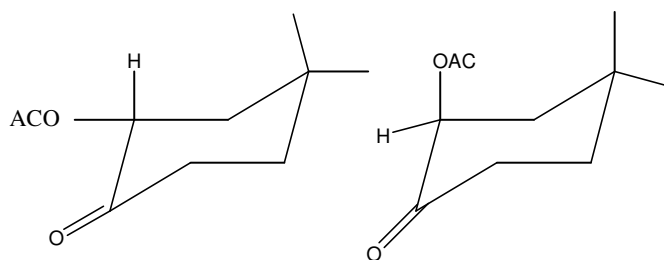
Dans le cas de 4J on parle d'enchaînement M ou W

Exemple :



*Exercice d'application

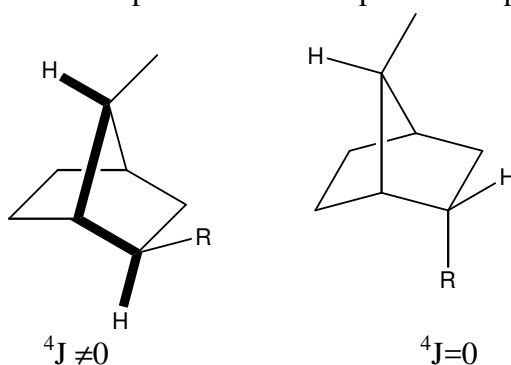
- Parmi les deux structures,



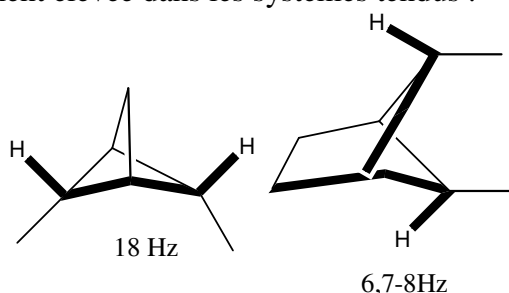
quelle est celle qui correspond aux constantes de couplage relative au proton en position 2 suivantes :

$$J_1 = 13,1\text{Hz et } J_2 = 6,6\text{Hz?}$$

La constante de couplage 4J permet aussi de distinguer la structure exo de la structure endo dans les bicyclo-heptanes, car seul le proton exo se couple avec le proton porté par le pont.

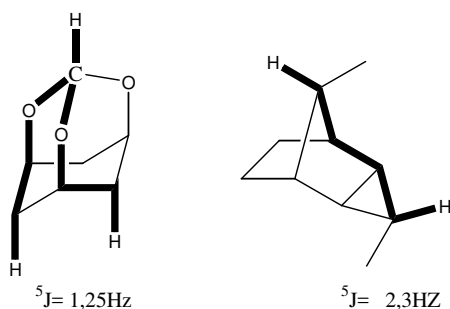


Elle peut être particulièrement élevée dans les systèmes tendus :



Dans le cas de la constante de couplage 5J , les exemples se font très rares, surtout pour les systèmes saturés, car pour observer ce type de couplage, il faut que **les liaisons soient coplanaires** ce qui est difficile à respecter au bout de 4 à 5 liaisons.

Exemple :

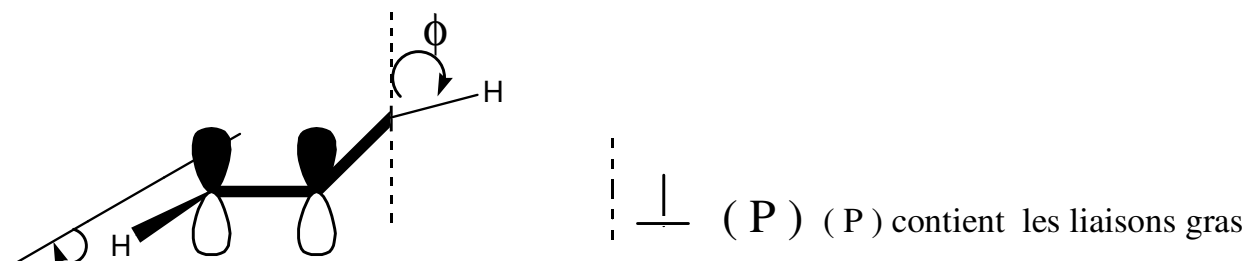


b) Systèmes insaturés

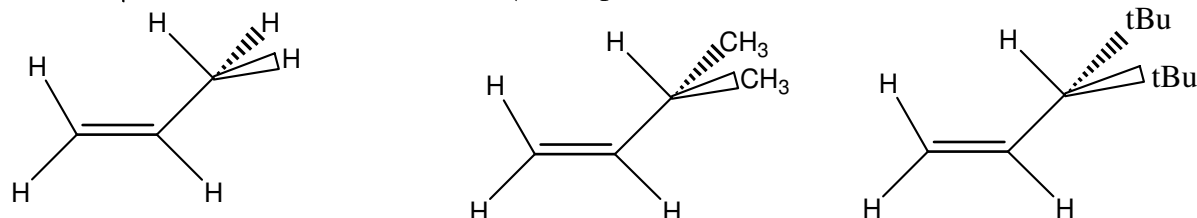
b-1) Couplage allylique : 4J

Dans les systèmes insaturés, en plus de la contribution ${}^4J\sigma$, on doit tenir compte de la contribution ${}^4J\pi$ dont les études théoriques montrent qu'elle dépend de l'angle de torsion ϕ :

$${}^4J\pi = -A\cos^2\phi$$



La contribution ${}^4J\pi$ est maximale pour les angles de torsion $\phi = 0$ et $\phi = \pi$ et minimale pour $\phi = \pi/2$ et $\phi = 3\pi/2$ à cause du terme $\cos^2\phi$. L'expérience d'ailleurs le confirme :



$${}^4J_{\text{cis}} = -1,33$$

$${}^4J_{\text{trans}} = -1,75$$

$$-1,17$$

$$-1,43$$

$$-0,10$$

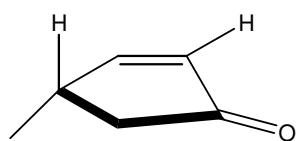
$$-0,63$$

libre rotation
empêchée

rotation lente

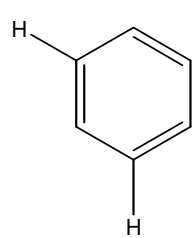
rotation

Dans le cas des lactones, la contribution est maximale car la stéréochimie est favorable : $\phi \approx 0^\circ$ ou 180°

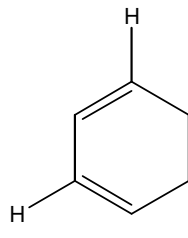


$${}^4J = 4,1\text{Hz}$$

On peut s'attendre lorsque ${}^4J\pi = 0$ ($\phi \approx 90^\circ$) à ce que 4J soit très faible, et c'est effectivement ce que rapporte la littérature :



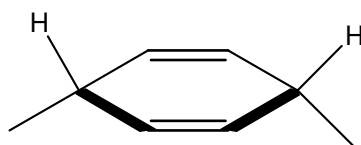
$$J_{HH} = 1,1-3\text{Hz}$$



$$J_{HH} = 1,1\text{Hz}$$

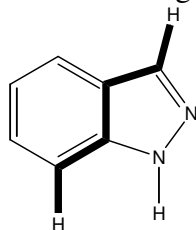
b-2) Couplage homo-allylique : 5J

Le couplage homoallylique (H-C-C=C-C-H) dépend également de la conformation des liaisons engagées dans ce couplage, la seule différence est que ici la contribution $^5J\pi$ est positive (nombre impair de liaisons), et par conséquent les deux contributions s'ajoutent. Dans certains cas on peut observer des constantes 5J très élevées (cas favorables).

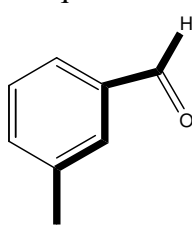


$$^5J = 5,5-11\text{Hz}$$

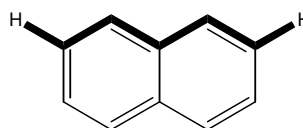
Ce couplage est observé également dans les composés aromatiques, il est probablement transmis par les liaisons en zig-zag du squelette carboné :



$$J = 1\text{Hz}$$



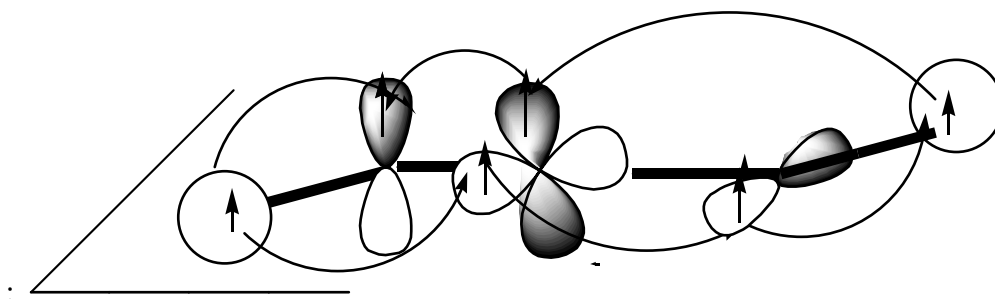
$$0,4\text{Hz}$$



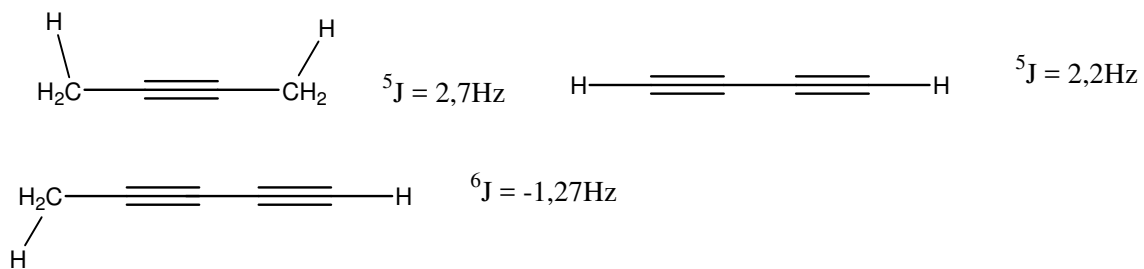
$$0,2\text{H}$$

b-3) Cas des alcynes et des cumulènes

Le diagramme ci-dessous permet d'expliquer l'interaction spin-spin transmise par les électrons π , et par conséquent les valeurs relativement élevées de 5J si l'on considère le nombre de liaisons.



Exemples :



Conclusion.

Les constantes de couplages apportent souvent des arguments essentiels pour l'identification des structures et l'analyse conformationnelle. C'est un atout très important qui s'ajoute aux déplacements chimiques, d'ailleurs ces deux paramètres sont toujours liés chaque fois que l'on veut interpréter un spectre ou déterminer une structure.

Spectre de RMN ^1H au second ordre

I) Introduction

Nous avons vu que, si le rapport :

$$\frac{J_{ij}}{\nu_0 \delta_{ij}}$$

est inférieur à 0,1 les intensités des signaux et leurs multiplicités sont régies par des règles que l'on peut appliquer sans ambiguïté, mais on constate qu'au fur et à mesure que ce rapport augmente, les intensités à l'intérieur du multiplet croient au dépend de ceux des extrémités (effet de toit) de plus le nombre de pic ne correspond plus à celui prédit par ces règles. Dans ce chapitre, nous allons expliquer ces phénomènes, aisément à l'aide de la mécanique quantique, car comme nous allons le voir la résolution de l'équation de Schrödinger relative aux systèmes de spins étudiés, dans des conditions particulières, permet de déterminer les déplacements chimiques et les intensités des signaux

II) Nomenclature des systèmes de spins

La nomenclature utilisée en RMN ^1H est très simple : Si les noyaux sont différents, on les nomme par différentes lettres de l'alphabet A, B, C ... et s'il y a des groupes magnétiquement équivalents on utilise : A_2 ; B_2 ; C_3 et si les noyaux ont des déplacements chimiques très différents, on utilise aussi les lettres X Y. Le choix de ces lettres de l'alphabet est étroitement lié avec le rapport :

$$\frac{J_{ij}}{\nu_0 \delta_{ij}}$$

On peut avoir les cas suivants :

1) Cas de deux noyaux couplés

Si le rapport est inférieur à 0,1 le système est dit AX ; le spectre est du premier ordre les règles de multiplicité et d'intensité sont applicables et si le rapport est supérieur à 0,1, le système de spins est dit AB ; le spectre est du deuxième ordre. On s'éloigne des règles du premier ordre.

2) Cas de trois noyaux couplés

Dans ce cas on examine les rapports deux à deux

Ainsi le système est dit AMX si les rapports sont tous inférieurs à 0,1:

$$\frac{J_{AM}}{\nu_0 \delta_{AM}} < 0,1 ; \quad \frac{J_{AX}}{\nu_0 \delta_{AX}} < 0,1 ; \quad \frac{J_{MX}}{\nu_0 \delta_{MX}} < 0,1$$

Le spectre est du premier ordre.

Il est dit ABX, si l'un des rapports est supérieur à 0,1 :

$$\frac{J_{AB}}{\nu_0 \delta_{AB}} > 0,1 ; \quad \frac{J_{AX}}{\nu_0 \delta_{AX}} < 0,1 ; \quad \frac{J_{BX}}{\nu_0 \delta_{BX}} < 0,1$$

Le spectre est du deuxième ordre.

Il est dit A_2X , si on est en présence de deux noyaux équivalents(A) couplés avec un noyau X et tel que le rapport :

$$\frac{J_{AX}}{\nu_0 \delta_{AX}} < 0,1$$

Le spectre est du premier ordre.

Il est dit A_2B ou AB_2 si

$$\frac{J_{AB}}{\nu_0 \delta_{AB}} > 0,1$$

Le spectre est du deuxième ordre.

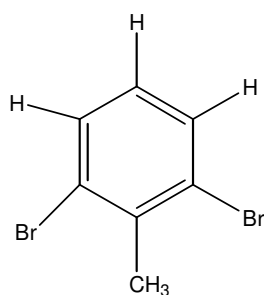
Il est dit ABC si les trois rapports sont tous supérieur à 0,1

Le spectre est du deuxième ordre.

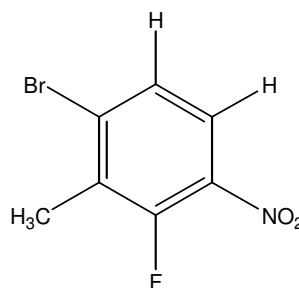
Exemples:

$CHCl=CHBr$ AB ; $CHCl=CFBr$ AX ;

CH_3-CH_2-Cl A_2X_3 ; CH_2Cl-CF_3 A_2X_3



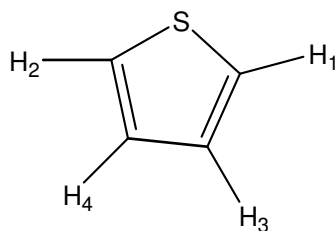
AB_2



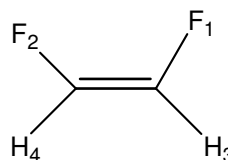
ABX

3) Lorsqu'on considère des groupes qui sont chimiquement mais non magnétiquement équivalents, on utilise des lettres munies d'apostrophe.

Par exemple :



$AA'BB'$



$AA'XX'$

Dans le thiofène H_1 et H_2 sont équivalents chimiquement mais non magnétiquement car ils se couplent différemment avec H_3 ou avec H_4 . D'autre part H_4 et H_3 sont chimiquement équivalents mais pas magnétiquement. Ils se couplent différemment avec H_2 ou avec H_1 .

Si on considère le difluoroéthylène; F_1 et F_2 sont chimiquement équivalents mais $J_{F_2H_4}$ est différente de $J_{F_1H_4}$; ils ne sont donc pas magnétiquement équivalents. Le même raisonnement peut être fait pour H_4 et H_3 .

III) Etude de la résonance magnétique du proton en mécanique quantique

1) Formalisme de la mécanique quantique :

Nous savons qu'à l'échelle microscopique, les particules sont décrites par l'équation de SCHRÖDINGER:

$$H\psi = E\psi \quad (1)$$

H étant l'opérateur de Hamilton et ψ la fonction d'onde qui décrit la particule
 H est en fait composé de deux opérateurs:

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}$$

$H^{(0)}$ représente l'interaction des noyaux avec l'induction B_0 .

$H^{(1)}$ représente l'énergie de couplage

A la résonance

$$H = \sum_i \nu_i \hat{I}_z(i) + \sum_{i < j} J_{ij} \hat{I}(i) \hat{I}(j) \quad (2)$$

Les \hat{I} sont des opérateurs de spin. On rappelle que $\hat{I}(i)$ n'agit que sur le noyau i avec:

$$\begin{aligned} \hat{I}_x \alpha &= 1/2\beta & \hat{I}_y \alpha &= i \cdot 1/2\beta & \hat{I}_z \alpha &= 1/2\alpha & \hat{I}_z \beta &= -1/2\beta \\ \hat{I}_x \beta &= 1/2\alpha & \hat{I}_y \beta &= -i \cdot 1/2\alpha \end{aligned}$$

$$\left. \begin{aligned} \hat{I}_+ &= \hat{I}_x + i \hat{I}_y \\ \hat{I}_- &= \hat{I}_x - i \hat{I}_y \end{aligned} \right\} \text{Opérateurs de montée et de descente}$$

Conditions de normalisation :

$$\int \alpha \alpha \, dv = \int \beta \beta \, dv = 1$$

Condition d'orthogonalité:

$$\int \alpha \beta \, dv = 0 = \int \beta \alpha \, dv$$

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi \, dv}{\int \Psi \Psi \, dv} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \quad (3)$$

E = Valeurs propres.

Ψ = fonctions propres

2) Application du formalisme au cas du système à deux spins : AB

En RMN¹H les fonctions de bases sont α et β ; la fonction α est utilisée lorsque le spin du noyau est de $1/2$ et β lorsque celui-ci est de $-1/2$. On admet également que les fonction produits : $\alpha\alpha$, $\beta\beta$, $\alpha\beta$ et $\beta\alpha$ peuvent dans certains cas servir de solutions de l'équation de SCHRÖDINGER.

La mécanique quantique permet dans le cas du système AB, d'écrire que:

$\alpha(A)\alpha(B) = \alpha(B)\alpha(A)$ et $\beta(A)\beta(B) = \beta(B)\beta(A)$; D'après le principe d'indiscernabilité.

Cependant $\alpha(A)\beta(B) \neq \beta(A)\alpha(B)$ car les applications des fonctions α et β sont différentes. Généralement les fonctions de base pour décrire un système de deux noyaux dans les différents états de spin sont:

Σm_i	ϕ_i
1	$\phi_1 = \alpha\alpha$
0	$\phi_2 = \alpha\beta$
0	$\phi_3 = \beta\alpha$
-1	$\phi_4 = \beta\beta$

mais dans notre cas, et en raison du fait que : $\alpha(A)\beta(B) \neq \beta(A)\alpha(B)$ pour les états de spin $\Sigma m_i = 0$, il faut choisir une autre fonction d'onde $\Psi_{2,3}$ qui doit être la combinaison linéaire de ϕ_2 et de ϕ_3 pour décrire les noyaux dans ces états de spin.

$$\text{D'où} \quad \Psi_{2,3} = c_2 \phi_2 + c_3 \phi_3 = c_2 \alpha\beta + c_3 \beta\alpha \quad (4)$$

Pour résoudre cette équation, c'est à dire pour trouver les valeurs propres et les fonctions propres, nous allons utiliser la méthode des variations, c'est à dire que la solution la plus approchée exige que l'énergie soit minimale, ce qui doit vérifier :

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = \frac{\partial E}{\partial c_3} = 0$$

Cherchons E:

$$E = \frac{\int \Psi H \Psi \, dv}{\int \Psi \Psi \, dv} = \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}$$

En remplaçant $\Psi_{2,3}$ par sa valeur, on obtient:

$$E = \frac{\langle c_2(\alpha\beta) + c_3(\beta\alpha) | H | c_2(\alpha\beta) + c_3(\beta\alpha) \rangle}{\langle c_2(\alpha\beta) + c_3(\beta\alpha) | c_2(\alpha\beta) + c_3(\beta\alpha) \rangle}$$

$$E = \frac{c_2^2 \langle \alpha\beta | H | \alpha\beta \rangle + c_2 c_3 \langle \alpha\beta | H | \beta\alpha \rangle + c_3 c_2 \langle \beta\alpha | H | \alpha\beta \rangle + c_3^2 \langle \beta\alpha | H | \beta\alpha \rangle}{c_2^2 \langle \alpha\beta | \alpha\beta \rangle + c_2 c_3 \langle \alpha\beta | \beta\alpha \rangle + c_3 c_2 \langle \beta\alpha | \alpha\beta \rangle + c_3^2 \langle \beta\alpha | \beta\alpha \rangle}$$

On pose $H_{22} = \langle \alpha\beta | H | \alpha\beta \rangle$; $H_{23} = \langle \alpha\beta | H | \beta\alpha \rangle$; $H_{33} = \langle \beta\alpha | H | \beta\alpha \rangle$
 $H_{32} = \langle \beta\alpha | H | \alpha\beta \rangle$

$$E = \frac{c_2^2 H_{22} + c_2 c_3 H_{23} + c_3 c_2 H_{32} + c_3^2 H_{33}}{c_2^2 + c_3^2}$$

\bar{E} est de la forme u/v d'où

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = 1/v [(\partial u / \partial c_2) - u/v (\partial v / \partial c_2)]$$

$$\frac{\partial E}{\partial c_2} = 1/v [(\partial u / \partial c_2) - E (\partial v / \partial c_2)] = \frac{(2c_2 H_{22} + 2c_3 H_{23} - E 2c_2)}{c_2^2 + c_3^2}$$

L'énergie est minimal si $\frac{\partial E}{\partial c_2} = 0$ ce qui se traduit par :

$$c_2 (H_{22} - E) + c_3 H_{23} = 0 \quad (5)$$

Le calcul nous donne également pour $\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial c_3} = \mathbf{0}$;

$$c_2 \mathbf{H}_{32} + c_3 (\mathbf{H}_{33} - \mathbf{E}) = \mathbf{0} \quad (6)$$

Ces résultats sont regroupés dans le déterminant séculaire:

$$\begin{vmatrix} \mathbf{H}_{22} - \mathbf{E} & + & \mathbf{H}_{23} \\ \mathbf{H}_{32} & + & \mathbf{H}_{33} - \mathbf{E} \end{vmatrix} = \mathbf{0}$$

Pour exécuter ces calculs, il faut d'abord trouver les grandeurs \mathbf{H}_{22} , \mathbf{H}_{23} , \mathbf{H}_{32} et \mathbf{H}_{33}

$$\mathbf{H}_{22} = \langle \alpha\beta | \mathbf{H} | \alpha\beta \rangle = \langle \alpha\beta | \mathbf{H}^0 | \alpha\beta \rangle + \langle \alpha\beta | \mathbf{H}' | \alpha\beta \rangle ;$$

$$\langle \alpha\beta | \mathbf{H}^0 | \alpha\beta \rangle = \langle \alpha\beta | v_A \hat{I}_{z(A)} + v_B \hat{I}_{z(B)} | \alpha\beta \rangle$$

$$= \langle \alpha\beta | \frac{1}{2} v_A - \frac{1}{2} v_B | \alpha\beta \rangle = \frac{1}{2}(v_A - v_B) = \frac{1}{2} v \cdot \delta$$

$$\langle \alpha\beta | \mathbf{H}' | \alpha\beta \rangle = \langle \alpha\beta | \mathbf{J}_{AB} \hat{I}_A \cdot \hat{I}_B | \alpha\beta \rangle$$

$$= \mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | \hat{I}_X(A) \cdot \hat{I}_X(B) + \hat{I}_Y(A) \cdot \hat{I}_Y(B) + \hat{I}_Z(A) \cdot \hat{I}_Z(B) | \alpha\beta \rangle]$$

$$= \mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | \hat{I}_X(A) \cdot \hat{I}_X(B) | \alpha\beta \rangle] + \mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | \hat{I}_Y(A) \cdot \hat{I}_Y(B) | \alpha\beta \rangle] + \mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | \hat{I}_Z(A) \cdot \hat{I}_Z(B) | \alpha\beta \rangle]$$

$$+ \mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | \hat{I}_Z(A) \cdot \hat{I}_Z(B) | \alpha\beta \rangle]$$

$$\mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | \hat{I}_X(A) \cdot \hat{I}_X(B) | \alpha\beta \rangle] = \frac{1}{4} \mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | (\beta\alpha) \rangle] = 0$$

$$\mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | \hat{I}_Y(A) \cdot \hat{I}_Y(B) | \alpha\beta \rangle] = \frac{1}{4} \mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | (\beta\alpha) \rangle] = 0$$

$$\mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | \hat{I}_Z(A) \cdot \hat{I}_Z(B) | \alpha\beta \rangle] = -\frac{1}{4} \mathbf{J}_{AB} [\langle \alpha\beta | (\beta\alpha) \rangle] = -\frac{1}{4} \mathbf{J}_{AB}$$

$$\Longrightarrow \mathbf{H}_{22} = \frac{1}{2} v \cdot \delta - \frac{1}{4} \mathbf{J}_{AB}$$

Le calcul de \mathbf{H}_{33} d'une manière analogue nous donne:

$$\mathbf{H}_{33} = -\frac{1}{2} v \cdot \delta - \frac{1}{4} \mathbf{J}_{AB}$$

Calculons maintenant \mathbf{H}_{23}

$$\mathbf{H}_{23} = \langle \alpha\beta | \mathbf{H} | \beta\alpha \rangle = \langle \alpha\beta | \mathbf{H}^0 | \beta\alpha \rangle + \langle \alpha\beta | \mathbf{H}' | \beta\alpha \rangle$$

$$\langle \alpha\beta | \mathbf{H}^0 | \beta\alpha \rangle = \langle \alpha\beta | v_A \hat{I}_{z(A)} + v_B \hat{I}_{z(B)} | \beta\alpha \rangle = \langle \alpha\beta | v_A \hat{I}_{z(A)} | \beta\alpha \rangle$$

$$+ \langle \alpha\beta | v_B \hat{I}_{z(B)} | \beta\alpha \rangle = -\frac{1}{2} v_A \langle \alpha\beta | (\beta\alpha) \rangle + \frac{1}{2} v_B \langle \alpha\beta | (\beta\alpha) \rangle = 0$$

$$\langle \alpha\beta | \mathbf{H}' | \beta\alpha \rangle = \langle \alpha\beta | \hat{I}_X(A) \cdot \hat{I}_X(B) + \hat{I}_Y(A) \cdot \hat{I}_Y(B) + \hat{I}_Z(A) \cdot \hat{I}_Z(B) | \beta\alpha \rangle =$$

$$\langle \alpha\beta | \hat{I}_X(A) \cdot \hat{I}_X(B) | \beta\alpha \rangle + \langle \alpha\beta | \hat{I}_Y(A) \cdot \hat{I}_Y(B) | \beta\alpha \rangle + \langle \alpha\beta | \hat{I}_Z(A) \cdot \hat{I}_Z(B) | \beta\alpha \rangle$$

$$= \mathbf{J}_{AB} [\frac{1}{4} \langle \alpha\beta | (\alpha\beta) \rangle + \frac{1}{4} \langle \alpha\beta | (\alpha\beta) \rangle - \frac{1}{4} \langle \alpha\beta | (\beta\alpha) \rangle]$$

$$= \frac{1}{2} \mathbf{J}_{AB} \quad \text{le dernier terme étant nul. D'où :}$$

$$\mathbf{H}_{23} = \frac{1}{2} \mathbf{J}_{AB}$$

La même méthode de calcul nous donne pour \mathbf{H}_{32} la même valeur:

$$\mathbf{H}_{32} = \frac{1}{2} \mathbf{J}_{AB}$$

D'où :

$$\begin{vmatrix} \mathbf{H}_{22} - E & \mathbf{H}_{23} \\ \mathbf{H}_{32} & \mathbf{H}_{33} - E \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} (1/2 v \cdot \delta - 1/4 \mathbf{J}_{AB}) - E & 1/2 \mathbf{J}_{AB} \\ 1/2 \mathbf{J}_{AB} & (-1/2 v \cdot \delta - 1/4 \mathbf{J}_{AB}) - E \end{vmatrix} = 0$$

$$E^2 + 1/2 \mathbf{J}_{AB} \cdot E - 1/4 (v \cdot \delta)^2 - 3/16 (\mathbf{J}_{AB})^2 = 0$$

La résolution du trinôme de second degré en E nous donne :

$$E_{(2,3)} = -1/4 \mathbf{J}_{AB} \pm 1/2 [(v \cdot \delta)^2 + (\mathbf{J}_{AB})^2]^{1/2}$$

Maintenant calculons les coefficients de notre fonction d'essai en remplaçant E par sa valeur E_2 dans (5) et en posant $C = 1/2 [(v \cdot \delta)^2 + (\mathbf{J}_{AB})^2]^{1/2}$

$$(5) \text{ devient : } c_2 (1/2(v \cdot \delta) - C) + c_3 \cdot 1/2 \mathbf{J}_{AB} = 0 \quad (5)'$$

Posons également pour la commodité des calculs :

$$\cos 2\theta = (v \cdot \delta) / 2 C \text{ et } \sin 2\theta = \mathbf{J}_{AB} / 2 C$$

L'équation (5)' devient:

$$c_2 (\cos 2\theta - 1) + c_3 \cdot \sin 2\theta = 0$$

La condition de normalisation nous permet également d'écrire :

$$(c_2)^2 + (c_3)^2 = 1$$

La résolution du système d'équations

$$c_2 (\cos 2\theta - 1) + c_3 \cdot \sin 2\theta = 0$$

$$(c_2)^2 + (c_3)^2 = 1$$

nous donne:

$$c_2 = \cos \theta \text{ et } c_3 = \sin \theta$$

De manière similaire, en remplaçant E par E_3 dans (6) et en posant les mêmes formules on obtient :

$c_2 = -\sin \theta$ et $c_3 = \cos \theta$ d'où les fonctions propres et les valeurs propres correspondantes relatives aux deux niveaux correspondants à $\sum m_i = 0$

$$\Psi_2 = \cos \theta (\alpha\beta) + \sin \theta (\beta\alpha) \quad E_2$$

$$\Psi_3 = -\sin \theta (\alpha\beta) + \cos \theta (\beta\alpha) \quad E_3$$

Calcul des intensités relatives des différents pics

L'intensité d'une raie est proportionnelle au carré M du moment de transition des états propres concernés.

$M = \langle \Psi_m | \sum \hat{I}_X(i) | \Psi_n \rangle$, la transition a lieu si $\Delta m = \pm 1$ examinons la transition $\Psi_2 \rightarrow \phi_1$, l'intensité est proportionnelle à :

$$M^2 = (\langle \Psi_m | \sum \hat{I}_X(i) | \Psi_n \rangle)^2 \text{ soit :}$$

$$M^2 = (\langle \cos \theta (\alpha\beta) + \sin \theta (\beta\alpha) | \hat{I}_X(A) + \hat{I}_X(B) | \alpha\alpha \rangle)^2$$

$$\begin{aligned}
&= (\langle \cos\theta (\alpha\beta) + \sin\theta (\beta\alpha) | 1/2 |(\beta\alpha) \rangle + \langle \cos\theta (\alpha\beta) + \sin\theta (\beta\alpha) | 1/2 | \alpha\beta \rangle)^2 \\
&= (1/2 \cos\theta + 1/2 \sin\theta)^2 = 1/4 (1 + 2\cos\theta \cdot \sin\theta) \\
&= 1/4 (1 + \sin 2\theta)
\end{aligned}$$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

m_T	Fonctions Propres	Valeurs propres	Transitions	Energie de transition	Intensités relatives
(1) 1	$\alpha\alpha$	$1/2 (v_A + v_B) + 1/4 J_{AB}$	(3) \rightarrow (1) (A) f_1	$1/2 (v_A + v_B) + 1/2 J_{AB} + C$	$1 - \sin 2\theta$
(2) 0	$\cos\theta (\alpha\beta) + \sin\theta (\beta\alpha)$	$-1/4 J_{AB} + C$	(4) \rightarrow (2) (A) f_2	$1/2 (v_A + v_B) - 1/2 J_{AB} + C$	$1 + \sin 2\theta$
(3) 0	$-\sin\theta (\alpha\beta) + \cos\theta (\beta\alpha)$	$-1/4 J_{AB} - C$	(2) \rightarrow (1) (B) f_3	$1/2 (v_A + v_B) + 1/2 J_{AB} - C$	$1 + \sin 2\theta$
(4) -1	$\beta\beta$	$-1/2 (v_A + v_B) + 1/4 J_{AB}$	(4) \rightarrow (3) (B) f_4	$1/2 (v_A + v_B) - 1/2 J_{AB} - C$	$1 - \sin 2\theta$

IV) Analyse directe du système AB

D'après le tableau, on voit que :

$$J = f_1 - f_2 = f_3 - f_4$$

$$C = 1/2(f_1 - f_3) = 1/2(f_2 - f_4); \quad f \text{ mesuré en Hz}$$

$$v \cdot \delta = [(f_1 - f_4)(f_2 - f_3)]^{1/2}$$

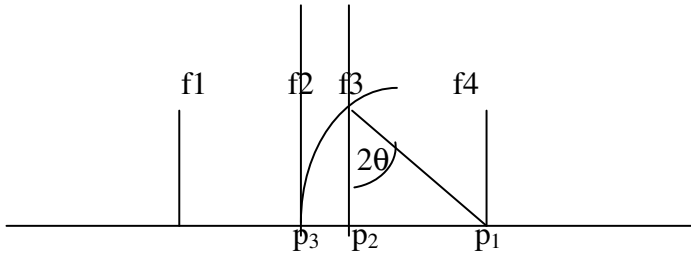
$$I_2/I_1 = I_3/I_4$$

Si Z est le milieu du spectre AB, il vient que :

$$v_A = Z + 1/2 v \cdot \delta; \quad v_B = Z - 1/2 v \cdot \delta$$

On remarque que $Z = 1/2(f_1 + f_4) = 1/2(f_2 + f_3) = 1/2 (v_A + v_B)$

On peut également, résoudre le système AB géométriquement:



$$p_1 p_3 = f_2 - f_4 = 2C$$

$$= [j^2 + (v \cdot \delta)^2]^{1/2}$$

$$\sin 2\theta = (f_3 - f_4) / (f_2 - f_4) = J / 2C$$

V) Les cas limites du système AB

1) Système AX

Si $v \cdot \delta \gg J \Rightarrow C = \frac{1}{2} [j^2 + (v \cdot \delta)^2]^{1/2} = \frac{1}{2} (v \cdot \delta) = \frac{1}{2} (v_A - v_B)$; avec $v \cdot \delta = v \cdot (\delta_A - \delta_B)$

$J = J_{AB}$ et comme $\sin 2\theta = J / 2C$, il tend vers zéro.

$\sin 2\theta = 2 \sin \theta \cos \theta = 0 \Rightarrow \sin \theta = 0$ ou $\cos \theta = 0$ d'où les valeurs propres et les fonctions propres du système AX:

Fonctions propres	Valeurs propres	Transitions	Raies	Intensités
(1) $\alpha\alpha$	$\frac{1}{2} (v_A + v_X) + \frac{1}{4} J$	(3) \rightarrow (1)	(A) $(v_A + \frac{1}{2} J)$	1
(2) $\alpha\beta$	$\frac{1}{2} (v_A - v_X) - \frac{1}{4} J$	(4) \rightarrow (2)	(A) $(v_A - \frac{1}{2} J)$	1
(3) $\beta\alpha$	$-\frac{1}{2} (v_A - v_X) - \frac{1}{4} J$	(2) \rightarrow (1)	(X) $(v_X + \frac{1}{2} J)$	1
(4) $\beta\beta$	$-\frac{1}{2} (v_A + v_X) + \frac{1}{4} J$	(4) \rightarrow (3)	(X) $(v_X - \frac{1}{2} J)$	1

2) Système A₂

$v \cdot \delta \ll J \quad C = \frac{1}{2} J \quad \sin 2\theta \rightarrow 1 \Rightarrow$ les pics correspondants à $1 - \sin 2\theta$ disparaissent et les pics centraux dégénèrent en un seul c'est le système A₂ : f₂ et f₃ se superposent au centre à

$$\frac{1}{2} (v_A + v_B)$$

3) Système de deux spins non couplés ; J = 0

Les valeurs propres, les fonctions propres, les transitions et les intensités des raies sont consignés dans le tableau suivant :

Fonctions propres	Valeurs propres	Transitions	Raies	Intensités
(1) $\alpha\alpha$	$\frac{1}{2} (v_A + v_B)$	(3) \rightarrow (1)	(A) (v_A)	1
(2) $\alpha\beta$	$\frac{1}{2} (v_A - v_B)$	(4) \rightarrow (2)	(A) (v_A)	1
(3) $\beta\alpha$	$-\frac{1}{2} (v_A - v_B)$	(2) \rightarrow (1)	(B) (v_B)	1
(4) $\beta\beta$	$-\frac{1}{2} (v_A + v_B)$	(4) \rightarrow (3)	(B) (v_B)	1

VI) Exercices

1) Calculer les fréquences et les intensités des pics du système AB ayant les paramètres suivants:

$\nu_0 \delta = 20 \text{ Hz}$ et $J = 15 \text{ Hz}$. On calculera les fréquences par rapport au milieu Z du système.

2) On observe pour un système AB que :

$$F_1 - f_2 = f_2 - f_3 = f_3 - f_4$$

i) Calculer le rapport $J / \nu_0 \delta$

ii) Calculer les intensités relatives des pics

iii) Comment peut-on s'assurer qu'il ne s'agit pas d'un système AX ?

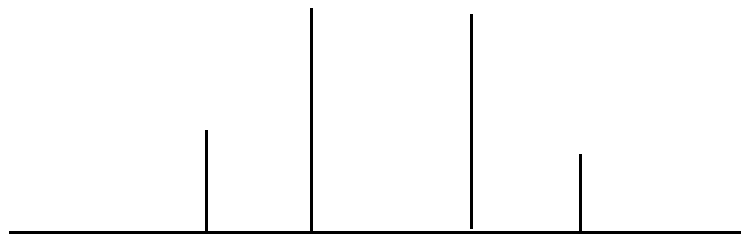
3) Déterminer les fréquences ν_A et ν_B ainsi que J d'un système AB présentant les pics à : $F_1 = 38,5 \text{ Hz}$; $f_2 = 29,0 \text{ Hz}$; $f_3 = 20,5 \text{ Hz}$ et $F_4 = 10 \text{ Hz}$.Calculer les intensités relatives.

VII) Variation de l'aspect du système AB en fonction du rapport : $J / \nu_0 \delta$

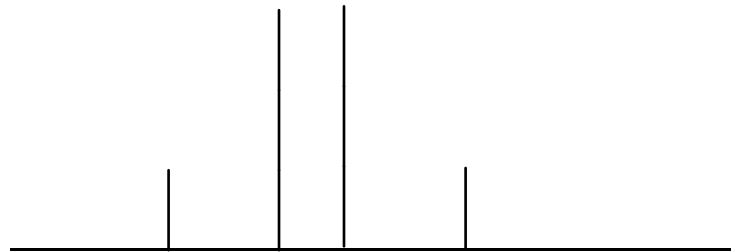
Au fur et à mesure que le rapport augmente, on passe du système AB au système A_2 .

Voir schéma ci dessous :

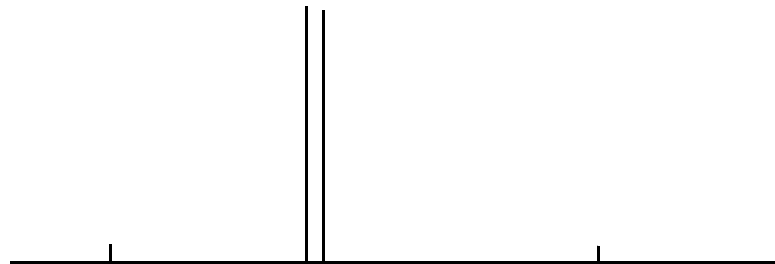
$$\frac{J}{\nu_0 \delta} = 0,33$$



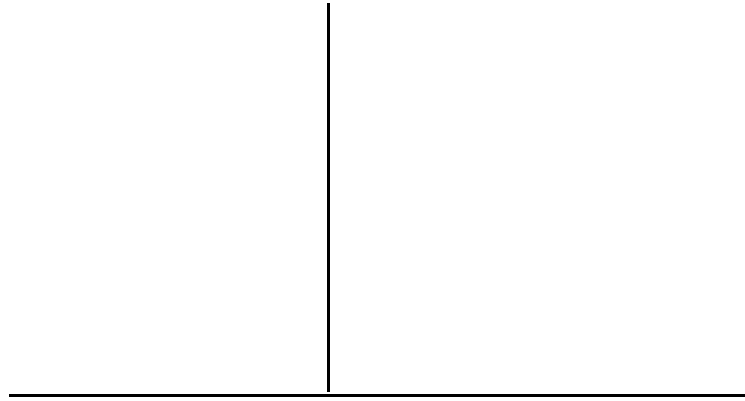
$$\frac{J}{\nu_0 \delta} = 1$$



$$\frac{J}{\nu_0 \delta} = 1,4$$



$$\frac{J}{\nu_0 \delta} = 5$$



VIII) Règles générales pour traiter les systèmes de spins

Nous avons vu qu'à l'aide de la méthode de variation, on peut trouver les fonctions propres et les valeurs propres des états stationnaires ayant le même état de spin Σm_i . Ce même calcul peut être généralisé pour des systèmes de spin plus important, en suivant le même formalisme, car ce sont les fonctions produits; $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\beta$... qui serviront de fonctions base des combinaisons linéaires.

Ainsi par exemple, pour un système de spin à trois noyaux; la fonction d'onde décrivant l'état de spin

$\Sigma m_i = +1/2$, sera la combinaison linéaire de : $\alpha\alpha\beta$; $\alpha\beta\alpha$ et $\beta\alpha\alpha$. On doit donc dans ce cas chercher à résoudre :

$$\Psi = c_1.\alpha\alpha\beta + c_2. \alpha\beta\alpha + c_3\beta\alpha\alpha.$$

On peut aussi, d'une autre manière, utiliser le calcul matriciel :

$$\Psi = \sum c_i \phi_i \text{ avec}$$

$$\Psi = (c_1 \ c_2 \ \dots \ c_n) \times \begin{pmatrix} \phi_1 \\ \vdots \\ \phi_n \end{pmatrix}$$

Les ϕ_i seront les fonctions propres du système et les c_i les vecteurs propres; nous venons d'ailleurs de voir, pour le système AB que les états (2) et (3) peuvent bien s'écrire sous la forme matricielle:

$$(\cos\theta, \sin\theta) \times \begin{pmatrix} \alpha\beta \\ \beta\alpha \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad (-\sin\theta, \cos\theta) \times \begin{pmatrix} \alpha\beta \\ \beta\alpha \end{pmatrix}$$

Si nous appliquons l'Hamiltonien de spins que nous étudions, les grandeurs ($H_{11} \dots H_{kk}$) et ($H_{12} \dots H_{kl}$) peuvent s'ordonner dans ce qu'on appelle la matrice Hamiltonienne. Dans le cas du système AB par exemple cette matrice à la forme suivante :

H	$\alpha\alpha$	$\alpha\beta$	$\alpha\beta$	$\beta\beta$
$\alpha\alpha$	H_{11}	0	0	0
$\alpha\beta$	0	H_{22}	H_{23}	0
$\beta\alpha$	0	H_{32}	H_{33}	0
$\beta\beta$	0	0	0	H_{44}

D'une manière générale les points suivants méritent notre attention :

- 1- La matrice hamiltonienne est une matrice carré par rapport à la diagonale principale en raison de
 $H_{23} = H_{32}$ et $H_{kl} = H_{lk}$
- 2- Les éléments non diagonaux de la matrice entre états propres de spin total différents sont nuls.
- 3- Si nous soustrayons dans le déterminant de l'Hamiltonien H l'énergie E des éléments diagonaux H_{kk} et si nous posons séparément chacun des facteurs égal à zéro, on obtient les déterminants séculaires qui sont de formes :

$$\left(H_{kl} - \delta_{kl} E \right) = 0 \quad \text{avec } \delta_{kl} = 1 \text{ si } k = l \text{ et } \delta_{kl} = 0 \text{ si } k \neq l$$

L'application de ces données au système AB par exemple, permet de retrouver tous les résultats déjà obtenus précédemment :

$$\left(H_{11} - E \right) = 0$$

$$\begin{pmatrix} H_{22} - E & H_{23} \\ H_{32} & H_{33} - E \end{pmatrix} = 0$$

$$\left(H_{44} - E \right) = 0$$

4- Indépendamment du système de spin les éléments diagonaux H_{kk} s'obtiennent par la relation :

$$\langle \phi_k | H | \phi_k \rangle = H_{kk} = H = \sum_i v_i m_l(i) + \frac{1}{4} \sum_{i < j} J_{ij} T_{ij}$$

$T_{ij} = 1$ quand dans la fonction de base concernée les noyaux i et j ont des spins parallèles et égal à

- 1 quand les noyaux i et j ont des spins anti parallèles.

Exemple Calculer H_{22} .

$\phi_k = \alpha\beta$ ici les noyaux i et j ont des spins anti parallèles donc $T_{ij} = -1$

d'où $H_{22} = \frac{1}{2} (v_i - v_j) - \frac{1}{4} J_{ij}$

4- Les éléments non diagonaux entre ϕ_k et ϕ_l s'obtiennent par la relation :

$$\langle \phi_k | H | \phi_l \rangle = H_{kl} = \frac{1}{2} J_{ij} U \quad \text{pour } i \neq j$$

avec $U = 1$ quand ϕ_k et ϕ_l ne diffèrent que par la permutation des fonctions de base et $U = 0$ dans tous les autres cas .

Exemple $\langle \alpha\beta | H | \beta\alpha \rangle = \frac{1}{2} J_{ij}$
 $\langle \alpha\beta | H | \alpha\alpha \rangle = 0$

Σm_i	3/2	1/2	1/2	1/2	-1/2	-1/2	-1/2	-3/2
H	$\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\alpha\beta$	$\alpha\beta\alpha$	$\beta\alpha\alpha$	$\alpha\beta\beta$	$\beta\alpha\beta$	$\beta\beta\alpha$	$\beta\beta\beta$
$\alpha\alpha\alpha$	H_{11}	0	0	0	0	0	0	0
$\alpha\alpha\beta$	0	H_{22}	H_{23}	H_{24}	0	0	0	0
$\alpha\beta\alpha$	0	H_{32}	H_{33}	H_{34}	0	0	0	0
$\beta\alpha\alpha$	0	H_{42}	H_{43}	H_{44}	0	0	0	0
$\alpha\beta\beta$	0	0	0	0	H_{55}	H_{56}	H_{57}	0
$\beta\alpha\beta$	0	0	0	0	H_{65}	H_{66}	H_{67}	0
$\beta\beta\alpha$	0	0	0	0	H_{75}	H_{76}	H_{77}	0
$\beta\beta\beta$	0	0	0	0	0	0	0	H_{88}

IX) Illustration de la méthode : Système à trois spins A, B et C

Les déterminants séculaires du système à trois spins A B C sont :

$$\det | H_{11} - E | = 0$$

$$\det | H_{88} - E | = 0$$

$$\det \begin{vmatrix} H_{22} - E & H_{23} & H_{24} \\ H_{32} & H_{33} - E & H_{42} \\ H_{42} & H_{43} & H_{44} - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\text{Det} \begin{vmatrix} H_{55} - E & H_{56} & H_{57} \\ H_{65} & H_{66} - E & H_{67} \\ H_{75} & H_{76} & H_{77} - E \end{vmatrix} = 0$$

La résolution de ces équations permet de trouver les valeurs propres et les fonctions propres correspondantes d'où les transitions possibles, cependant, dans ces conditions il faut formuler correctement la règle de sélection, car en plus de Δm qui doit être égale à ± 1 , il faut interdire l'excitation de plus d'un noyau à la fois.

Par exemple la transition suivante est interdite même si $\Delta m = \pm 1$

$\alpha\beta\beta \rightarrow \beta\alpha\alpha$, car elle met en jeu l'excitation de plus d'un noyau.

Exemples :

a- Calculer H_{33}

$\Phi = \alpha\beta\alpha$ les spins sont dans l'ordre : 1/2 -1/2 et 1/2

$$H_{33} = \frac{1}{2}(v_A - v_B + v_C) + \frac{1}{4}(J_{AC} - J_{AB} - J_{BC})$$

b- Calculer H_{23}

Les spins de B et C ont été permutés d'où $H_{23} = \frac{1}{2} J_{BC}$

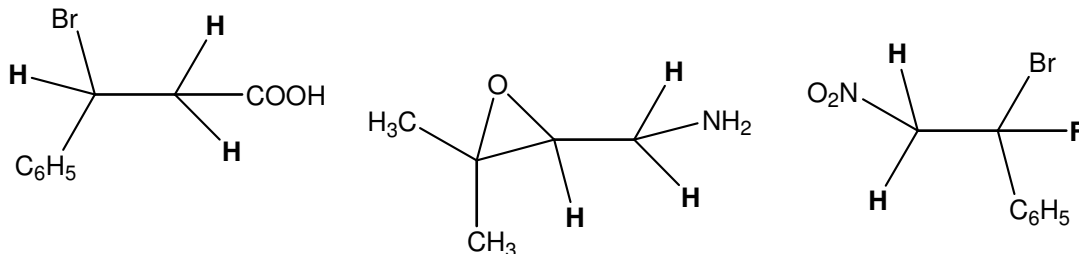
X) Système ABX

Dans ce système, il s'agit de deux noyaux A et B qui ont des déplacements chimiques très proches avec $v_0\delta_{AB} \cong J_{AB}$ et qui sont couplés avec un autre noyau X dont la fréquence v_X diffère beaucoup de v_A et de v_B . Ce système est caractérisé par :

$$v_A - v_X \gg J_{AX}$$

$$v_B - v_X \gg J_{BX}$$

Exemples :



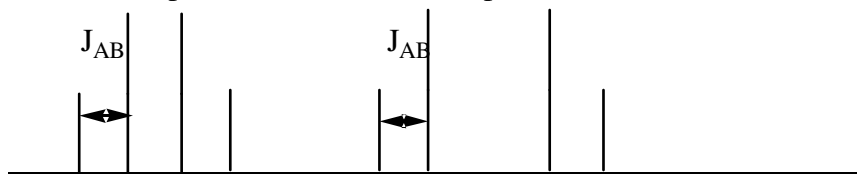
Le système **ABX** peut être considéré comme une extension du système **AB** où le spin de X doit être considéré indépendamment de celui de A et de celui de B. Ainsi on obtient deux sortes de populations celles ayant les spins $X = +1/2$ (α) et celles dont les spins X sont égaux à $-1/2$ (β) (voir **figure I**) et par conséquent le spectre **AB** se dédouble en deux sous spectres, **ab** et **a'b'** d'égale intensité, qui sont des systèmes **AB** types et qui doivent être résolus en tenant compte des règles appliquées à ce système, c'est à dire extraire la constante J_{AB} , qui doit être la même pour les deux sous spectres et les fréquences correspondantes.

A B	X	Σm_i	
$\alpha\alpha$	α	3/2	} 1 ^{er} quartet <i>ab</i>
$\cos\theta (\alpha\beta) + \sin\theta (\beta\alpha)$	α	1/2	
$-\sin\theta (\alpha\beta) + \cos\theta (\beta\alpha)$	α	1/2	
$\beta\beta$	α	-1/2	
$\alpha\alpha$	β	1/2	} 2 ^{ème} quartet <i>a'b'</i>
$\cos\theta (\alpha\beta) + \sin\theta (\beta\alpha)$	β	-1/2	
$-\sin\theta (\alpha\beta) + \cos\theta (\beta\alpha)$	β	-1/2	
$\beta\beta$	β	-3/2	

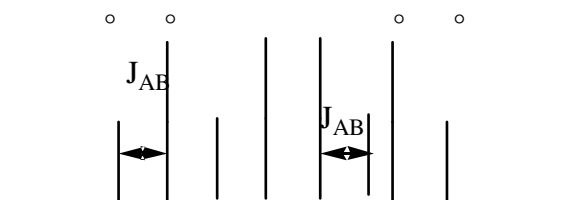
Figure I

On peut s'attendre à trois types de spectres de la partie AB :

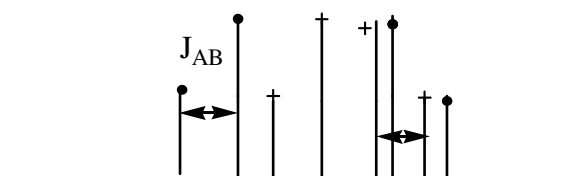
a- les sous spectres ab et a'b' sont séparés, avec J_{AX} et J_{BX} de même signe :



b- l'un des sous spectre encadre l'autre :



c- les deux sous spectres se chevauchent, ils ont même signes ou des signes opposés.



Quand on aura à interpréter un spectre de type **ABX** la première tâche consiste d'abord à extraire les deux sous spectres, ab et a'b' qui doivent mettre en jeu la même constante de couplage J_{AB} . Si J_{AX} et J_{BX} sont toutes les deux différentes de zéro, la partie AB contient généralement 8 raies et la partie X en contient 6 (voir diagramme d'énergie **figure II**). Mais généralement cette dernière n'en contient que 4, car les intensités des pics extrêmes sont faibles ou absents.

Les fréquences obtenues par la résolution de ces sous spectres ne sont pas les vraies déplacements chimiques ν_A et ν_B mais les fréquences ν^*a et ν^*b qui tiennent compte de l'effet de X.

Ainsi pour l'orientation X ($1/2$) :

$$\nu^*a = \nu_A + 1/2 J_{AX}; \nu^*b = \nu_B + 1/2 J_{BX}$$

et pour l'orientation X(-1/2):

$$\nu^*a' = \nu_A - 1/2 J_{AX}; \nu^*b' = \nu_B - 1/2 J_{BX}$$

d'où :

$$\nu_A = 1/2 (\nu^*a + \nu^*a')$$

$$\nu_B = 1/2 (\nu^*b + \nu^*b')$$

$$J_{AX} = \nu^*a - \nu^*a'$$

$$J_{BX} = \nu^*b - \nu^*b'$$

Cependant, les valeurs obtenues, doivent être vérifiées par les données du spectre au niveau de la partie X, car en tenant compte des signes des constantes de couplage, on doit inverser les données du sous spectre a'b' ou celles de ab, ce qui permet d'envisager deux solutions.

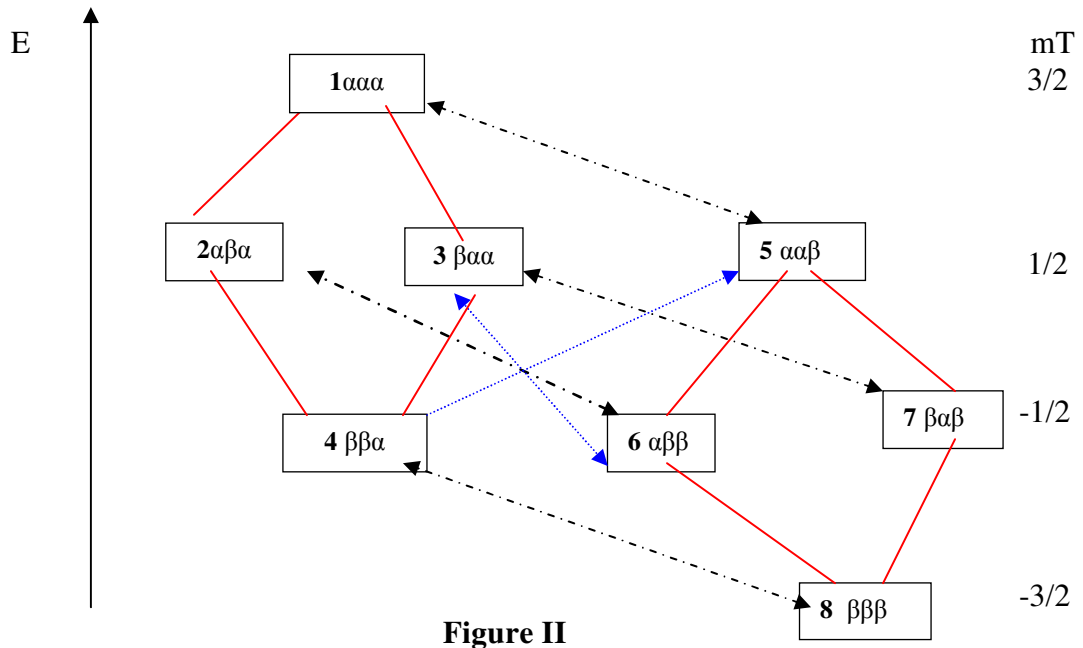


Figure II

--- Transitions de la partie X
 - Transitions de la partie AB

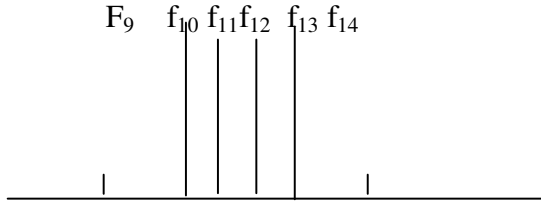


Figure III

f_{10} et f_{13} correspondent aux transitions :
 $8 \longrightarrow 4$ et $5 \longrightarrow 1$.
 Les pics de plus faibles intensités f_9 et f_{14} correspondent aux transitions combinées,
 $4 \longrightarrow 5$ et $6 \longrightarrow 3$
 elles sont normalement interdites selon les règles de sélection. Car elles font intervenir des transitions de plus d'un noyau à la fois. On les observe rarement.

La solution qui sera retenue doit d'abord vérifier :
 $J_{AX} + J_{BX} = \nu f_{10} - \nu f_{13}$
 Mais dans les cas où les deux solutions aboutissent au même résultat, la solution qui sera retenue est alors obtenue à l'aide de l'ordinateur. On saisit les données des deux solutions puis, à l'aide d'un programme adéquat, on calcule les spectres théoriques correspondants. La solution qui a permis d'obtenir le spectre de la partie X le plus proche du spectre étudié, correspond à la solution qui doit être retenue.

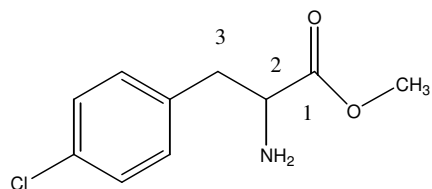
Remarque : Il y'a une autre méthode qui permet de choisir la bonne solution. Mais elle n'est valable que si les pics f_9 et f_{14} existent. Elle consiste à comparer l'intensité de f_{10} avec celle calculée de f_{11} , donnée par la formule, que nous ne démontrons pas ici.

$$I_{11} = \frac{[f_9^2 - 0,25(J_{AX} - J_{BX})]}{f_9^2 - f_{11}^2}$$

On donne, arbitrairement, à l'intensité de f_{10} du spectre étudié, la valeur 1, puis on calcule I_{11} pour chaque solution. L'intensité calculée la plus proche, correspond à la solution qu'il faut retenir.

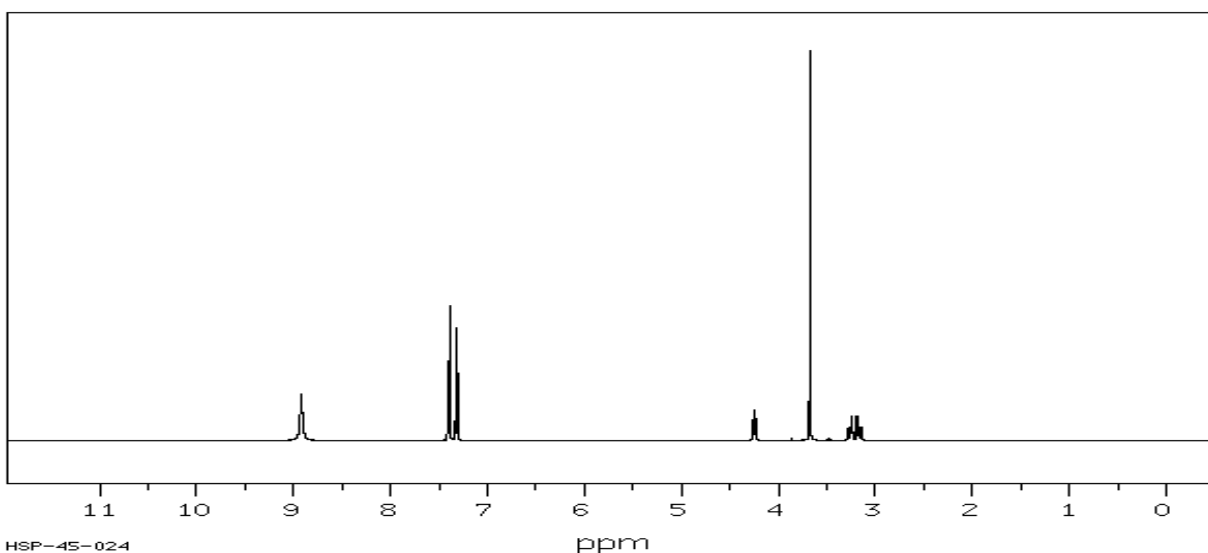
Exemple :

Résoudre le spectre du système ABX formé par les protons en positions deux et trois de la molécule suivante :



Les déplacements chimiques et leurs intensités sont consignés ci-dessous :

	Hz	ppm	Intensités.
f1 :	1704.25	4.265	52
f2 :	1698.61	4.251	69
f3 :	1696.93	4.247	78
f4 :	1691.28	4.232	56
f5:	1312.71	3.285	32
f6:	1307.22	3.271	33
f7:	1298.68	3.250	63
f8:	1293.18	3.236	59
f9:	1274.41	3.189	64
f10:	1266.94	3.171	63
f11:	1260.38	3.154	36
f12:	1253.05	3.136	33



D'après ces données, la partie **X** contient 4 pics et la partie AB en contient 8.

X:

f1= 1704,25; f2= 1698,61; f3= 1696,93; f4= 1691,28.

AB:

F5 = 1312,71; f6 = 1307,22 ; f7 = 1298,68; f8 = 1293,18 ; f9 = 1274,41 ; f10=1266,94 ;
F11 =1260,38; f12= 1253,05.

On doit choisir les sous spectre ab et a'b' de telle sortes que chacun d'eux doit renfermer deux constantes J_{AB} , donc on doit trouver quatre fois J_{AB} , et d'autre part il faut aussi que les intensités des deux quartets soient presque égales.

L'examen des fréquences permet d'écrire :

$$F5-f7= 14,03 \text{ Hz} ; f6-f8= 14,04\text{Hz}; f9-f11= 14,03 \text{ Hz} \text{ et en fin } 10-f12 =13,89 \text{ Hz}$$

D'où la valeur absolue de $J_{AB} = 14 \text{ Hz}$.

Doit-on choisir les quartets :

$$f5, f7, f9, f11 \text{ et } f6, f8, f10, f12,$$

Ou les quartets :

$$f5, f7, f10, f12 \text{ et } f6, f8, f9, f11$$

Dans le premier cas la somme des intensités est de : $32+ 63+ 64+36 = 195$ et $33+ 59+63+33=188$

Pour le deuxième choix on a :

$$32+63+63+33= 191 \text{ et } 33+59+64+36=192$$

Le deuxième choix donc est le plus judicieux.

Le premier sous spectre ab est: f5, f7, f10 et f12

Le deuxième a'b' est: f6, f8, f9, f11

Cherchons v_a et v_b .

$$v\delta = [(f5 - f12) (f7-f10)]^{1/2} = 43,53\text{Hz} .$$

$$v_z = \frac{1}{2} (f5 + f12) = 1282,855 \text{ Hz};$$

$$v^*a = v_A + \frac{1}{2} J_{AX} = 1282,55 + \frac{1}{2} (43,53) = \mathbf{1304,61 \text{ Hz}} ; v^*b = v_B + \frac{1}{2} J_{BX} = \mathbf{1261,085 \text{ Hz}}$$

Cherchons maintenant v^*a' et v^*b'

$$v\delta = [(f6 - f11) (f8- f9)]^{1/2} = 29,65 \text{ Hz}$$

$$v_z = \frac{1}{2} (f6+ f11)= 1283,18 \text{ Hz}$$

$$v^*a' = v_A - \frac{1}{2} J_{AX} = 1283,18 + \frac{1}{2}(29,65)= \mathbf{1298,62 \text{ Hz}}; v^*b' = v_B - \frac{1}{2} J_{BX} = \mathbf{1268,98 \text{ Hz}}$$

La première solution est :

$$v_A = \frac{1}{2}(v^*a + v^*a') = \frac{1}{2}(1304,6 + 1298,62) = \mathbf{1301,61 \text{ Hz}}$$

$$v_B = \frac{1}{2}(v^*b + v^*b') = \frac{1}{2}(1261,085 + 1268,98) = \mathbf{1265,03 \text{ Hz}}$$

$$J_{ax} = v^*a - v^*a' = \mathbf{5,99 \text{ Hz}}$$

$$J_{BX} = v^*b - v^*b' = \mathbf{-7,9 \text{ Hz}}$$

$$\mathbf{J_{AX} + J_{BX} = -1,91 \text{ Hz}}$$

La deuxième solution:

On permute v^*a' et v^*b' d'où:

$$v_A = \frac{1}{2}(v^*a + v^*b') = \mathbf{1286,79 \text{ Hz}}$$

$$v_B = \frac{1}{2}(v^*b + v^*a') = \mathbf{1279,85 \text{ Hz}}$$

$$J_{ax} = v^*a - v^*b' = \mathbf{35,63 \text{ Hz}}$$

$$J_{BX} = v^*b - v^*a' = \mathbf{-37,54 \text{ Hz}}$$

$$\mathbf{J_{AX} + J_{BX} = -1,91 \text{ Hz}}$$

$$\mathbf{J_{AB} = |14| \text{ H}}$$

On obtient la même valeur pour $J_{AX} + J_{BX} = -1,91 \text{ Hz}$.

$$v_X = \frac{1}{2}(1704,25 + 1691,28) = 1697,765 \text{ Hz}$$

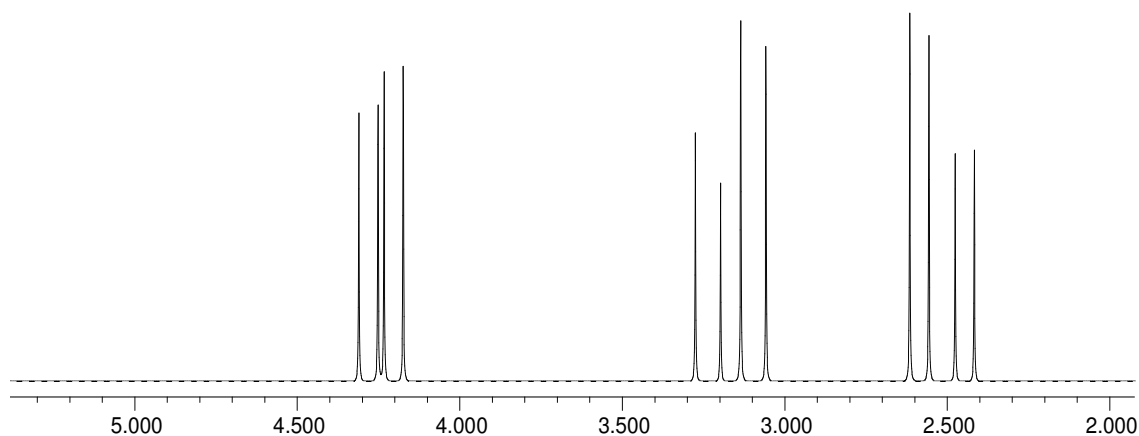
Quelle solution doit-on retenir ?

Pour ce faire, comme nous l'avons dit plus haut, on utilise les logiciels de simulation des spectres. Nous allons utiliser le logiciel gnmr.

On saisit les données de S1.

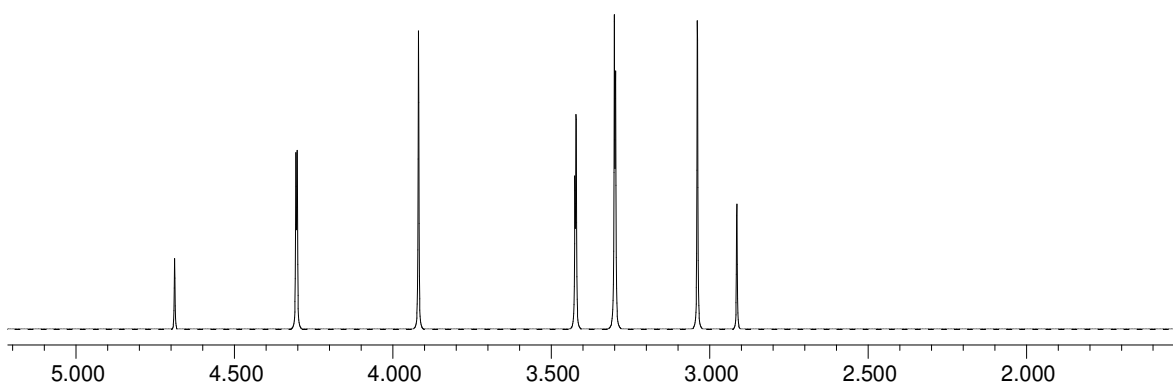
Le spectre simulé est le suivant:

Tue Mar 05 14:51:46 2013
Window 1: 1H Axis = ppm Scale = 18.14 Hz/cm



Cherchons le spectre simulé de la deuxième solution:

Tue Mar 05 15:03:09 2013
Window 1: 1H Axis = ppm Scale = 19.46 Hz/cm



On retient donc ici la première solution.

Remarques :

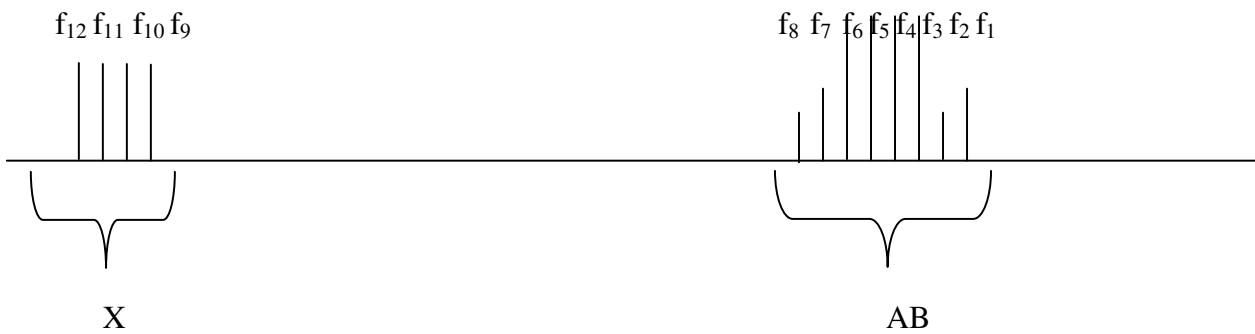
α - Si un système AB est couplé avec X_n noyaux magnétiquement équivalents, on doit s'attendre dans la partie AB à $(n+1)$ sous spectres ab. Ainsi, si $n = 2$, on aura dans la partie AB $(2+1) = 3$ sous spectres ab d'intensité relatives **1 2 1** avec au total 12 pics. Dans les cas où $J_{AX} = J_{BX}$ la partie X apparaîtra souvent sous forme de triplet. C'est le cas par exemple des systèmes

-O-CH₂-CH₃ ; -N-CH₂-CH₃, lorsque les protons méthyléniques ne sont pas magnétiquement équivalents.

β - Le système AMX est un cas particulier du système ABX où $\nu_A \gg \nu_M \gg \nu_X$
La résolution de ce système suit les règles de premier ordre.

Autre exemple :

Analyser le spectre de l'acide malique **COOH-CH₂-CHOH-COOH** suivant :

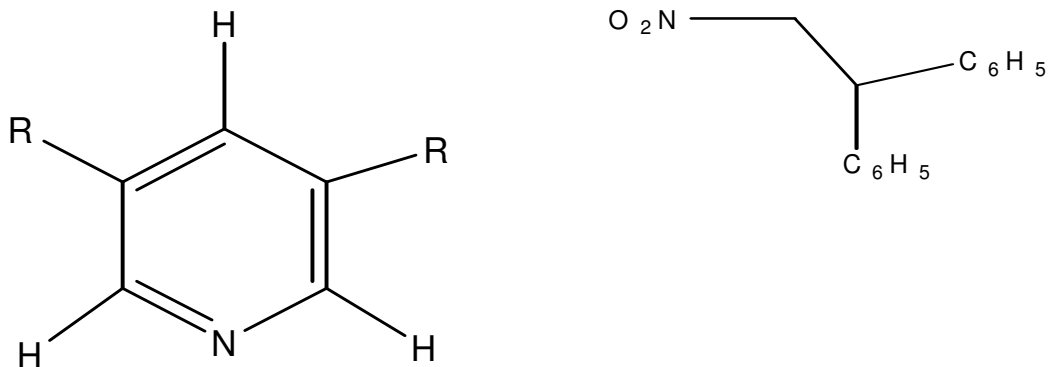


On donne les fréquences en hertz :

$f_1 = 56,4$; $f_2 = 64,7$; $f_3 = 72$; $f_4 = 79,3$; $f_5 = 80,4$; $f_6 = 83,7$; $f_7 = 94,6$; $f_8 = 98,9$; $f_9 = 176,9$; $f_{10} = 181$; $f_{11} = 185$; $f_{12} = 189,7$

XI) Le système AB_2 (A_2B)

C'est également un système à trois spins que l'on rencontre dans les cas de molécules



aromatiques ou saturées:

par exemple

Le spectre (figure IV) se présente généralement sous forme de 9 pics mais souvent le 5^{ème} et le 6^{ème} se confondent. La résolution de ce système permet d'obtenir les paramètres suivants :

$$v_A = f_3$$

$$v_B = \frac{1}{2}(f_5 + f_7)$$

$$JAB = \frac{1}{3}[(f_1 - f_4) + (f_6 - f_8)]$$

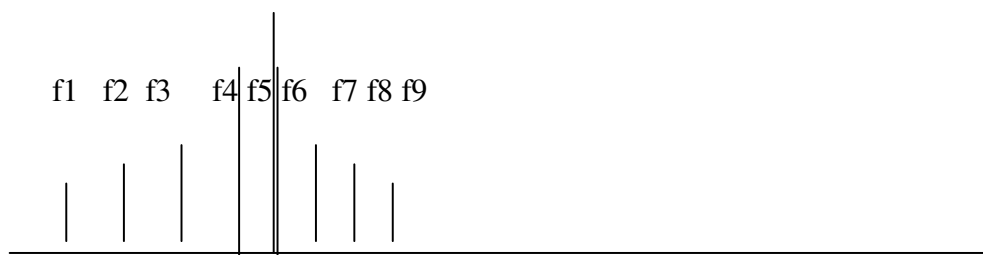


Figure IV

Exercice :

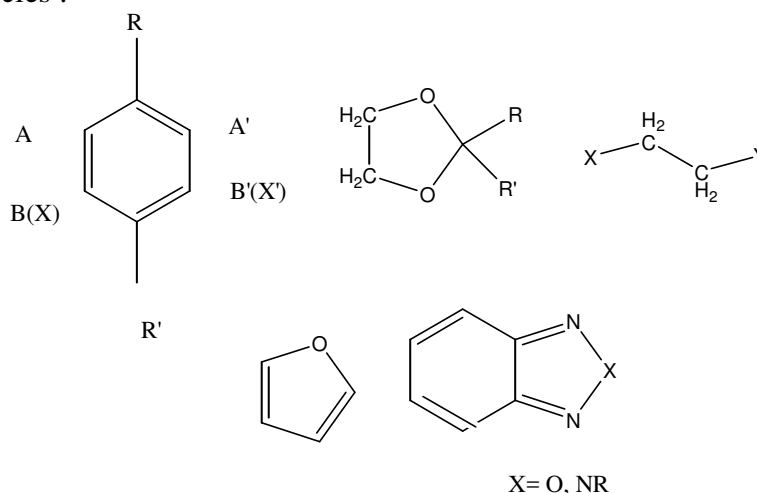
Analyser, à partir de ses signaux (en Hz), le spectre AB_2 suivant;

$f_1 = 87,74$; $f_2 = 91,74$; $f_3 = 95$; $f_4 = 99$; $f_5 = 102,74$; $f_6 = 103,26$; $f_7 = 107,25$; $f_8 = 110$.

X) Systèmes à quatre spins

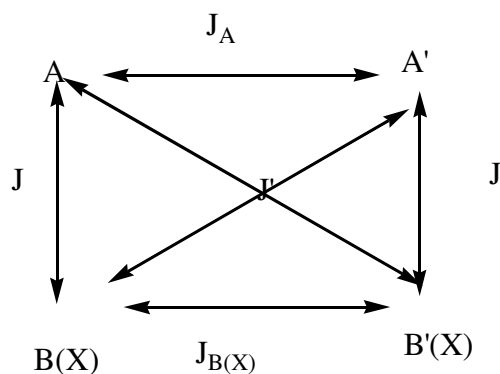
1) Définition des système AA'XX'et AA'BB'.

On trouve ce type de systèmes dans les spectres de RMN¹H des benzènes para disubstitués, les furanes, les éthanes lorsque la libre rotation est empêchée par l'encombrement stérique, et certains hétérocycles :



Les noyaux A et A' sont équivalents chimiquement mais non magnétiquement et il en est de même pour B (X) et B'(X').

Ces systèmes se caractérisent par deux fréquences de résonances : ν_A et ν_B , en raison de la symétrie de leur molécule et de quatre constantes de couplage :



$$J_{AA'} = J_A$$

$$J_{BB'(XX')} = J_{B(X)}$$

$$J_{AB(X)} = J_{A'B'(X')} = J$$

$$J_{AB'(X')} = J_{A'B(X)} = J'$$

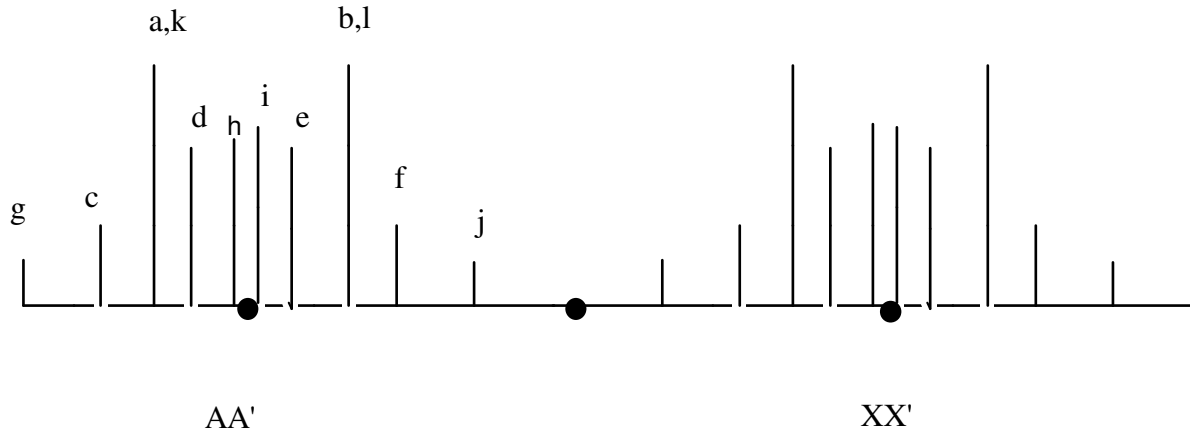
Si le spectre est bien résolu et s'il est de type AA'XX', il peut présenter jusqu'à 10 pics pour la partie A et 10 pics pour la partie X. Dans le cas où il est de type AA'BB' on peut avoir jusqu'à 12 pics pour la partie A et 12 pour la partie B.

Dans les deux cas le spectre est symétrique par rapport à son milieu.

2) Résolution.

Si le système AA'BB' n'est pas trop compliqué, il peut être résolu de la même manière qu'un système AA'XX'.

En générale comme nous l'avons dit, le système AA'XX', s'il n'est pas dégénéré, présente 10 pics pour la partie A et 10 pour la partie X. Ces pics constituent deux sous spectres ab et deux sous spectres A2 au sein de la partie AA' la même chose aussi pour la partie XX' de plus chaque partie est symétrique par rapport à son milieu, mais aussi les deux parties sont symétriques par rapport à leur milieu. (voir schéma)



On doit chercher donc deux sous spectre ab et deux sous spectres A2, dans le cas de ce schéma les sous spectres ab sont :

ab : g, h, i et j et a'b' : c, d, e et f ; A2 : a,k A'2 : b,l

Une fois ces sous spectres sont identifiés, on applique les relations suivantes pour trouver les constantes de couplage et les fréquences de résonance.

Ainsi :

$$N = a - b = k - l = J + J'$$

$$K = c - d = e - f = J_A + J_X$$

$$M = g - h = i - j = J_A - J_X$$

$$v_0 \delta = L = [(d - e)(c - f)]^{1/2} = [(h - i)(g - j)]^{1/2} = J - J'$$

$$v_A = \frac{1}{2}(a + b) = \frac{1}{2}(k + l)$$

$$J_A = \frac{1}{2}(K + M)$$

$$J_X = \frac{1}{2}(K - M)$$

$$J = \frac{1}{2}(N + L)$$

$$J' = \frac{1}{2}(N - L)$$

Remarque :

- a- Bien que la différence $v_A - v_X$ est importante, la résolution du système AA'XX' ne peut suivre les règles du premier ordre. Cependant dans les cas où $J = J'$, le système devient A_2X_2 , il donnerait alors un triplet pour A et un autre pour X.
- b- Le système AA'BB' est reconnaissable aux intensités des sous spectres A2 qui apparaissent en forme de toit comme un système AB, alors que ceux du système AA'XX' sont d'égale intensités.

Exemple

Résolution de systèmes AA'BB' et AA'XX'.

Vous disposez du spectre de la 4-chloropyridine 1-oxide(figure I)

4-chloropyridine 1-oxide

Hz	ppm	Int.
3316.04	8.298	110
3312.87	8.290	875
3310.91	8.285	383
3307.62	8.277	368
3305.66	8.272	933
3302.49	8.264	113
3039.06	7.605	120
3035.89	7.597	1000
3033.69	7.591	408
3030.52	7.583	380
3028.44	7.578	935
3025.27	7.570	108

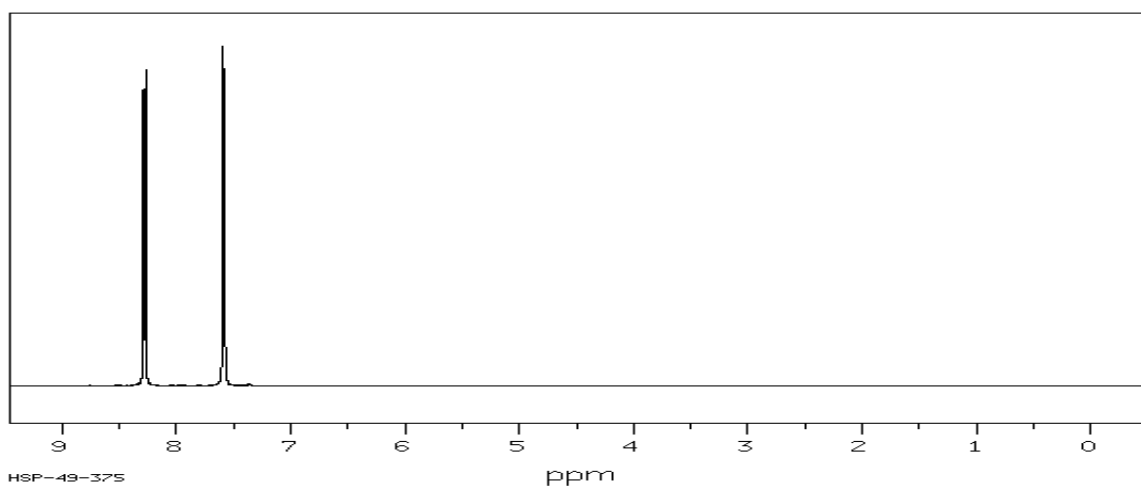


Figure I

- I- Identifier les systèmes ; sont-ils AA'BB' ou AA'XX'.
- II- Trouver les sous spectres ab et A₂. Justifier les réponses.
- III- Trouver les paramètres spectraux.
- IV- Comparer les spectres avec le spectre simulé .

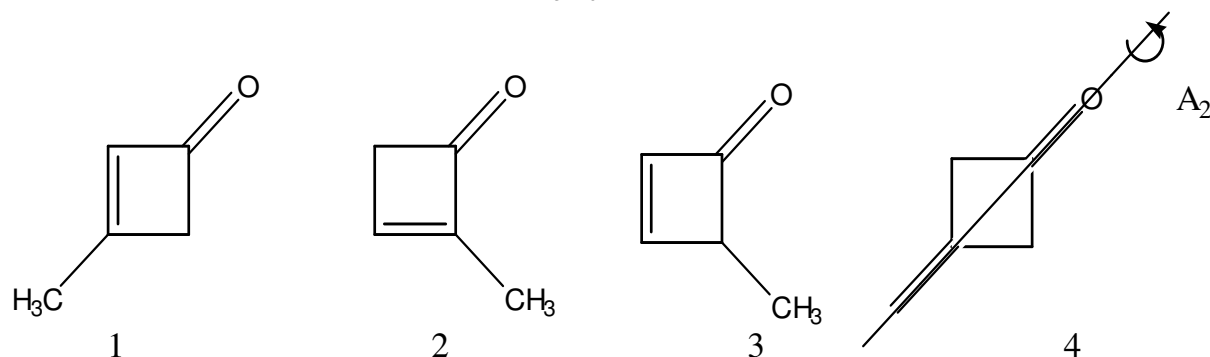
SPECTRE DE RMN¹H ET SYMETRIE MOLECULAIRE

L'utilité de la RMN¹H réside dans le fait qu'elle s'approche le plus des structures imaginées par le chimiste, étant donné qu'il y a des domaines discrets dans le spectre pour les différents noyaux : aromatiques, oléfiniques, aliphatiques etc...

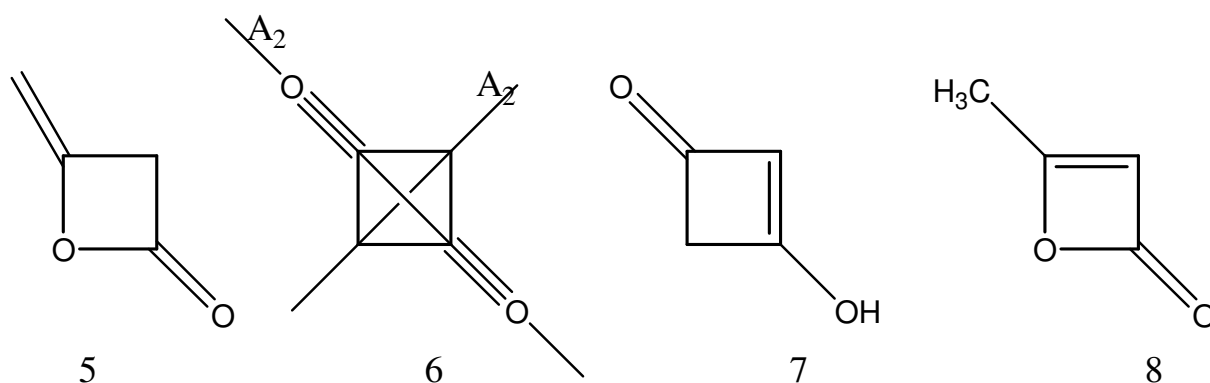
En plus des déplacements chimiques, de la multiplicité des signaux et des constantes de couplage, la symétrie est un autre facteur très important, car il est lié étroitement à l'allure du spectre de la molécule. Dans ce chapitre, nous examinerons l'isomérisation de structure et la chiralité.

D) Spectres et isomérisation de structure

Plus la symétrie est élevée plus le nombre de signaux est faible; ainsi si l'on considère les isomères de structures de formule brute : C₅H₆O

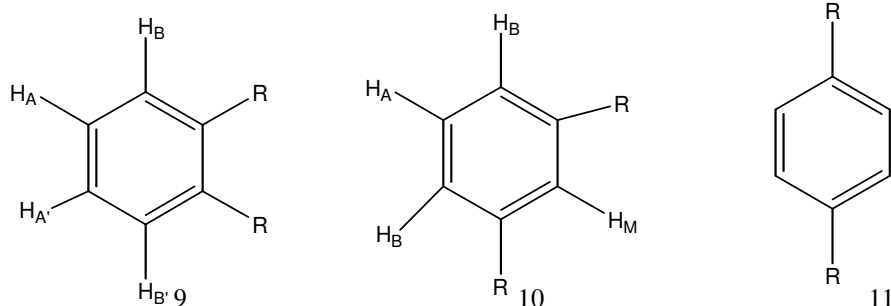


L'isomère 4 possède deux plans de symétrie et un axe d'ordre 2 (A₂), il ne présente que deux groupes de signaux, il se distingue bien des autres structures. De même pour les dimères du cétène de formule brute : C₄H₄O₂



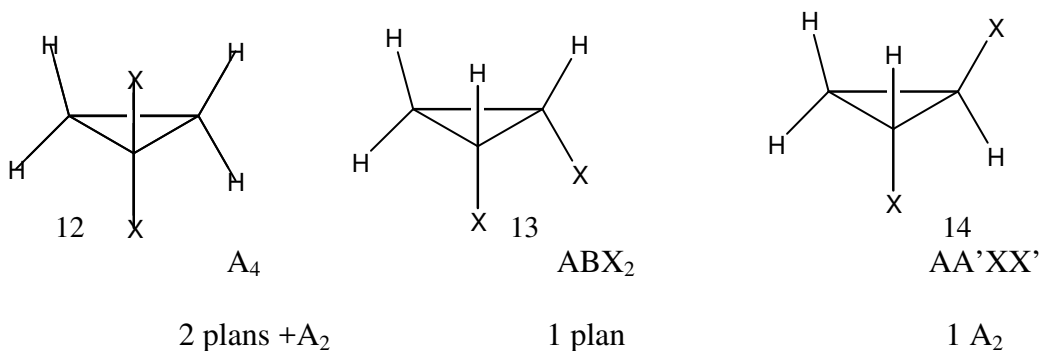
Le composé 6 possède 3 plans de symétrie et deux axes d'ordre deux, il présente le spectre le plus simple (système A₄) un seul signal, quant aux autres ils présentent chacun deux groupes de signaux.

Dans la série des benzènes di substitués par des groupes R identiques, la symétrie moléculaire permet bien d'enlever les ambiguïtés, en effet si l'on considère les isomères suivants :



L'isomère 11 possédant deux plans de symétrie et un axe d'ordre 2 a un spectre de type A_4 , il présente un seul signal. L'isomère 10 a un seul plan de symétrie et un axe d'ordre 2 ; il a un spectre de type AB_2M , quant à l'isomère 9 il a un spectre de type $AA'BB'$.

Dans la série des cyclopropanes di substitués avec les mêmes groupements R la règle est la même, l'isomère qui possède le plus d'éléments de symétrie, aura le spectre le plus simple :



Ici l'isomère 12 présente un seul signal dans son spectre.

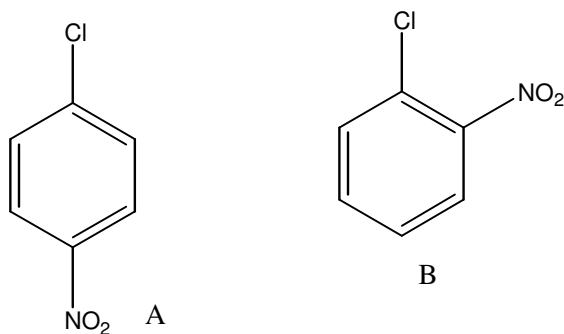
Remarque :

L'interprétation devient compliquée lorsque le nombre de substituants augmente.

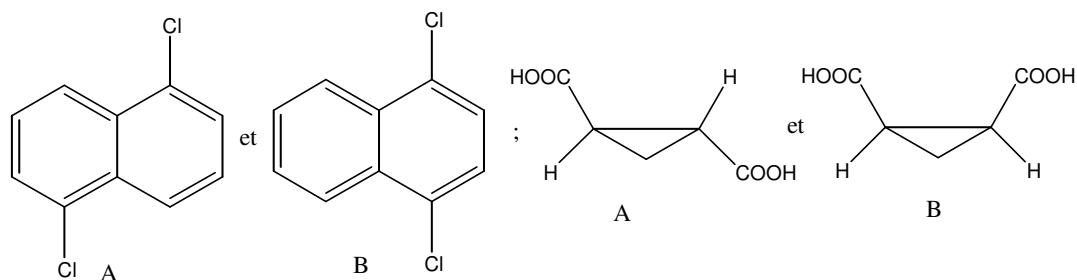
Exercices d'application

Peut-on faire la différence par RMN^1H entre les structure A et B suivantes ? Expliquer comment.

a)



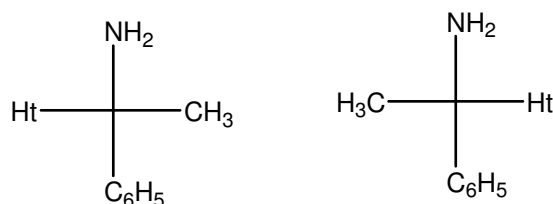
b)



II) Influence de la chiralité sur le spectre de RMN¹H

II - a) Spectres des énantiomères

Comme toutes les propriétés physico-chimiques, à part la rotation de la lumière polarisée, les spectres de RMN¹H des énantiomères et leurs racémiques sont identiques.



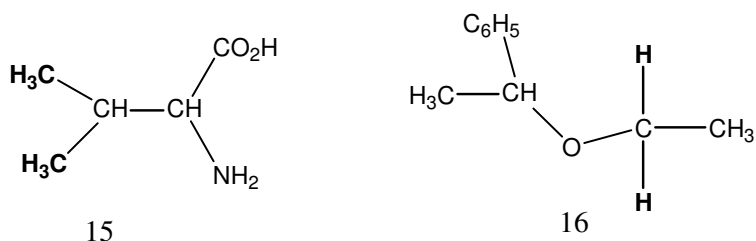
Cependant on a réussi à produire des différences de déplacements chimiques très faibles entre deux énantiomères, par l'utilisation des solvants optiquement actifs. Ce résultat ne contredit pas ce que nous avons avancé précédemment, mais il est dû vraisemblablement à l'interaction de type dipolaire qui s'établit entre le solvant et le composé étudié et qui en résulte, si le solvant est par exemple de configuration R, des diastéréoisomères dits d'association RR et RS qui sont donc des isomères géométriques dont les caractéristiques physico-chimiques sont différentes ; c'est ce qui explique la différence des déplacements chimiques dans ces conditions.

Cette méthode peut servir, par exemple à déterminer la pureté optique d'énantiomères imparfaitement séparés : il suffit de comparer les intensités par exemple des protons Ht, pourvu que le solvant optiquement actif donne lieu à des associations de type dipolaires.

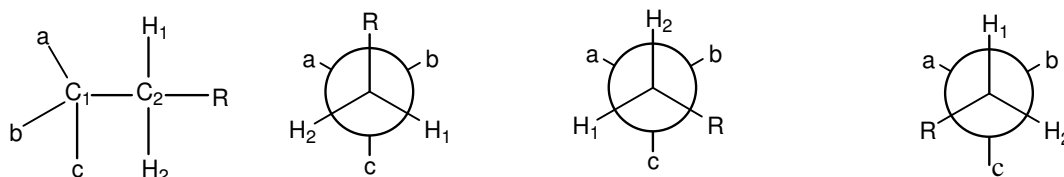
II - b) Influence des centres optiquement actifs sur les groupes voisins.

Si la molécule possède un centre optiquement actif, l'équivalence des protons ou des groupes voisins peut être supprimée par la seule présence de ce centre.

Ainsi on note la présence de deux doublets pour les méthyles de la L vanilline 15 et un système ABX₃ pour le méthylène de l'éthoxy à la place du quartet du composé 16.



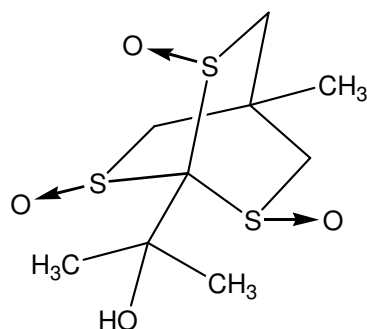
Ce phénomène peut être facilement expliqué par des projections de Newman de la structure modèle ci dessous. Les projections sont obtenues en faisant des rotations de 120° de C_2 par rapport à C_1 .



On remarque que dans les trois rotamères, les protons H_1 et H_2 n'ont pas les mêmes environnements ; c'est pourquoi ils ne sont pas magnétiquement équivalents.

Si on remplace R par H l'équivalence réapparaît.

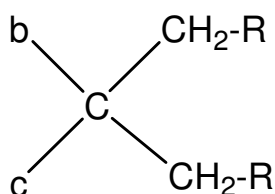
Ce phénomène de non équivalence magnétique a été également observé lors des études de molécules chirales ne possédant pas de carbone asymétrique :



Les deux méthyles du groupe isopropényle présentent un écart de 0,04 ppm

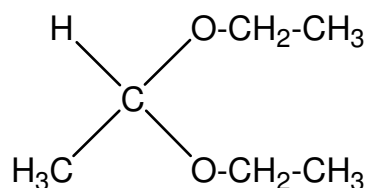
Structure en "Hélice"

Et aussi dans les cas de molécules pro chirales qui sont de formule générale :



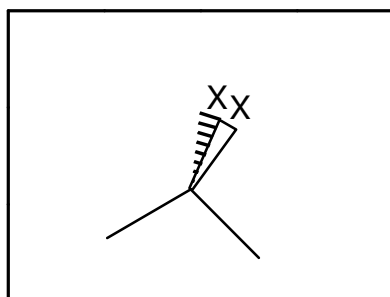
C'est à dire qu'elles sont obtenues en remplaçant le reste a par le reste $-CH_2-R$

Exemple :

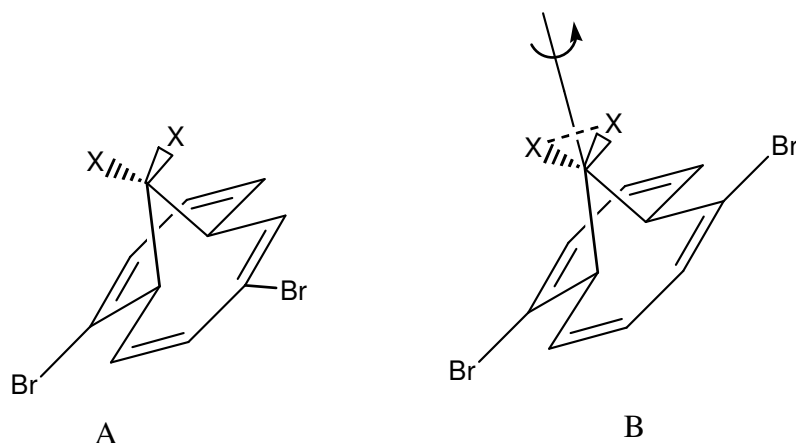


Dans le spectre de ce composé, les groupements éthyles se présentent sous forme d'un système ABX₃; les CH₂ résonnent sous forme de seize raies.

D'une manière générale chaque fois qu'un groupe -CX₂-R est voisin d'un centre chiral ou prochiral, les X deviennent **non équivalents**, on dit qu'ils sont **diastéréotopes**. Si au contraire, l'environnement des X est équivalent par réflexion, ils sont dits **énantiotopes**. Dans ce dernier cas on a soit que l'angle XCX est bissecté par un plan :



Soit que la molécule possède un axe de symétrie d'ordre 2 (A₂) perpendiculaire à la droite X-X.



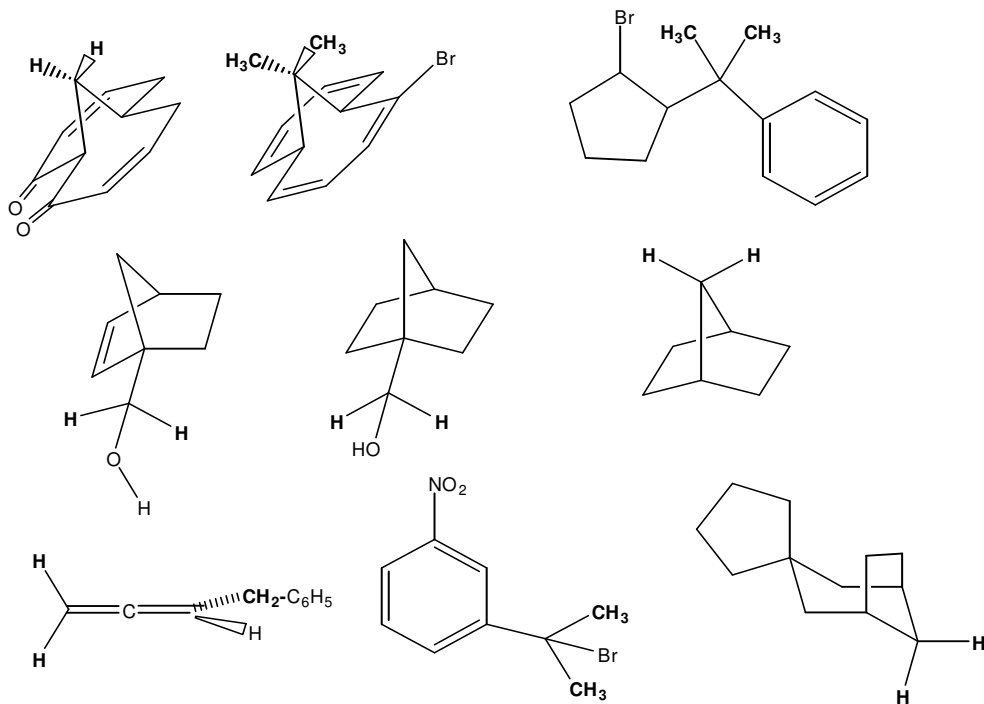
L'isomère B possède un axe de symétrie (A₂) ⊥ à la droite X-----X, ces deux protons sont équivalents. Par contre les protons de l'isomère A sont magnétiquement non équivalents.

Remarque.

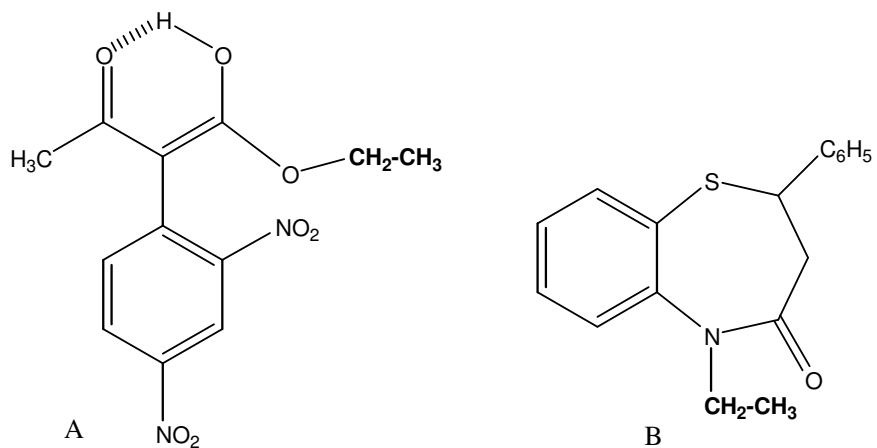
Le groupe -CX₂-R peut être un moyen pour détecter la chiralité ou la non chiralité d'un système cyclique. C'est un argument supplémentaire, qui s'ajoute aux déplacements chimiques et aux constantes de couplage, pour caractériser les molécules comportant ces groupes.

Exercices.

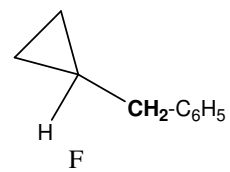
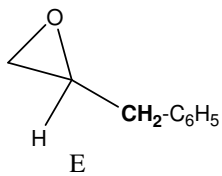
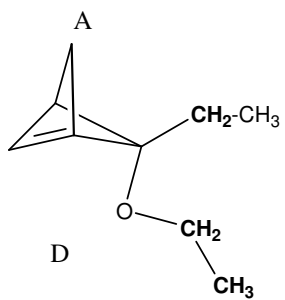
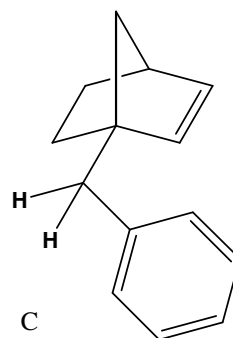
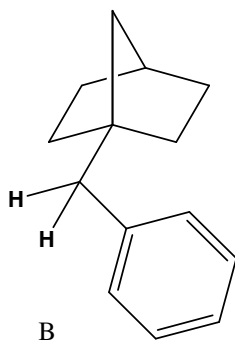
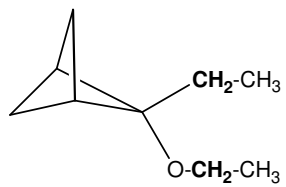
1) Dites, si dans les composés suivants, les protons ou les groupes de protons sont diastéréotopes ou énantiotopes.



2) Les protons des groupes méthylènes des composés A et B, résonnent à température ambiante sous forme d'un système ABX₃. Donner les conformations les plus probables.



1) Donner le nombre de pics des groupes en gras des composés A- F. On néglige le couplage longue distance.



L'influence dynamique des molécules sur les spectres de RMN

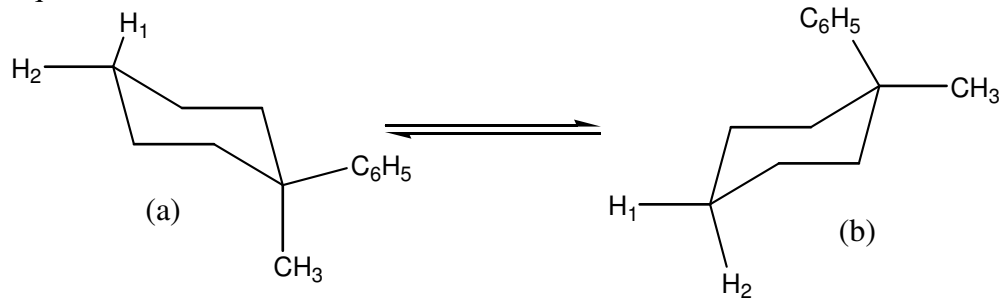
Les effets dynamiques des molécules sont de deux types : inter ou intra moléculaire.

- **Les effets dynamiques intramoléculaires :**

Ils peuvent être dus à la rotation autour d'une liaison simple, aux équilibres conformationnels aux échanges chimiques d'un proton mobile entre deux sites, ou à la tautomérie de valence.

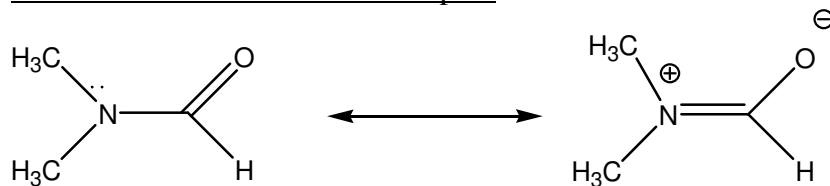
Exemples :

Equilibre conformationnel :



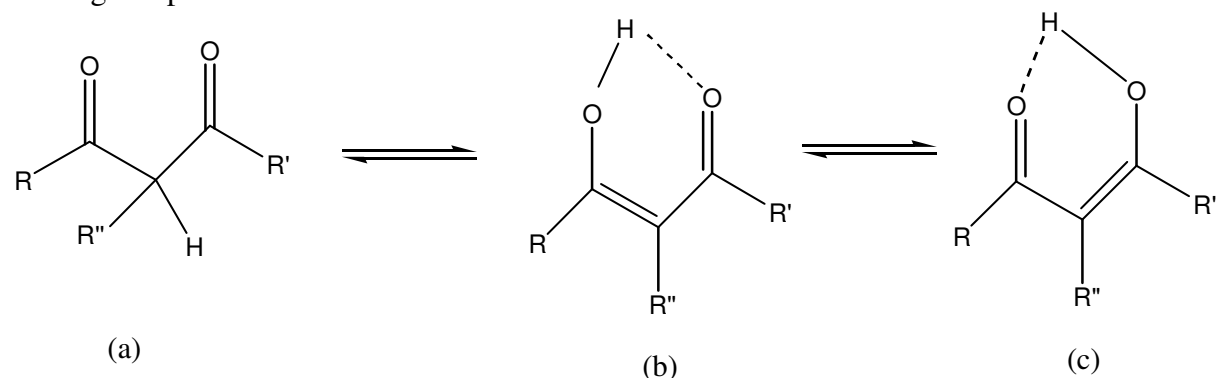
Si l'équilibre conformationnel est plus lent que le temps d'acquisition de la RMN, les deux protons H_1 et H_2 n'ont pas le même environnement magnétique, ils résonneront sous forme d'un système AB.

Rotation autour d'une liaison simple :



Ici la rotation autour de la liaison est partiellement empêchée par la conjugaison. Les deux méthyles ne sont plus équivalents. Ils résonnent sous forme de deux singulets.

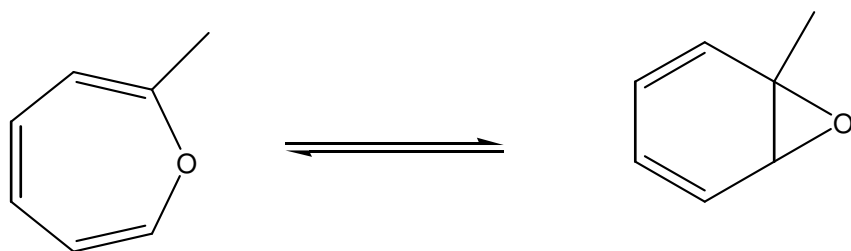
Echange de proton mobile



Ce type d'influence dynamique dépend de tous les paramètres de stabilité.

La prépondérance d'une structure, ou la coexistence de l'ensemble, sera fonction donc de la température, du pH mais aussi des effets électronique des groupements substituants.

Tautomérie de valence.



Cet équilibre est tellement rapide à température ambiante qu'on n'observe qu'un seul signal de RMN¹H. Ce n'est qu'en descendant à très basse température (-123°C) qu'il a été permis d'observer la présence de deux signaux relatifs aux groupes méthyles des deux structures.

- **les effets dynamiques intermoléculaires :**

Quant aux effets intermoléculaires ils sont dus principalement, dans leur majorité, aux liaisons hydrogènes qui provoquent des échanges de protons entre les molécules, et par conséquent le spectre de RMN est modifié. C'est le cas par exemple du spectre de l'éthanol :

Lorsque le spectre de celui-ci est enregistré à l'état pur figure (a),

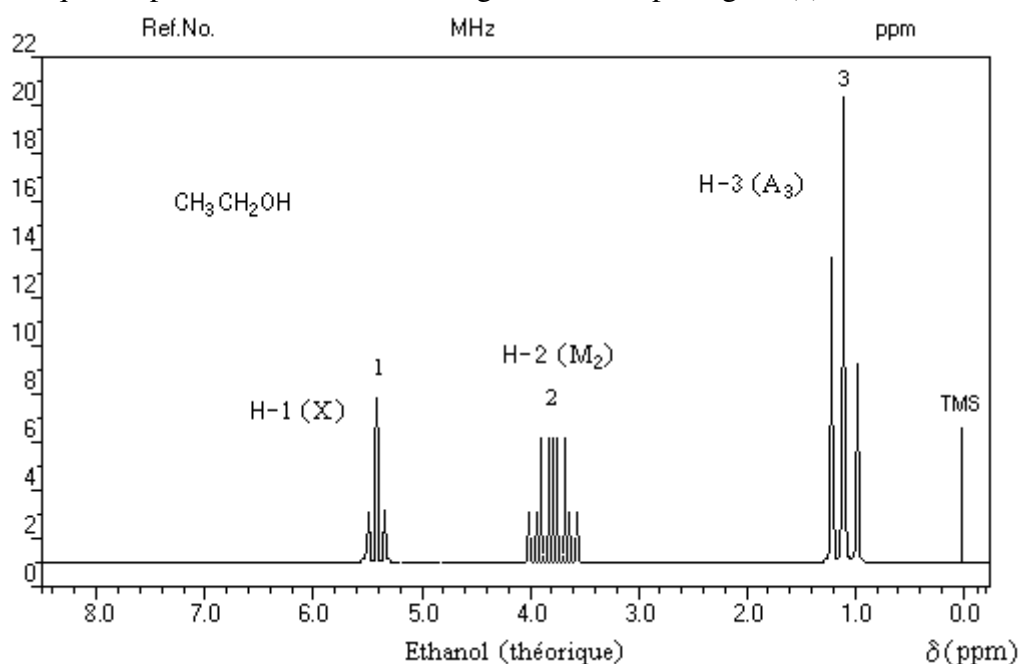
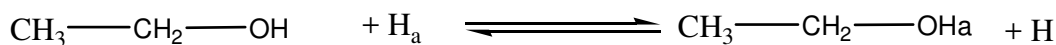


Figure (a)

le proton de l'hydroxyle est couplé avec le méthylène (CH₂), il apparaît sous forme d'un triplet. Alors que dans le spectre de l'éthanol 95 (5% H₂O) (figure b), le spectre est plus simple, l'hydroxyle apparaît sous forme d'un seul pic large. Le couplage de celui-ci avec le méthylène disparaît. Ce même résultat est observé si on ajoute quelques gouttes d'acide trifluoroacétique à l'éthanol pur.

L'explication vient du fait qu'il s'établit un équilibre d'échange rapide du proton entre l'eau et l'alcool (cas de l'éthanol 95) ou entre l'acide trifluoroacétique et l'éthanol. Cet échange est suffisamment rapide devant le temps d'acquisition de la RMN pour que les protons du méthylène CH₂ ne distinguent pas les deux états de spin (1/2 et -1/2) du proton OH.



Tout se passe comme s'il n'y'a pas de couplage.

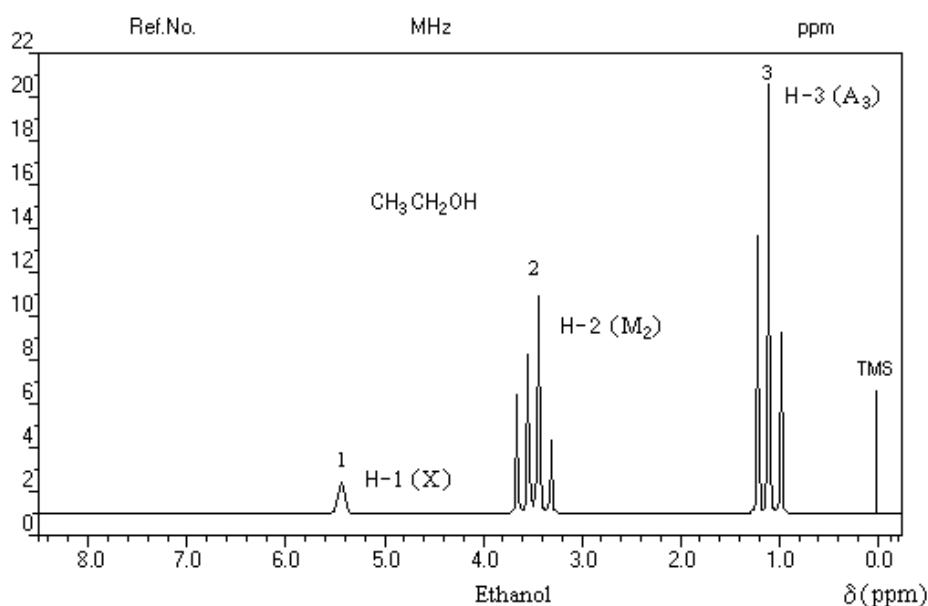


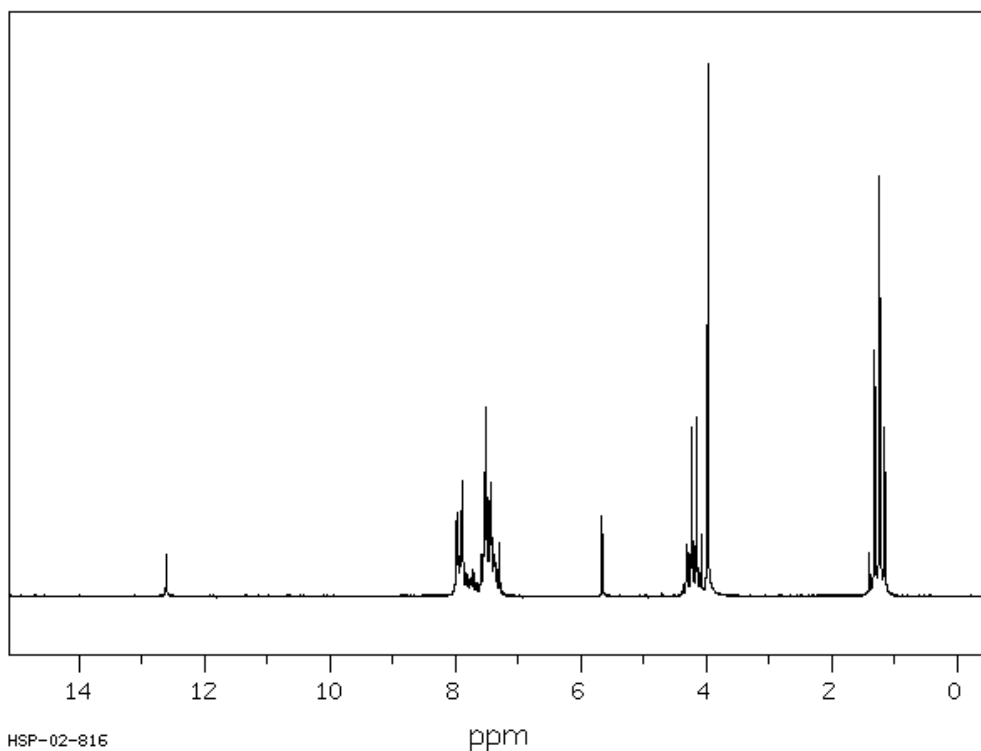
Figure (b)

Les effets dynamiques intra ou intermoléculaires induisent donc des échanges. Ces échanges peuvent être rapides, lents ou intermédiaires par rapport au temps d'acquisition de la RMN. Ainsi si on a un proton H qui s'échange entre deux sites A et B de fréquences de résonances respectives ν_A et ν_B , plus l'échange est lent plus les signaux sont discernables. Mais si par un mécanisme approprié (acidité, température.. .) on augmente progressivement l'échange, les deux raies coalescent (disparaissent) (échange intermédiaire) et finissent par donner une seule (échange rapide).

- **Application.**

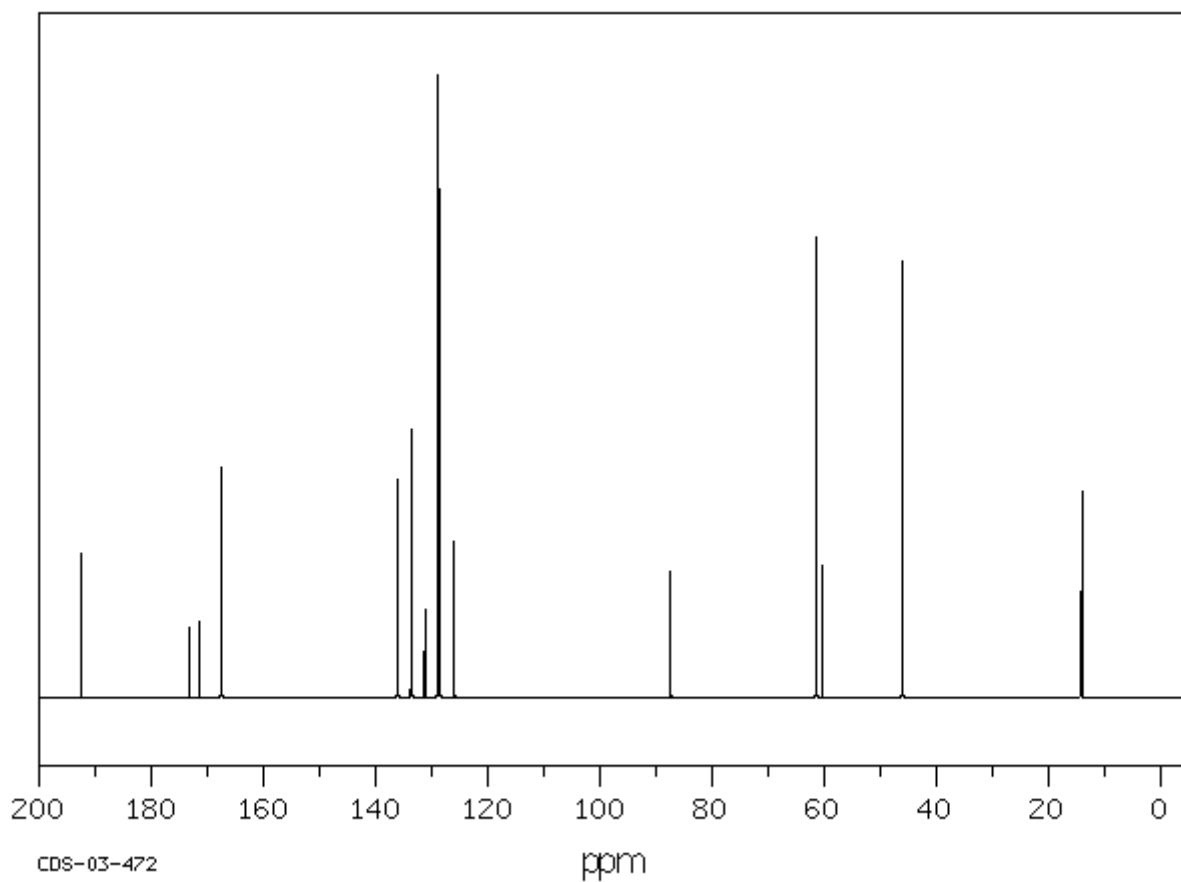
Examinons l'influence dynamique de l'équilibre cétone-énol sur le spectre de RMN de deux composés β di carbonylés : l'acétoacétate de méthyle et la benzoylacétate d'éthyle.

- a- Ecrire les équilibres relatifs à chaque composé. Quelles sont les structures probables relatives aux spectres de RMN donnés ?
- b- attribuer les paramètres spectraux des groupements aliphatiques des spectres de RMN¹H et de RMN¹³C aux structures correspondantes.
- c- Quel est le pourcentage de chaque isomère ? Pour ce faire, peut-on utiliser la RMN¹³C ?



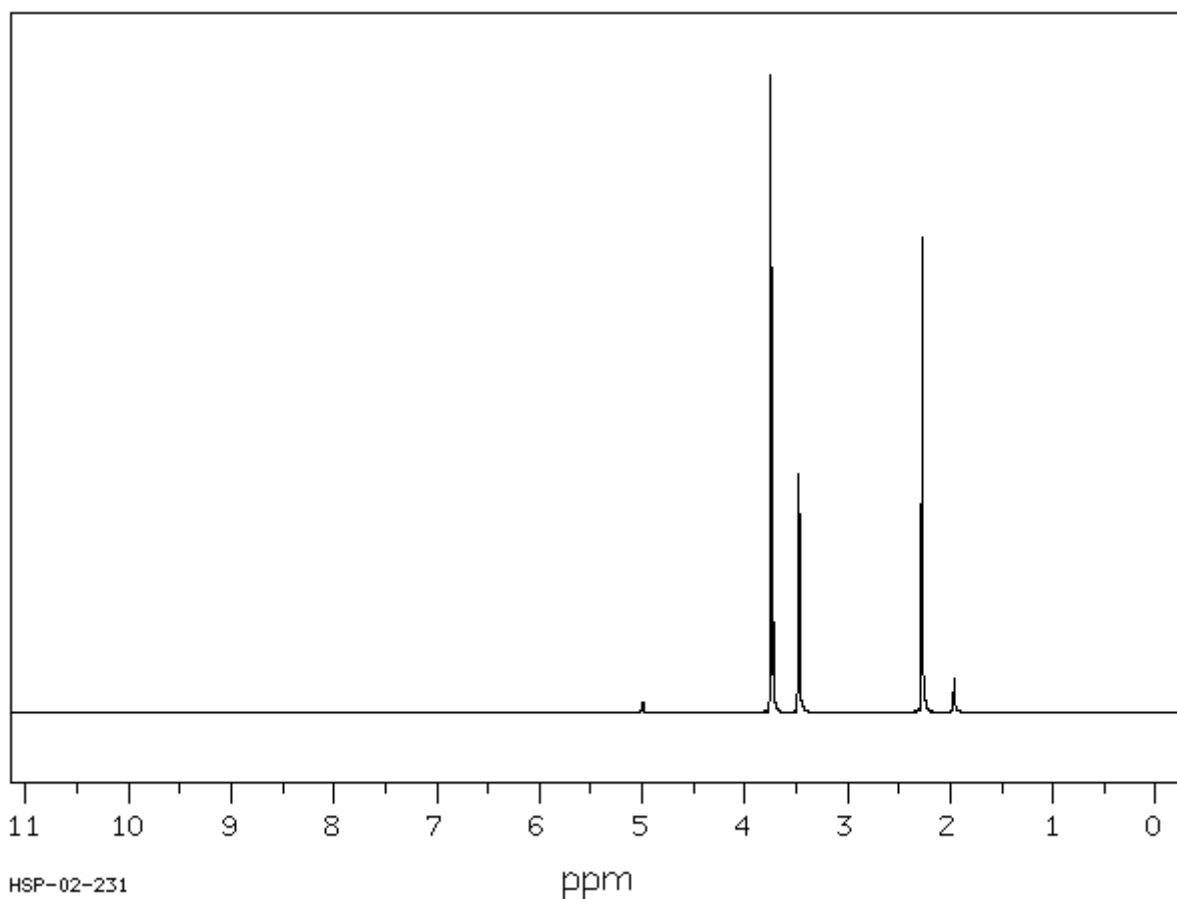
Spectre de RMN¹H du benzoylacétate d'éthyle

Hz	ppm	Int.	Hz	ppm	Int.
1129.21	12.609	79	666.16	7.439	196
715.72	7.992	142	664.37	7.419	109
714.10	7.974	156	661.98	7.392	65
712.65	7.958	76	661.55	7.387	64
711.62	7.946	73	660.44	7.375	80
710.17	7.930	76	659.67	7.366	64
708.54	7.912	157	657.36	7.340	50
708.12	7.907	159	507.06	5.662	149
705.98	7.883	217	386.66	4.318	97
704.70	7.869	59	384.52	4.294	83
700.77	7.825	44	379.48	4.238	318
698.55	7.800	41	377.34	4.214	103
695.13	7.762	36	372.30	4.157	338
694.27	7.753	35	370.42	4.136	54
691.88	7.726	32	365.30	4.079	117
690.94	7.715	49	359.14	4.011	33
680.43	7.598	59	356.15	3.977	1000
679.32	7.586	79	125.01	1.396	81
676.59	7.555	78	117.75	1.315	461
675.65	7.545	140	115.27	1.288	47
673.77	7.524	355	110.66	1.236	791
671.46	7.498	185	108.44	1.211	66
669.67	7.478	103	106.90	1.194	35
667.70	7.456	127	103.48	1.156	318
666.67	7.444	213	101.34	1.132	30



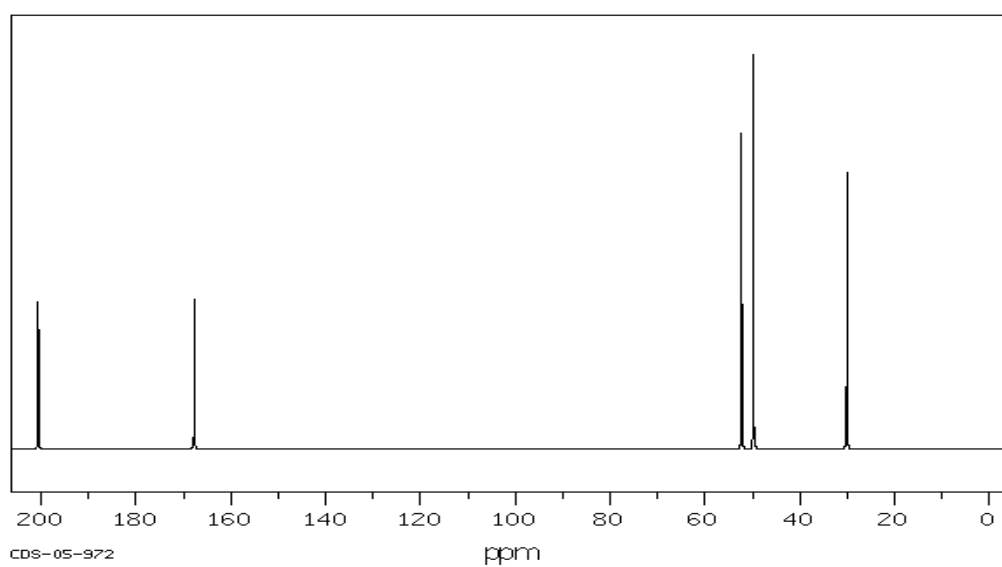
Spectre de RMN¹³C du benzoylacétate d'éthyle

ppm	.
192.54	128.55
173.22	128.51
171.44	126.05
167.52	87.39
136.07	61.43
133.72	60.32
133.47	45.98
131.25	14.30
128.78	14.07



Spectre de RMN¹H de l'acétoacétate de méthyle

Hz	ppm	Int.
335.44	3.746	1000
333.31	3.722	142
311.13	3.474	374
203.56	2.273	745
175.56	1.961	53



Spectre de RMN¹³C de l'acétoacétate de méthyle

ppm Int.

200.61

167.70

52.25

49.79

30.08

INTERACTION DE PSEUDOCONTACT

Réactifs de déplacements chimiques

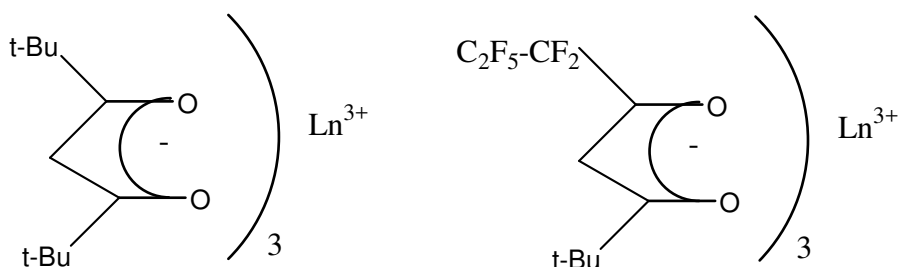
Lanthanides shifts reagents (LSR)

I) Introduction.

Certaines molécules possèdent des centres paramagnétiques fortement anisotropes, dus à l'existence d'électrons de valence non appariés. Parmi lesquelles, les complexes des métaux de terre rares, appelés lanthanides, exercent une grande influence sur la résonance des protons, sous forme d'interactions magnétiques de type dipolaires (à travers l'espace). La découverte de l'utilité des lanthanides en RMN¹H est due à Hunckley qui, pour la première fois en 1969 a montré qu'un chélate de terre rare : le tridipivaloylméthane d'Europium induisit de forts déplacements paramagnétiques dans le spectre de RMN¹H du cholestérol. Depuis, plusieurs chélates ont été synthétisés et utilisés, pour résoudre différents problèmes de structures ou d'attribution de signaux.

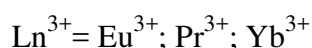
II) Les chélates.

Ce sont pour la plupart des β- dicétones comportant un cation Ln³⁺ au centre, les plus utilisées sont les tris dipivaloylméthanoate et les tris heptafluorodiméthyl-octanoate de lanthanides Ln(dpm)₃ et Ln(fod)₃ :

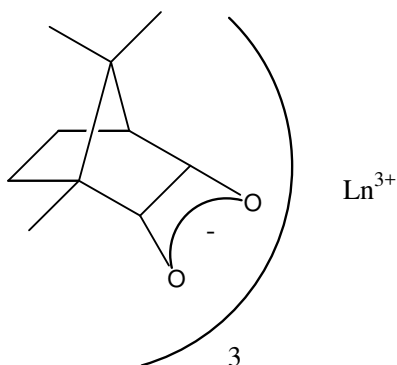


dpm= dipivaloylméthanoate

fod = 1,1,1,2,2,3,3-Héptafluoro-7,7-Diméthyl-4,6-Octanoate



Il existe aussi des chélates chiraux que l'on utilise pour résoudre les spectres de mélanges racémiques :



Par ailleurs, les chélates se complexent avec les composés organiques qui possèdent des groupements fonctionnels porteurs de paires libres.

Sander et William ont étudié leurs réactions de complexation avec les principaux donneurs. Selon ces auteurs, l'efficacité sur le déplacement chimique du groupe voisin du site complexé, décroît comme suit :

Amine > alcool > Cétone > aldéhyde > éther > ester > nitrile.

Cependant, comme toute réaction de complexation, l'encombrement stérique et la disponibilité du doublet doivent être considérés car des exceptions à cette règle ont été constatées ; par exemple dans le cas des benzodiazépinones, c'est le carbonyle qui réagit en premier lieu.

III) Applications

Comme nous l'avons déjà signalé, ils permettent de réduire des spectres complexes à des spectres de premier ordre, faciles à analyser et à interpréter et surtout, ils permettent d'extraire les constantes de couplage. Actuellement, Grâce à la RMN¹H de hauts champs ; supérieurs à 300 MHz et aux techniques de la RMN à deux dimensions, l'extraction des constantes de couplage et l'analyse des spectres sont devenus plus aisés, par contre l'application quantitative est beaucoup plus intéressante, car elle repose sur la relation d'approche du chélate au site de complexation. En effet, la géométrie du complexe LS (ligand-substrat) formé, donne des renseignements sur celle du substrat lui même :

Soit $\Delta_i = \delta_i - \delta_{i0}$

δ_i = déplacement chimique d'un proton H_i du substrat en présence du chélate.

δ_{i0} = // // // // libre.

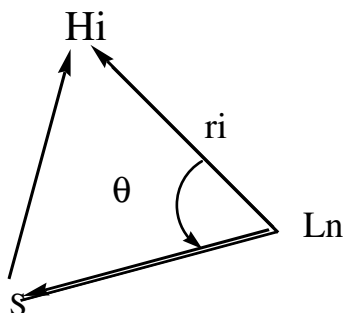
D'après la relation de Mac-Conell.

$$\Delta_i = K \frac{\cos^2 \theta_i - 1}{r_i}$$

Avec K = constante pour un complexe donné

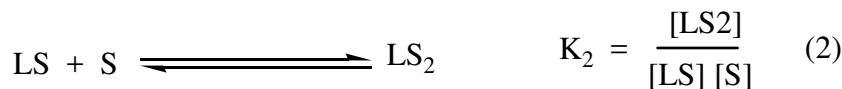
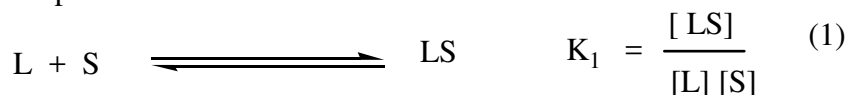
r_i = distance Ln- H_i

θ_i = l'angle formé par les directions Ln-H et Ln-site de complexation. (voir schéma)



L'addition progressive du chélate à la solution du substrat S montre que Δ_i est une fonction croissante du rapport L/S. Il existe donc un échange rapide, dans l'échelle du temps de la résonance magnétique nucléaire entre les molécules complexées du substrat LS et les molécules libres S.

On peut écrire :

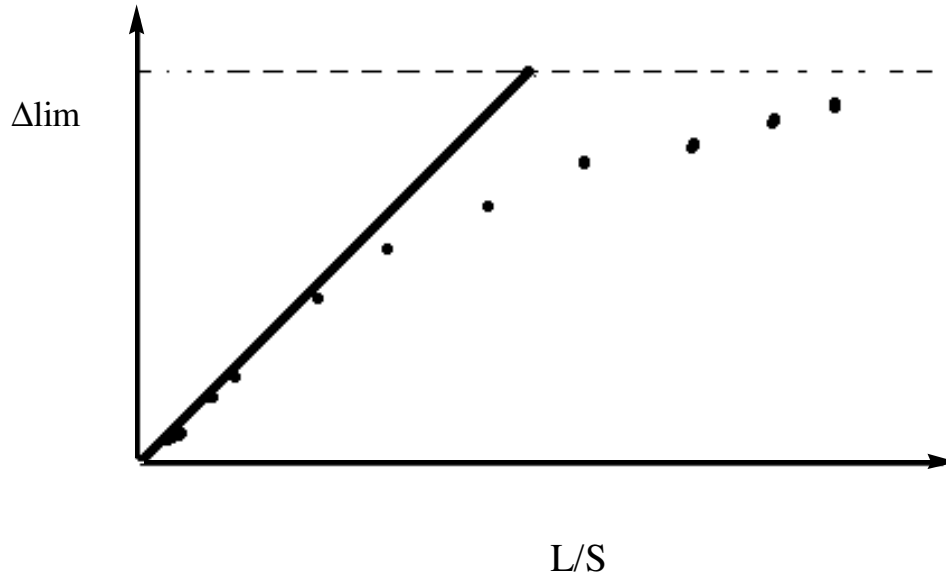


On montre que lorsque $[LS]$ est très petite devant $[S]$, Δ_i devient une fonction linéaire du rapport $[L]/[S]$.

Elle s'écrit :

$$\Delta = \Delta_{i_{lim}} \times \frac{1}{1 + \frac{1}{K}} \times \frac{[L]}{[S]}$$

$\Delta_{i_{lim}}$ est la valeur de Δ_i atteinte pour une complexation totale du substrat. On l'obtient généralement par extrapolation.



Pour étudier la géométrie du complexe LS il suffit de tracer les courbes expérimentales $\Delta_i = f(L/S)$ qui se réduisent à des droites de pente :

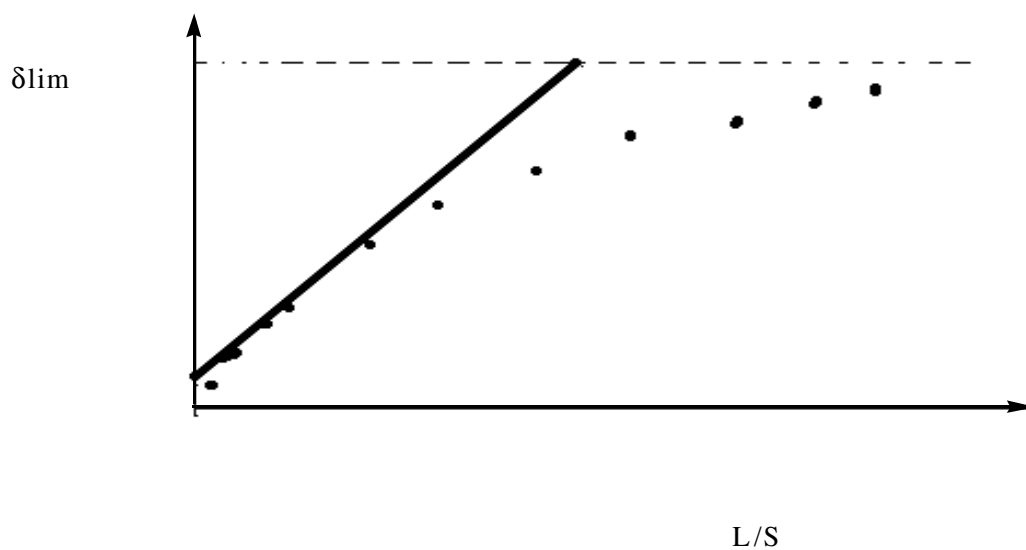
$$\Delta_{i_{lim}} \times \frac{1}{1 + \frac{1}{K}}$$

si $[S] \ll [LS]$.

Remarque :

-Le rapport L/S peut varier par addition de S en maintenant [L] fixe ou inversement par addition de L en maintenant [S] fixe.

-On peut aussi tracer sans aucune erreur d'interprétation les courbes $\delta_i = f(L/S)$.



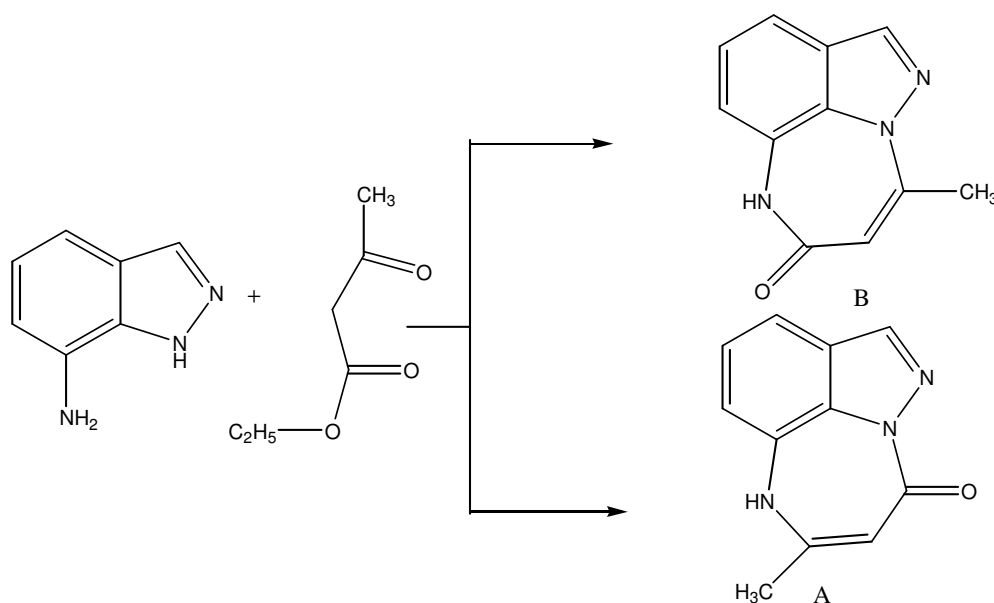
- Les protons dont les Δ_i ou les δ_i subissent le plus de variation, sont ceux qui sont les plus proches du ou des sites de complexation.

IV) Propriétés des LSR

Propriétés	dpm	fod
Solubilité dans les solvant organiques	+	++
Formation de complexes avec des bases fortes	+	+
Formation de complexes avec des bases faibles	-	+
Instabilité avec les acides faibles, phénols	-	+

V) Exemple d'application.

L'action du 7- aminoindazole sur l'acétylacétate d'éthyle à reflux du xylène a permis d'isoler un seul produit, qui selon son spectre masse et de son spectre de RMN¹H, pris dans le diméthylsulfoxyde deutérié, peut avoir la structure A ou la structure B.



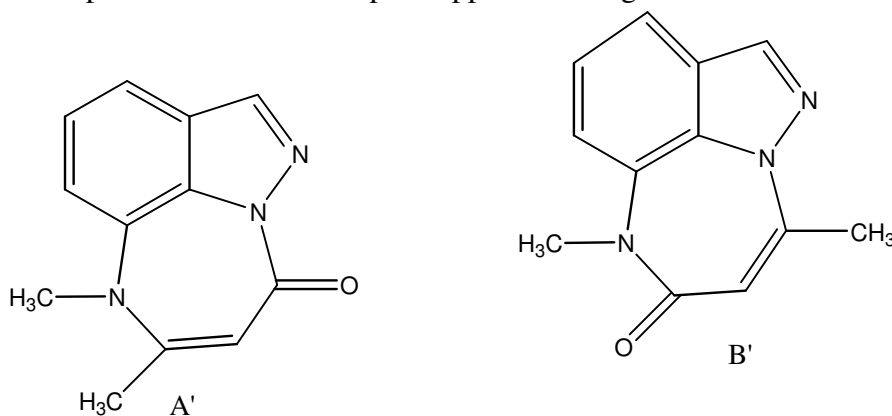
Pour résoudre ce problème de structure, les auteurs ont pensé à utiliser les LSR non pas sur le produit lui même, mais sur son dérivé monométhylé, car d'une part ce dernier est soluble dans le CDCl₃ ce qui minimise l'interaction solvant-LSR (en comparant avec le DMSOd₆) et d'autre cela permet d'ajouter un autre groupement dont le déplacement chimique pourrait- être affecté par l'ajout du LSR

Le produit monométhylé peut avoir la structure A' ou B' selon qu'il provient de A ou de B.

Généralement, le mode opératoire consiste à peser 30 à 60 mg de substrat dans le tube de RMN, auxquels on ajoute 0,5 ml de CDCl₃. On enregistre d'abord le spectre du substrat libre,

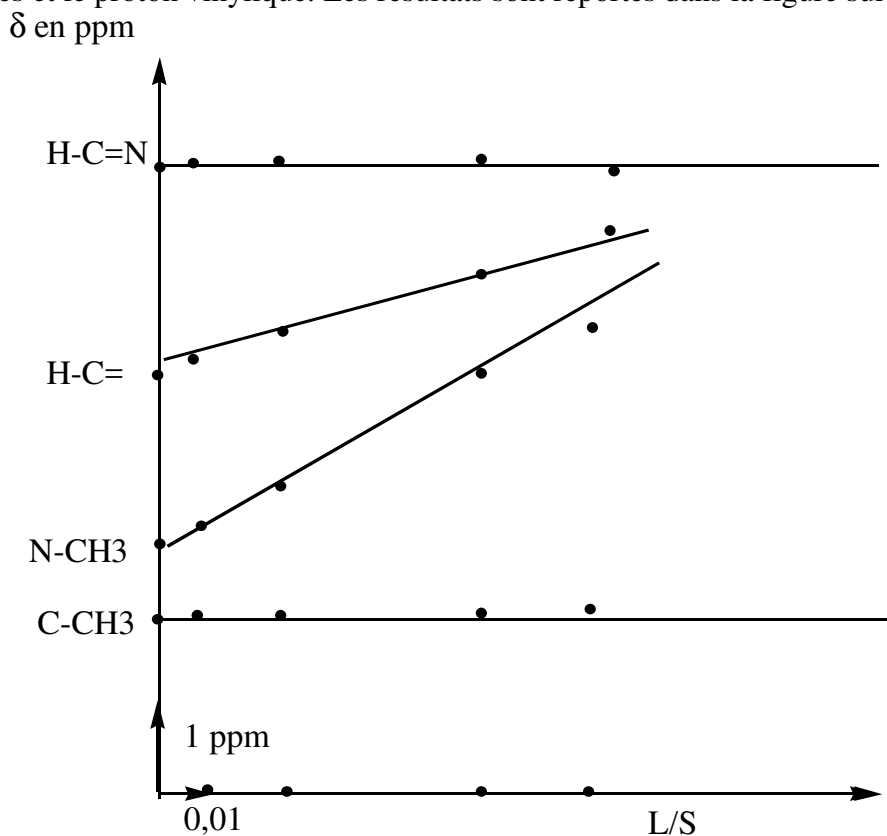
puis par addition progressive du LSR (40 à 50mg en tout) choisi, on enregistre d'autres spectres.

Les auteurs ont utilisé l'Eu(fod)₃, pour un rapport L/S < 0,3. Ils ont enregistré quatre spectres en plus de celui du substrat libre, puis ils ont tracé les courbes $\delta_i = f(L/S)$ des principaux groupements susceptibles d'être affectés par l'approche du ligand



:

Le proton de l'hétérocycle pyrazolique, car situé à côté du doublet libre de l'atome d'azote, les deux méthyles et le proton vinylique. Les résultats sont reportés dans la figure suivante :



:

Interprétation des résultats :

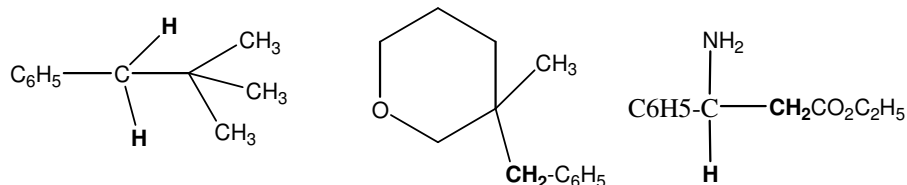
Les déplacements chimiques qui ont subi des variations notables sont ceux du groupe N-CH₃ et du proton vinylique ; la complexation a eu lieu donc sur l'oxygène du carbonyle et non sur l'atome d'azote de l'hétérocycle. D'autre part, le fait que ces deux groupements sont affectés prouve que la structure en question est B', car si c'était A', le déplacement chimique de N-CH₃, étant loin du carbonyle, ne subirait aucune influence. Par conséquent, la structure du produit de départ est **B**

Annexe I Examens de RMN¹H

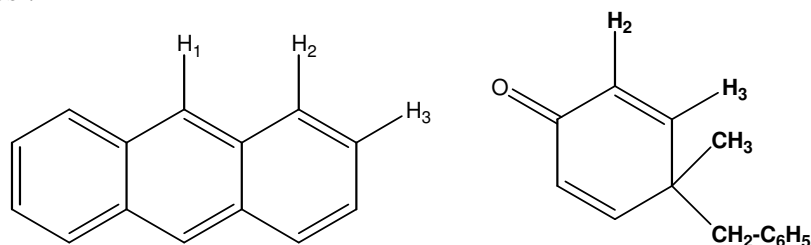
Session Juin 1998

I/ Questions de cours

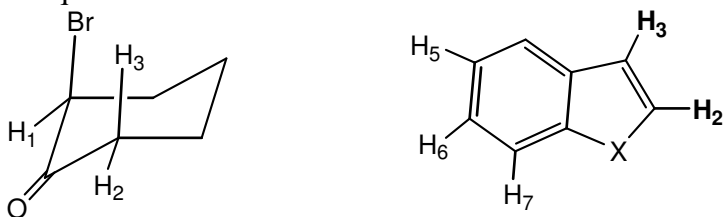
- 1) Quel est le système de spin des groupements indiqués dans les composés suivants ?



- 2) Classer par ordre de déblindage croissant, les protons indiqués dans les structures suivantes :



- 3) a- La constante de couplage dépend-elle du champ magnétique appliqué ? justifier.
b- quelles sont les constantes de couplage qui peuvent exister entre les protons indiqués dans les molécules suivantes

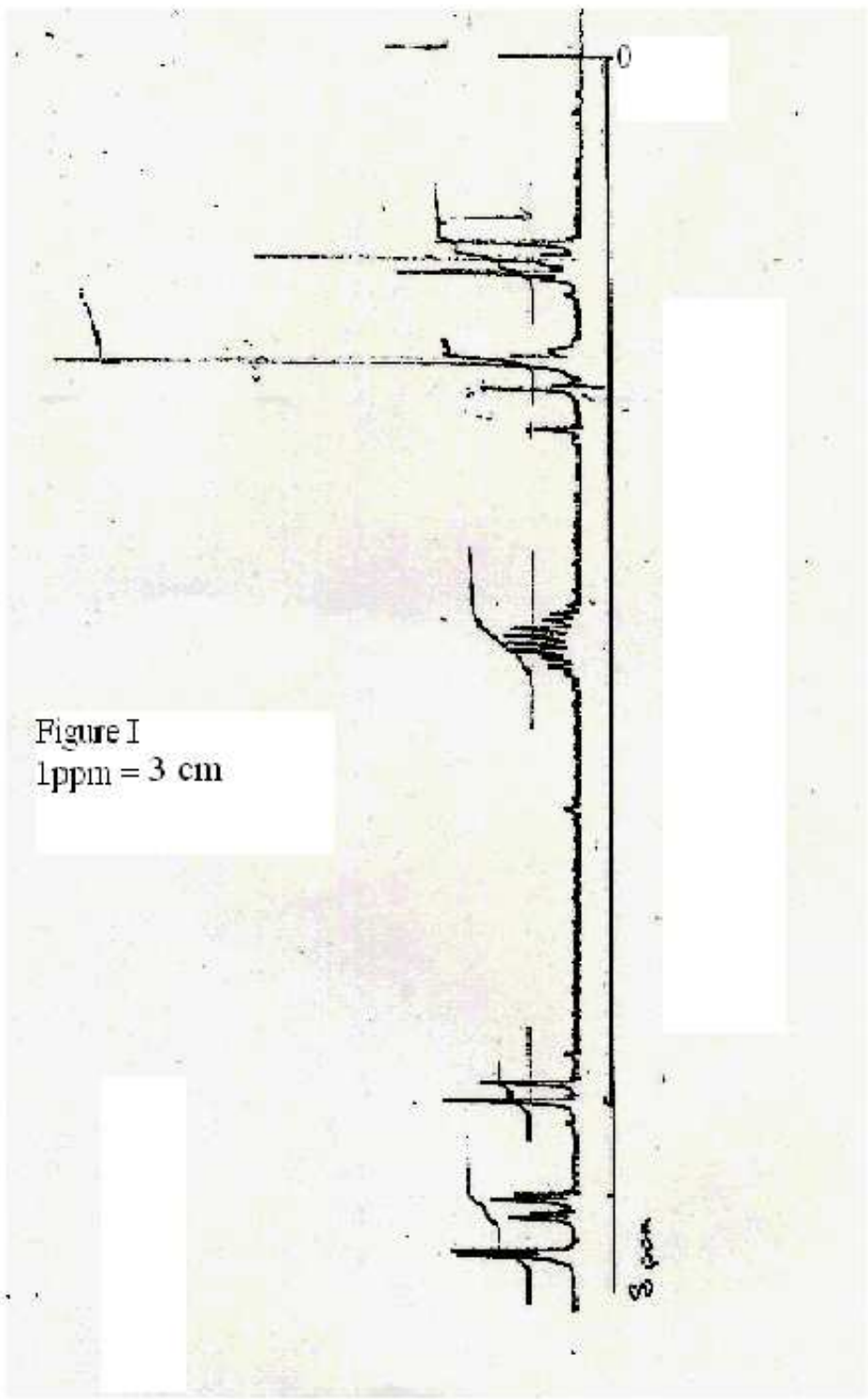


X= O, S, NH

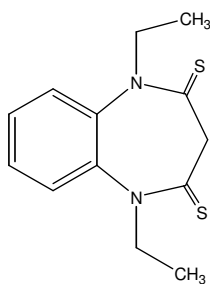
- 4) Dans quelles conditions, peut-on mesurer les pourcentages de deux inverses optiques, issus d'une réaction de synthèse asymétrique par la RMN¹H ?

III/ L'arylation de l'acétylacétate d'éthyle par le 2,3-dinitrochlorobenzène dans l'éther, en présence de l'éthanoate de sodium, a permis d'isoler le composé monoarylé correspondant, sous forme énolique. ($\delta_{OH} > 10\text{ppm}$). voir son spectre, figure I

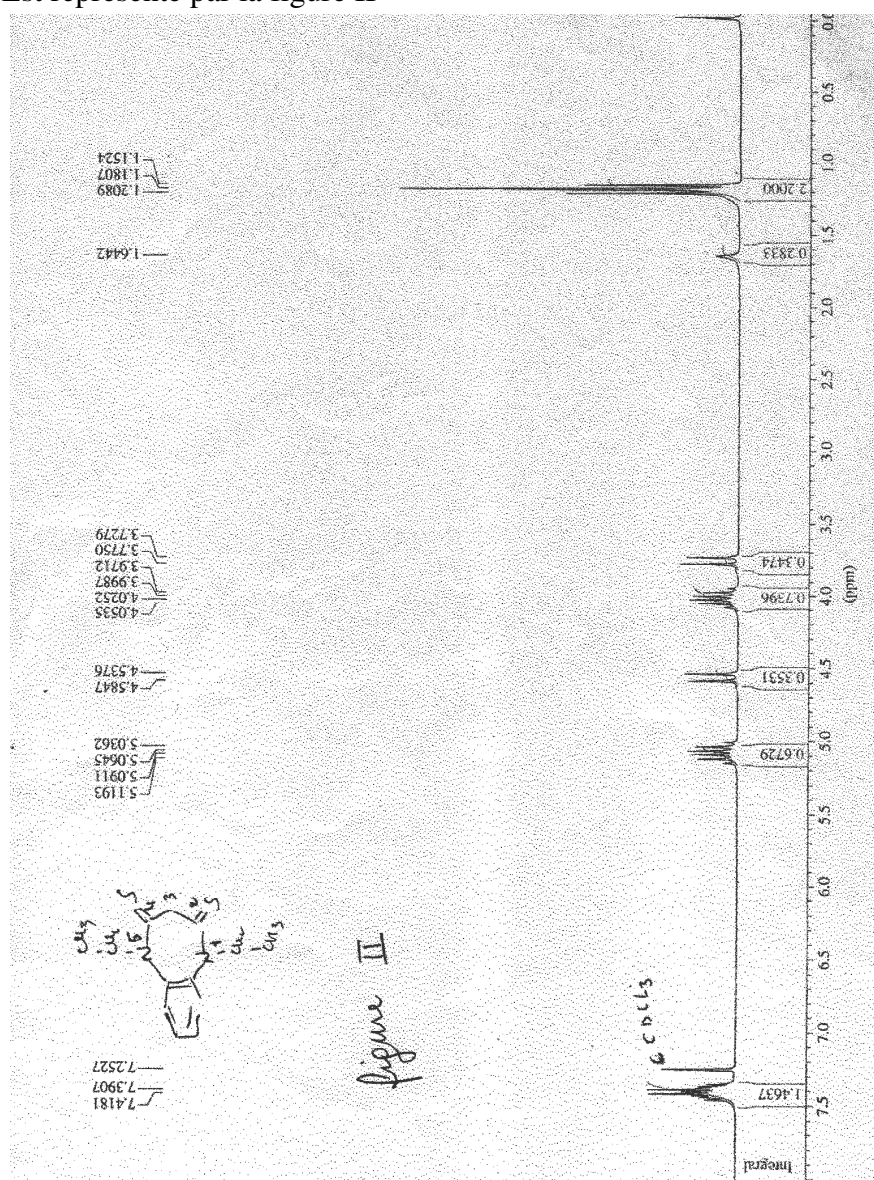
- 1) Quel est à partir du spectre le système de spin de l'éthoxy ?
- 2) Attribuer les différents signaux du spectre, et en déduire la structure de ce composé.
- 3) Les données spectrales permettent-elles d'avoir une idée sur la chiralité de la molécule dans les conditions opératoires ? justifier.



III/ Le spectre de RMN¹H de la 1,5-diéthyl[1,5] Benzodiazépinedithione :



Est représenté par la figure II



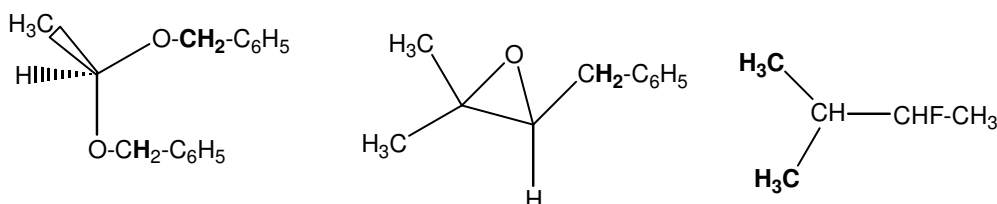
- 1) les groupements méthylènes de l'éthyle sont-ils énantiotopes ou diastériotopes ? justifier.
- 2) analyser au second ordre le système correspondant au méthylène en position 3.
- 3) représenter la conformation privilégiée.

Session de juin 2000

I) Questions de cours :

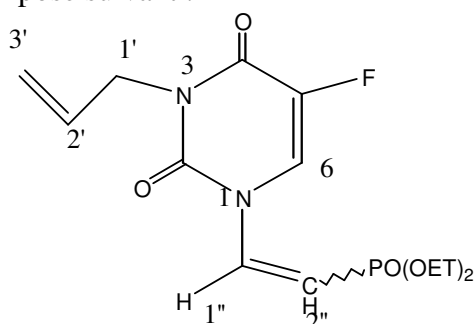
- a- Utiliser les règles traitant des systèmes de spins pour :
- établir la matrice hamiltonienne du système à trois spins ABC
 - trouver les déterminants séculaires et calculer la valeur de H_{22} .
- b- Définir le système ABX, et en donner deux exemples de votre choix.
- établir son diagramme énergétique. Quelle est dans ce cas la règle de sélection ?
 - Quel est l'aspect (nombre de pics) de chaque partie de son spectre de RMN1H ?

II) Les groupements en caractères gras sont-ils magnétiquement équivalents ? Justifier vos réponses.



Quelles sont les formes les plus probables, sous lesquelles apparaîtront-ils dans leurs spectres ?

I) 1-On considère le composé suivant :



Donner les différents couplages possibles de la partie allylique.

1- Son spectre de RMN1H pris dans le DMSO_{d6} a donné les paramètres suivants :

δ (ppm) en gras.

8,65 (d, $J=6,9\text{Hz}$; 1H) ; **7,74** (dd, $J=15,9\text{Hz}$; $J=18,1\text{Hz}$ 1H) ; **6,17**(dd, $J=15,9\text{Hz}$; $J=10\text{Hz}$, 1H);

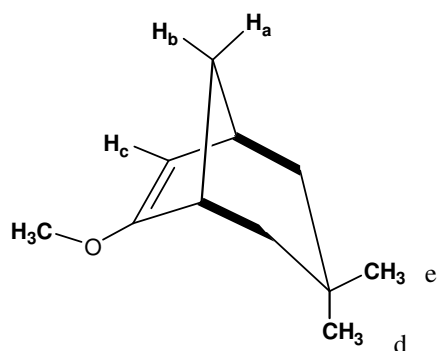
5,9-5,79 (m, 2H) ; **5,21-5,11**(m, 1H); **4,43**(m, 2H) ; **4,03**(q, $J=7\text{Hz}$ 4H) **1,25**(t, $J=7\text{Hz}$ 6H).

a/ Attribuer, en les justifiant, les différents déplacements chimiques.

b/ discuter l'isomérisation E- Z de la double liaison en α l'hétérocycle.

Sessions de rattrapage- 1999/2000

- I) L'ordre d'un spectre dépend-t-il du rapport : $J_{ij}/\nu_0\delta$? A partir de quelle valeur, un système de deux spins est de type AB ? Expliquer par quel moyen peut-on passer d'un système AB à un système AX.
- II) Classifier par ordre de déblindage croissant les protons **a, b, c et CH3** ; puis les méthyles d et e de la structure suivante :



Justifier vos réponses.

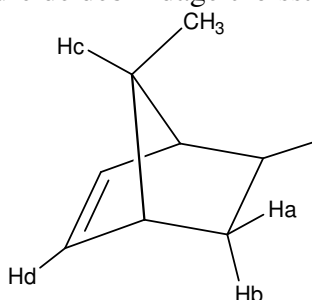
III) Le spectre de RMN¹H à 250MHz, pris dans le DMSO_{d6}, du composé hétérocyclique A est donné dans la figure I.

Donner les déplacements chimiques des différents protons : a , b , c , d , e , f , et g (le couplage J méta n'apparaît pas sur spectre)

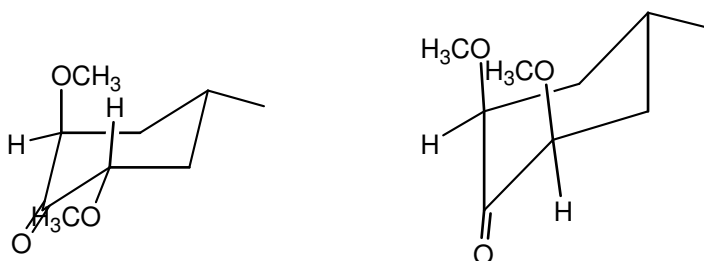
Justifier les déplacements relatifs des protons H_b et H_c.

Session de rattrapage- Novembre 2002

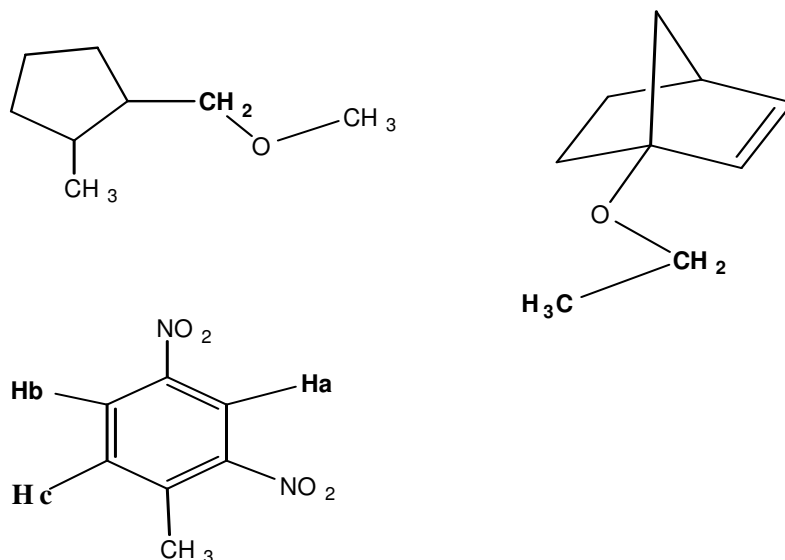
- 1) Classer les protons a-d par ordre de déblindage croissant. Justifier votre réponse.



- 2) Expliquer comment par RMN¹H on peut distinguer entre les deux structures.

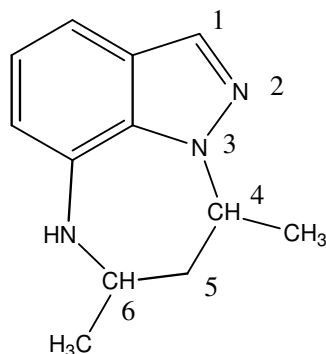


- 3) Quel est le nombre de pics le plus probable des groupements indiqués :



$J_o > J_m > J_p \approx 0$

4) Lors d'une manipulation des auteurs ont isolé deux diastéréoisomères **a** et **b** de même formule semi-développée **A**.



A

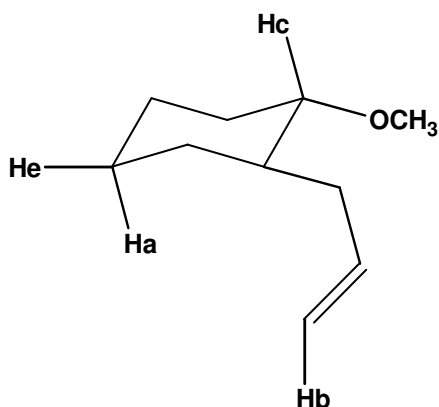
Les paramètres spectraux (J et δ) des positions 6 sont presque identiques pour les deux composés, par contre, ils ont constaté que H_4 de **a** est plus blindé que celui de **b** alors que le méthyle de cette même position de **a** est plus déblindé que celui de **b**.

a) expliquer ce résultat.

b) Sachant que H_4 et H_6 de **a** présentent les constantes respectives $^3J_{H_4H_5} = 9,8$ Hz et $^3J_{H_5H_6} = 9,78$ Hz, quelles sont les structures de **a** et de **b**.

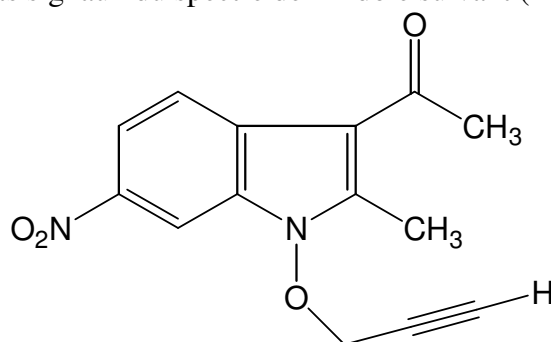
Session de rattrapage-Novembre 2002

- I) Classer par ordre de déblindage croissant les protons en caractères gras du composé suivant. Justifier vos réponses.



II) Donner de votre choix un système : AB, AB₂, ABX et AA'XX'.

III) Attribuer les différents signaux du spectre de l'indole suivant (fig).



On rappelle que : $J_o > J_m > J_p$

IV) la réduction du 3-ethylcyclohexanone R a permis d'obtenir deux alcool diastéréoisomères **a** et **b**, donner leurs structures sachant que les déplacements chimiques des protons en position 1 sont respectivement 2,98 et 3,45 ppm.

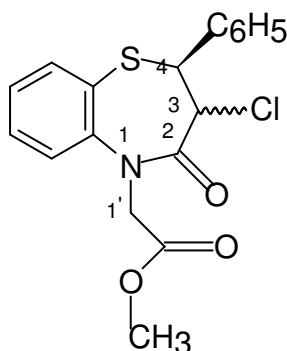
Année universitaire 2003/04

I) Question de cours

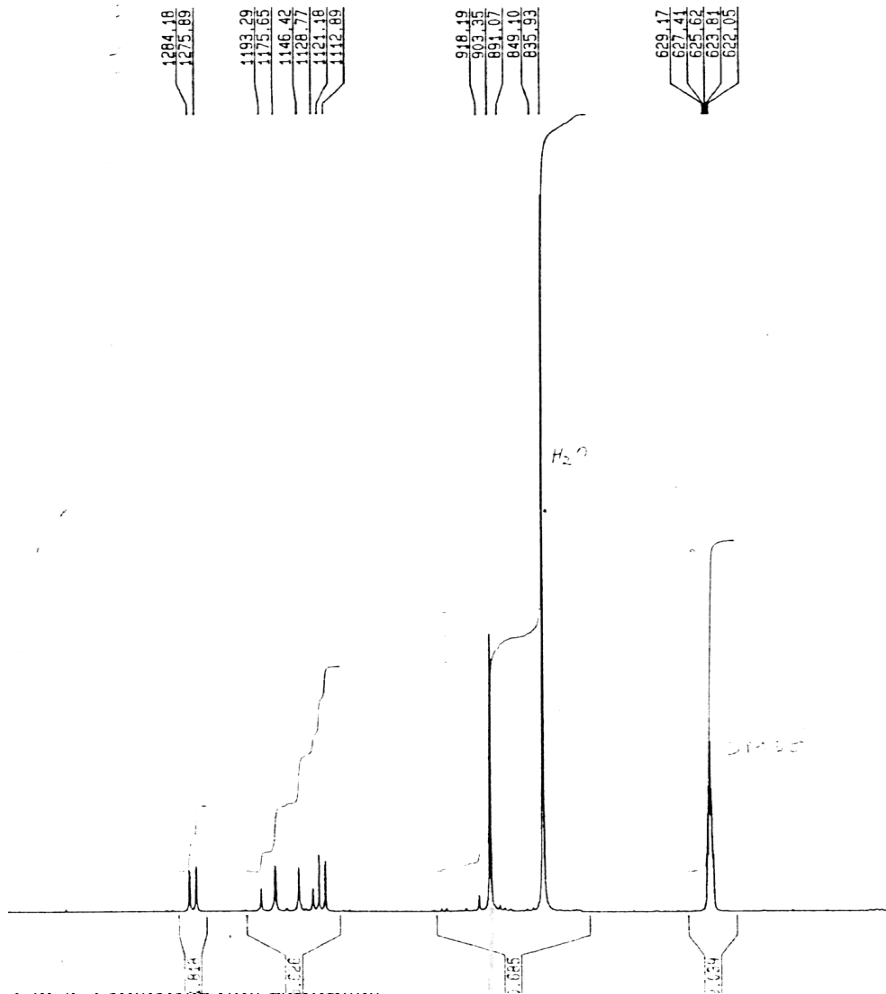
1- Quels sont les facteurs qui influencent la valeur de 3J ? Décrire brièvement les arguments, qu'apporte la valeur de 3J dans la détermination de certaines structures. Donner deux exemples de votre choix.

2- Quels sont les problèmes que les réactifs de pseudo contact (LSR) permettent de résoudre ? Donner un exemple.

II) Le spectre de RMN¹H, de la partie aliphatique, pris dans le DMSO-d₆ de la benzothiazinone :

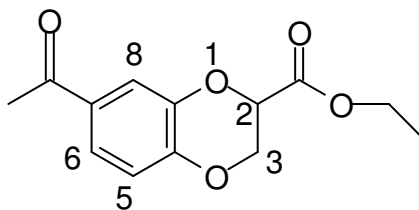


est donnée dans la figure A ci-jointe.



- 1- 3 et 4 : justifier vos réponses.
- 2- Attribuer les signaux de la partie aliphatique du spectre.
- 3- Discuter l'isomérisie cis-trans autour de la liaison C3 - C4

III) On considère la 1,4 benzodioxine suivante :



- 1- Quel type de spectre donnerait les protons des positions 2 et 3 ? justifier votre réponse.
- 2- Celui qui a synthétisé cette molécule a donné les paramètres spectraux suivant en faisant une analyse du spectre au premier ordre:
7,65 (d, 1H, J = 2,3 Hz); **7,53** (dd, 1H, J = 2,3 Hz, J = 8,3Hz) ; **6,94** (d, 1H, J = 8,3) ;
4,99 (dd, 1H, J = 2,9Hz, J = 3,6Hz) ; **4,38** (q, 1H, J=11,2Hz, J= 3,6Hz) ;
4,21 (q, 1H, J= 11,2Hz, J = 2,9Hz) ; **4,25** (m, 2H) ; **2,25** (s, 3H) ; **1,27**(t, J = 7,2Hz).
 Attribuer les déplacements chimiques des protons aromatiques.
- 3- Les déplacements chimiques des positions 2 et 3 donnés ici, correspondent – ils- aux vraies fréquences de Larmor ? Si non, décrire brièvement la méthode à suivre?
- 4- Quel est le système de spin de l'éthoxyle ? La molécule est –elle plane ? Justifier.

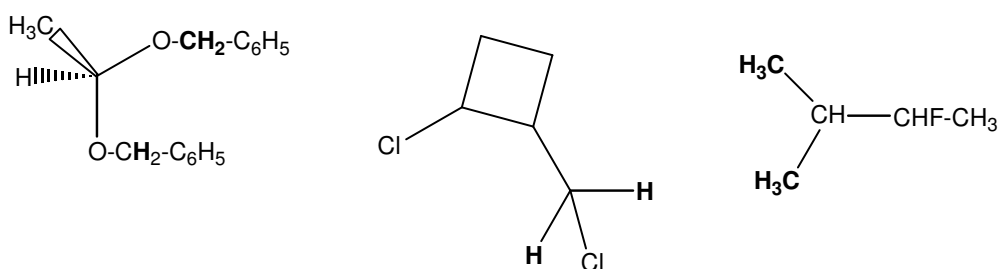
d = doublet ; dd = doublet dédoublés ; q = quartet ; m = multiplet ; s = singulet ; t = triplet

Année universitaire 2005/2006

I) Questions de cours :

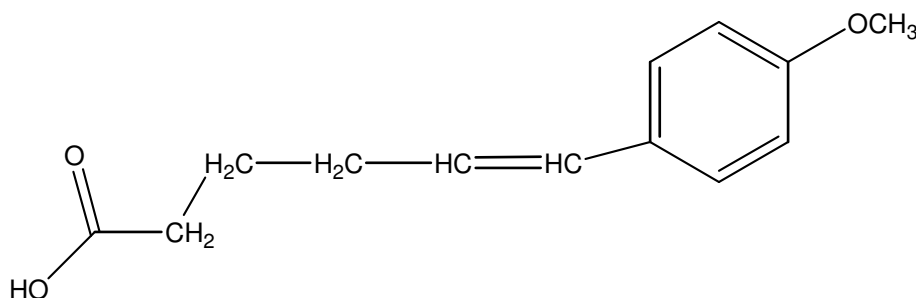
- a- Utiliser les règles traitant des systèmes de spins pour :
- établir la matrice hamiltonienne du système à trois spins ABC
 - trouver les déterminants séculaires et calculer la valeur de H_{23} .
- b- Définir le système ABX, et en donner deux exemples de votre choix.
- établir son diagramme énergétique. Quelle est dans ce cas la règle de sélection ?
 - Quel est l'aspect (nombre de pics) de chaque partie de son spectre de RMN¹H ?

II) Les groupements en caractères gras sont-ils magnétiquement équivalents ?



Quels sont les aspects les plus probables, sous lesquels apparaîtront-ils dans leurs spectres ? Justifier vos réponses.

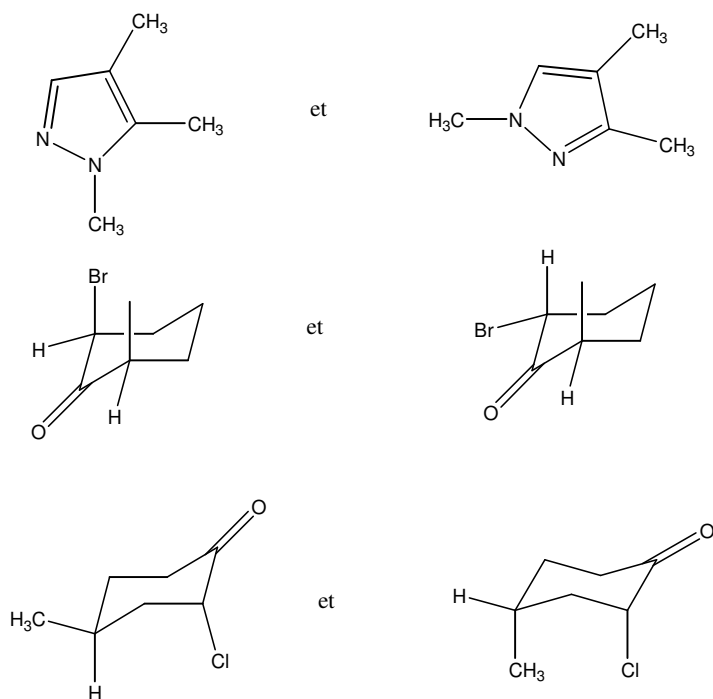
III) Le spectre de RMN¹H pris dans le CDCl₃ en présence de quelques gouttes de D₂O, de L'acide de formule semi développée :



a donné les termes spectraux suivants : δ (ppm) **7,26** (d, 2H, J=8,7 Hz) ; **6,59**(d, 2H, J=8,7 Hz) ; **6,35** (d, 2H, J=15,7 Hz) ; **6,10-5,96**(m, 1H) ; **3,08**(s, 3H) ; **2,41** (t, 2H, J=7,4 Hz) ; **2,26** (q, 2H, J= 7,4 Hz) ; **1,28** (quint, 2H, J=7,4 Hz).

- a- Attribuer, en les justifiant, ces différents paramètres.
 b- Discuter l'isomérisie géométrique E – Z de cet acide.

VI) Expliquer par RMN¹H, comment peut-on distinguer entre les structures isomères suivantes:



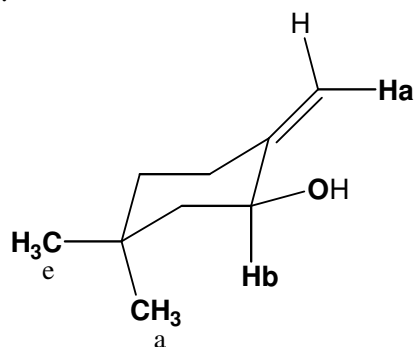
Année universitaire 2007/2008

Examen de RMN¹H durée 1h 30 mn

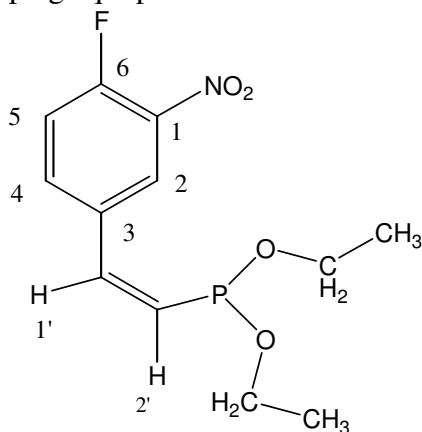
1) Question de cours

Définir le système ABX et donner deux exemples de votre choix. Décrire brièvement comment on le résout.

2- Classer par ordre de déblindage croissant les protons en caractères gras du composé suivant. Justifier votre réponse.



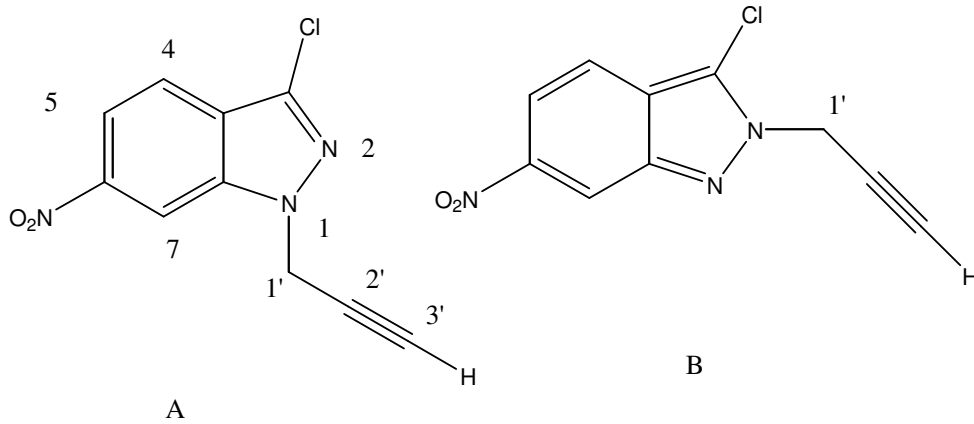
3- Donner les différentes constantes de couplage qui peuvent exister dans le spectre du composé suivant :



4- L'alkylation du 3-chloro-6-nitroindazole par le bromure de propargyle, a permis d'obtenir un seul composé pouvant avoir la structure A ou B (voir schéma). Son spectre de RMN¹H

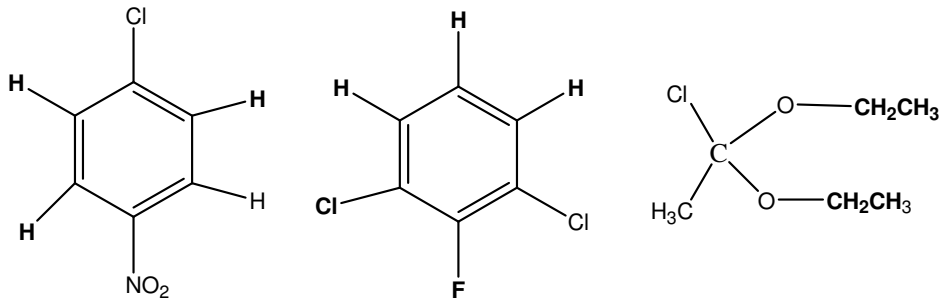
pris dans le DMSOd6 à 300MHZ est donné ci-joint.

- a- Quel est le système de spin des protons aromatiques ? Justifier votre réponse.
 b- Attribuer les différents signaux (On considérera le spectre au premier ordre).



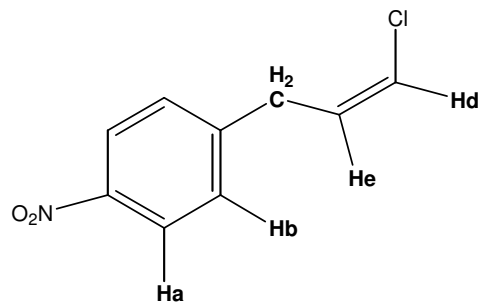
Année universitaire 2011/2012 Master des sciences analytiques et environnement
Contrôle final de RMN¹H (durée 2H)

- I) a- Quels sont les systèmes de spin des noyaux en gras, dans les molécules suivantes :



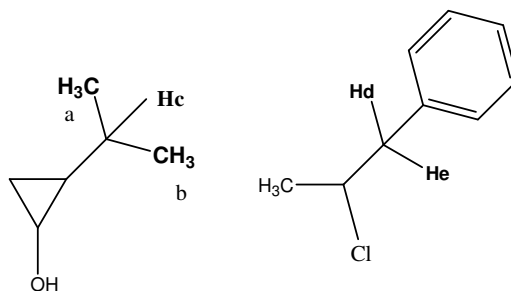
Justifier votre réponse.

- b- Classer par ordre de déblindage croissant les protons en gras.



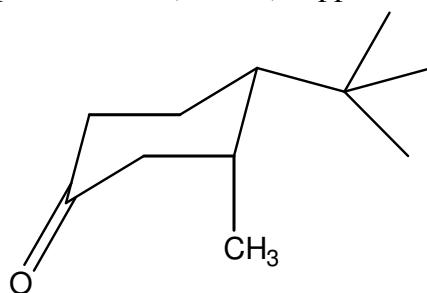
Justifier votre réponse.

- c- Les groupes indiqués en gras sont-ils magnétiquement équivalents? Quel est le nombre de raies le plus probable pour chacun de ces groupes:

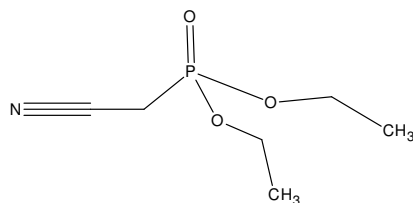


Justifier votre réponse.

II) la réduction du 3-méthyl-4-tertobutylcyclohexanone (voir schéma) a permis d'obtenir deux alcool **a** et **b**, donner leurs structures sachant que les déplacements chimiques des protons en position 1 sont respectivement **2,98** et **3,45** ppm.



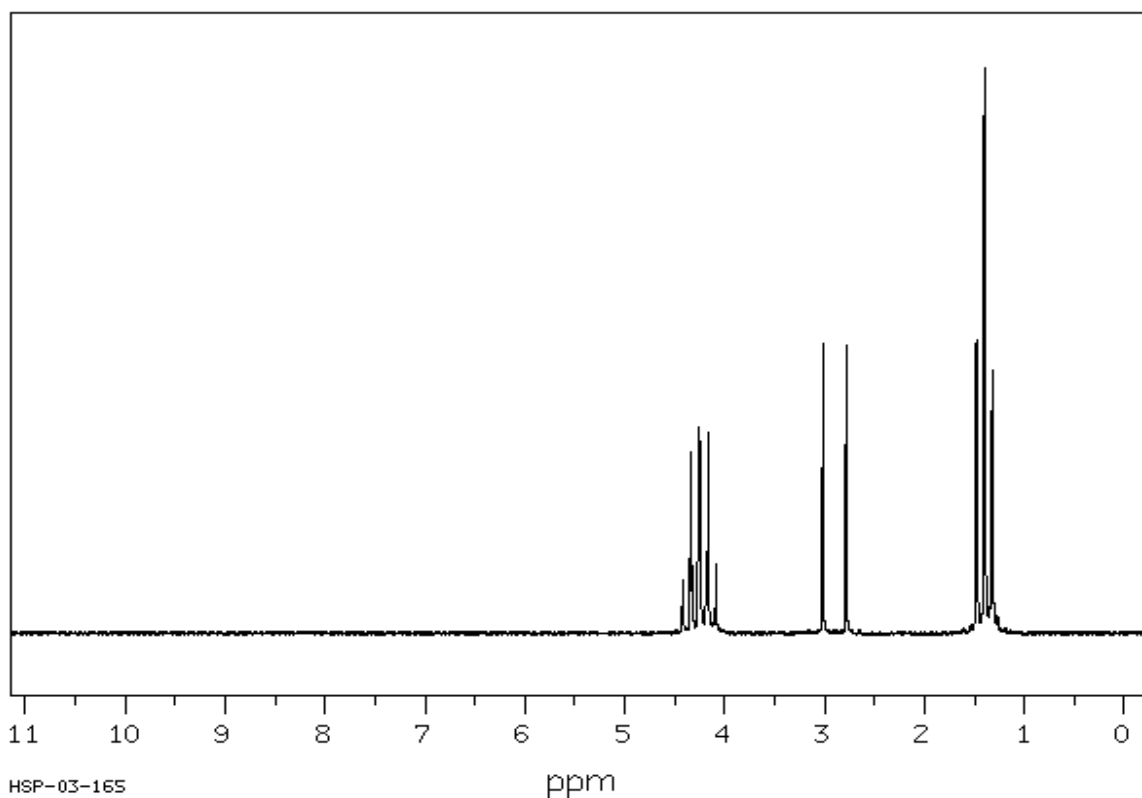
III) Le spectre de RMN¹H du diethyl cyanomethyl phosphonate (ci-joint):



présente les signaux suivants :

Hz	ppm	int
395.75	4.419	95
388.63	4.340	320
387.13	4.323	120
381.56	4.261	365
379.94	4.243	341
374.50	4.182	144
372.88	4.164	355
365.88	4.086	124
270.19	3.017	512
249.25	2.784	510
132.44	1.479	519
125.38	1.400	1000
120.56	1.347	46
118.25	1.321	466
113.56	1.268	32

- 1) Déduire les constantes de couplage qui existent à partir du nombre de pics.
- 2) Quelles sont les paramètres spectraux des différents groupes de protons ?
- 3) Quel serait le nombre de pics dans un spectre de RMN³¹P de cette molécule ?

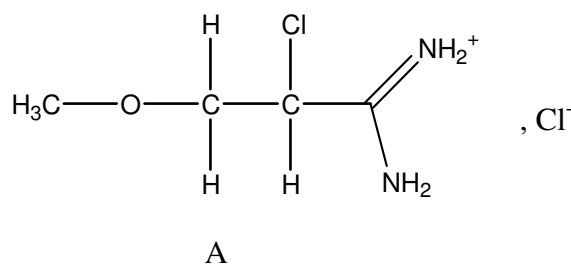


**Année universitaire 2011/2010 Master des Sciences Analytiques
Contrôle continu de RMN¹H (durée deux heures)**

I) Questions de cours

- a) Utiliser les règles traitant des systèmes de spins pour :
- établir la matrice hamiltonienne du système à trois spins ABC
 - calculer la valeur de H_{23} .

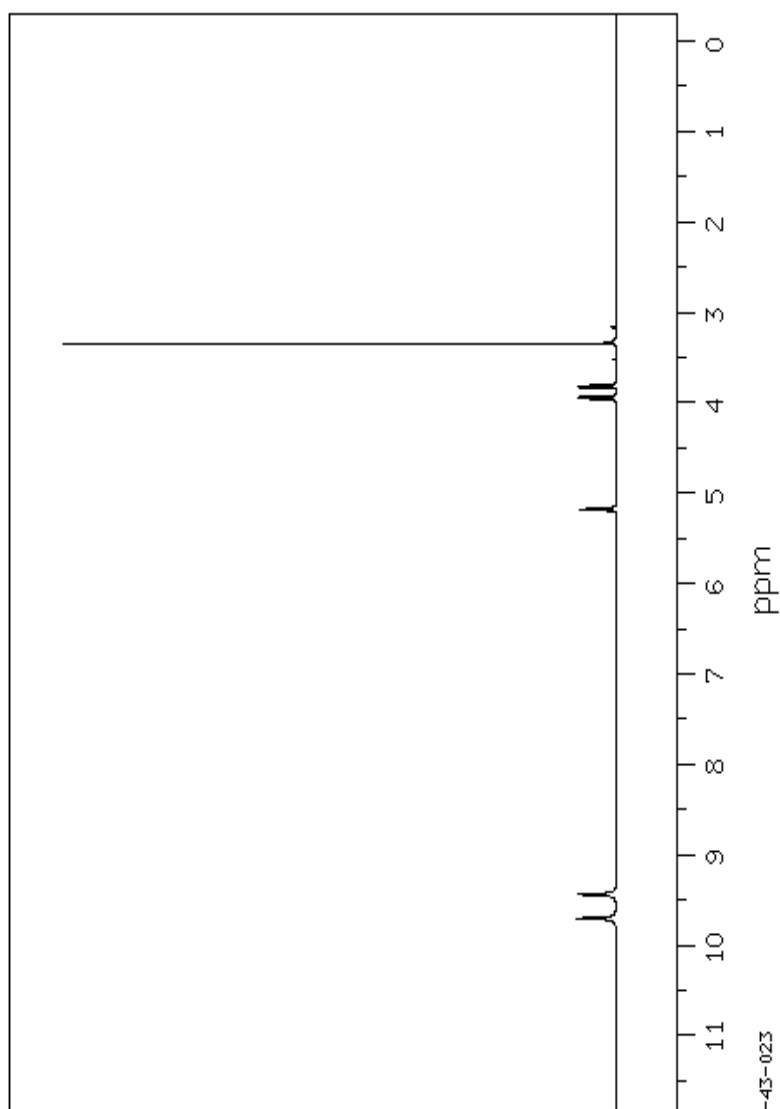
II) Le spectre de RMN¹H du **chlorhydrate du 2-chloro-3-méthoxypropionamide A**, pris dans le DMSO-d₆ à 400 MHz (voir spectre ci-joint) présente les signaux suivants :



Hz	ppm	Int.
3877.87	9.704	72
3772.43	9.440	69
2075.50	5.194	42
2069.24	5.178	65
2068.18	5.175	59

2062.07	5.160	45
1587.37	3.972	48
1579.90	3.954	49
1576.39	3.945	69
1569.06	3.927	66
1533.81	3.838	66
1527.71	3.823	70
1522.98	3.811	54
1516.88	3.796	47
1338.04	3.349	1000

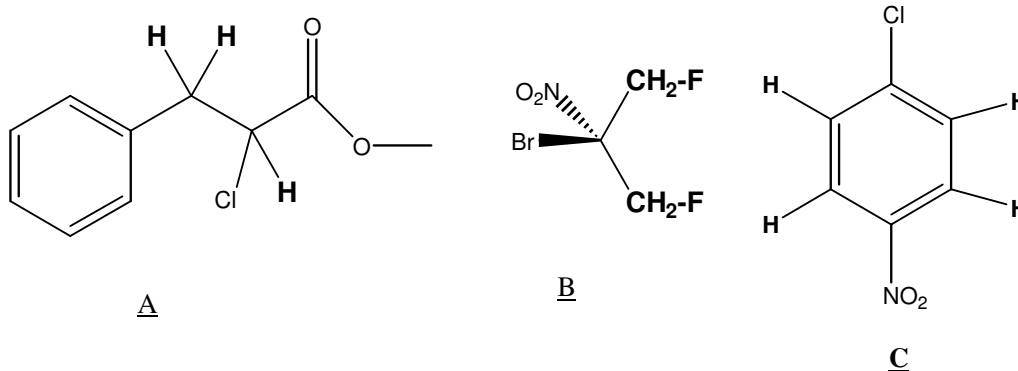
- 1) les protons en position 3 sont-ils magnétiquement équivalents? Justifier votre réponse.
- 2) Quel est le système de spin des protons en positions 2 et 3? Trouver une solution pour ce système.
- 3) Quels sont les déplacements chimiques des autres groupements? Justifier votre réponse.



Contrôle continue de RMN (durée 1H 30 mn)

A - Questions de cours

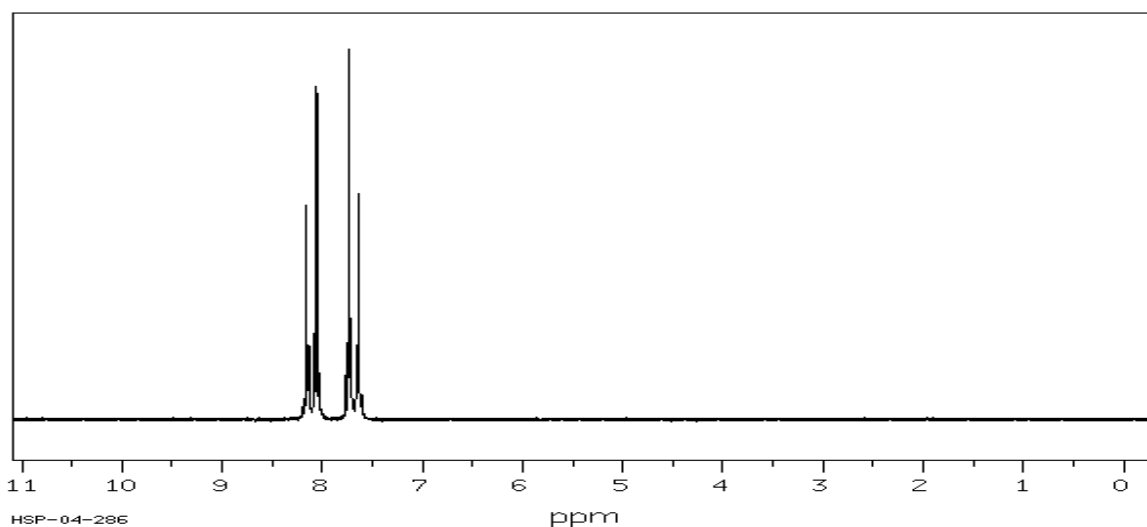
- a) (3 pts) Définir les systèmes : AX, AB, ABX et AA'BB'(XX'). Donner un exemple de votre choix pour chaque système.
- b) (2 pts) Quel est le nombre de pics attendu de la partie AB dans les systèmes suivants : ABX₂ et ABX₃. Justifier vos réponses.
- c) (3pts) Quel est le système de spin des noyaux en gras des composés A, B, et C. Quel est leur nombre respectif de pics en RMN¹H. Pour B donner aussi le nombre de pics en RMN¹⁹F. Justifier vos réponses.



B) La nitration du bromobenzène, dans les conditions usuelles, a permis d'isoler trois produits mononitrés isomères: A, B et C dont les caractéristiques sont données ci-dessous:

A

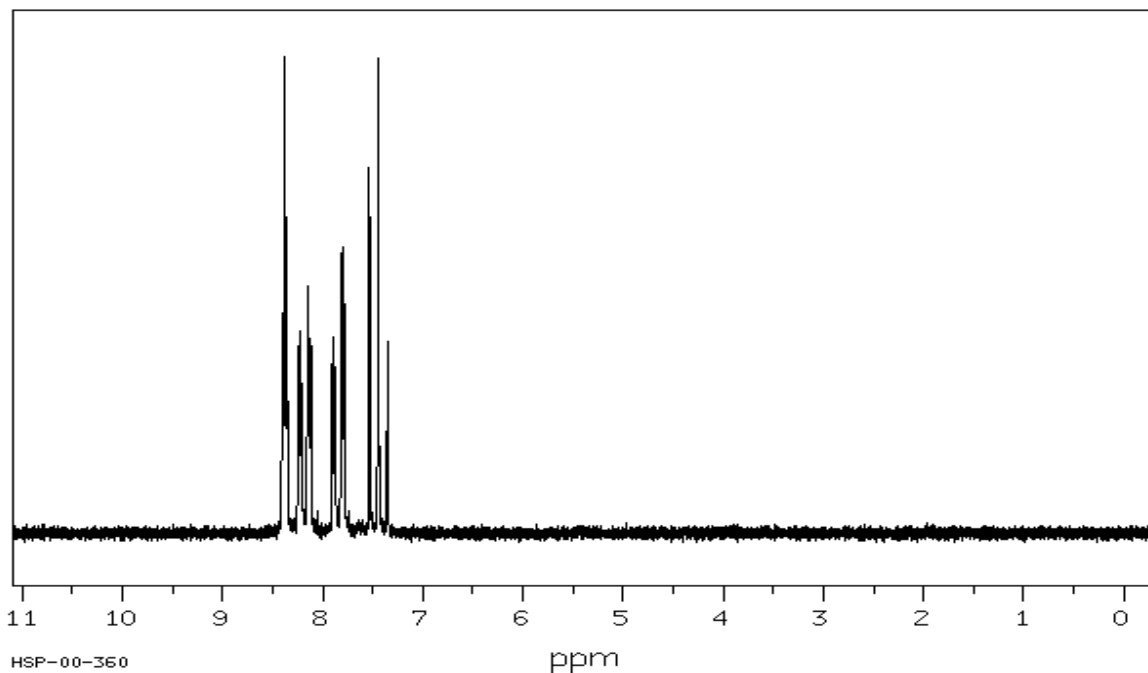
Hz	ppm	Int.	695.38	7.765	120
733.25	8.188	57	692.75	7.736	1000
730.56	8.158	579	690.50	7.710	273
728.44	8.134	203	688.81	7.692	37
726.88	8.117	33	688.25	7.685	33
723.69	8.081	233	685.81	7.658	202
721.44	8.056	902	683.63	7.634	609
718.81	8.027	127	681.00	7.604	66



Spectre de RMN¹H de A

B

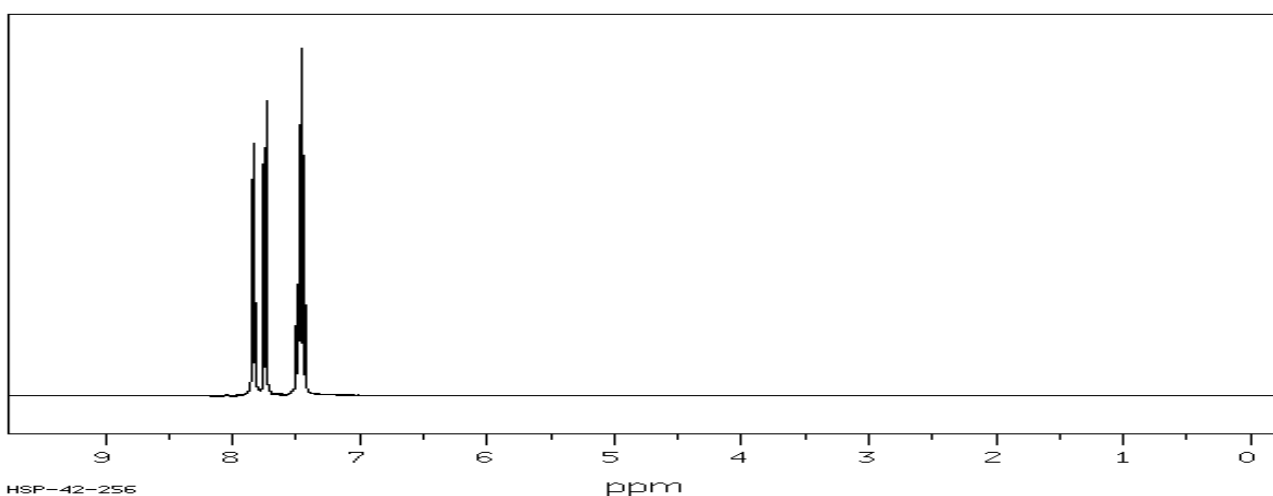
Hz	ppm	Int.
752.60	8.404	464
750.46	8.380	1000
748.33	8.359	665
738.25	8.244	393
737.13	8.231	426
736.00	8.218	312
734.94	8.207	315
730.06	8.152	448
729.00	8.140	518
727.94	8.128	410
726.81	8.116	394
707.88	7.904	354
706.69	7.891	412
706.00	7.883	351
704.81	7.870	336
699.88	7.815	589
698.75	7.803	583
698.00	7.794	602
696.88	7.782	482
674.75	7.535	769
666.63	7.444	998
658.53	7.355	403



Spectre de RMN¹H de B

C

Hz	ppm	Int.			
3137.45	7.851	592	2995.36	7.495	301
3135.13	7.845	622	2989.62	7.481	700
3130.49	7.834	404	2987.92	7.477	781
3129.52	7.831	499	2984.25	7.468	734
3127.69	7.827	726	2982.54	7.463	892
3099.85	7.757	666	2981.81	7.462	1000
3098.14	7.753	514	2980.35	7.458	785
3097.29	7.751	505	2976.68	7.449	731
3092.53	7.739	713	2974.61	7.444	693
3090.45	7.733	851	2969.12	7.430	261
2997.07	7.500	201	2967.16	7.425	207



Spectre de RMN¹H de C

D)

- 1) Quel est l'isomère qui doit présenter le moins de pics et pourquoi? Quelle est alors sa structure?
- 2) Quel est son système de spin ? Justifier votre réponse.
- 3) Calculer les déplacements chimiques ainsi que J_o (on négligera J_p).

II) L'examen du spectre de B et des fréquences de résonances des différents signaux de celui-ci, montrent l'existence de deux triplets (données en gras) intégrant chacun un proton.

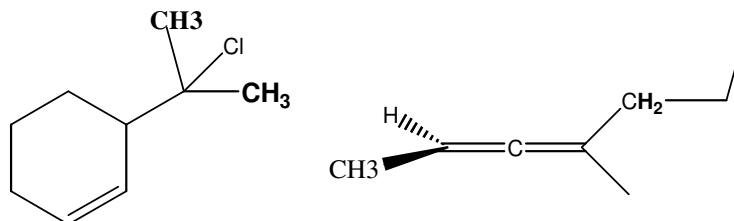
Quelles est la constante de couplage impliquée pour chaque triplet. Donner les paramètres spectraux de ces protons et leur position (on numérote le cycle à partir du brome). Déduire la structure de B. Justifier votre réponse. Quelles sont les structures de A, et de C

Année universitaire 2013/2014 Master de chimie organique et bio organique
Contrôle continu de RMN¹H durée 1h 30 mn

I Questions de cours

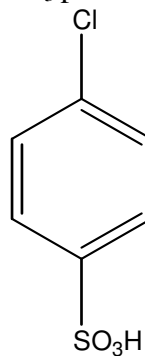
- 1) Etablir le diagramme d'énergie du système ABX. Les transitions de croisements sont-

- 2) elles permises selon les règles de sélections ? Pourquoi ? Déduire le nombre de pics de la partie AB et de la partie X.
- 3) Expliquer, dans quelles conditions, on peut mesurer par la RMN¹H les pourcentages de deux inverses optiques issus d'une réaction de synthèse asymétrique?
- 4) Les groupements en caractères gras sont-ils diastéréotopes ou énantiotropes. Justifier.



Quel est leur nombre de pics ?

II°) Le spectre du composé A pris dans le CDCl₃ présente les pics suivants :



A

Hz	ppm	Int.
3149.78	7.882	58
3147.34	7.876	470
3145.26	7.871	156
3140.50	7.859	159
3138.55	7.854	524
3135.99	7.847	78
2998.41	7.503	75
2995.97	7.497	599
2993.90	7.492	179
2989.14	7.480	165
2987.06	7.475	542
2984.62	7.469	72

- 1) Quel est le système de spin des protons aromatiques ? donner deux autres exemples de votre choix.
- 2) Sur le plan de la symétrie comment se caractérisent ces systèmes ?
- 3) Identifier les sous spectres. Que peut-on dire de J_A et J_{(B)X} ?
- 4) Résoudre ce système.

Les principes de base de la RMN (suite)

Dans le premier chapitre, nous avons décrit le phénomène de la RMN, en nous basant sur la mécanique quantique, or ce phénomène, comme nous allons le voir, fait également appel à la physique classique, c'est pourquoi pour le cerner davantage, on doit combiner la mécanique quantique et la physique classiques.

Nous essayerons dans ce chapitre d'examiner d'abord le noyau isolé par la méthode à onde continue, nous généraliserons aux systèmes macroscopiques et en fin nous terminerons par un aperçu sur la RMN pulsée. Dans ce dernier cas, nous restreindrons notre étude à quelques expériences que nous utiliserons ultérieurement.

A) Etude du phénomène par la méthode à onde continue (C.W) - Appareils de routines

I) Processus de résonance du spin isolé.

Comme nous l'avons vu le noyau est assimilable à un dipôle magnétique μ , ce dernier une fois mis dans un champ magnétique B_0 , adopte l'orientation // ou anti //.

D'après la loi de Boltzmann, la répartition des noyaux se fait entre les niveaux α et β de telle manière que :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = e^{-\frac{\gamma \hbar B_0}{2\pi kT}}$$

N_α et N_β sont les populations respectives des niveaux α et β .

Au moment de l'absorption d'un quantum d'énergie $h\nu$, $\vec{\mu}$ bascule et commence à tourner sous l'effet d'un moment de rotation qui tend à l'orienter dans la direction du champ. Cette impulsion propre du noyau engendre un mouvement de précession de μ autour de l'axe Oz (Théorie du gyroscope).

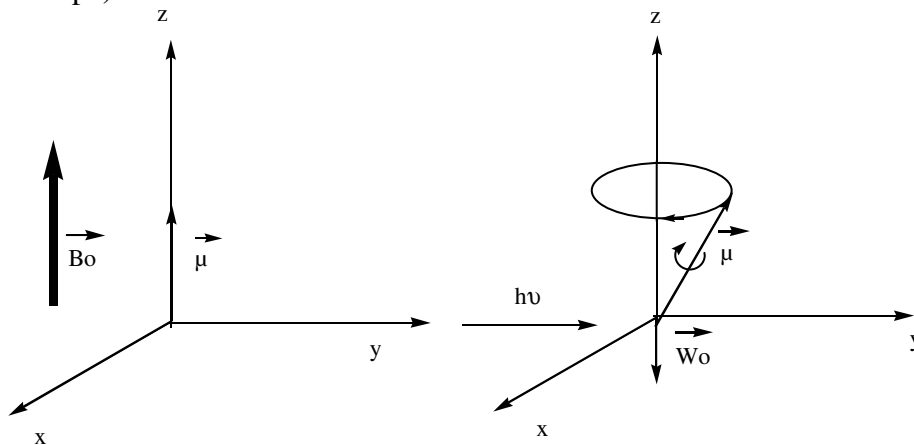


Figure 1

sa vitesse de rotation W_0 et sa fréquence ν_0 sont appelées respectivement la vitesse et la fréquence de Larmor, leurs valeurs sont de :

$$W_0 = \gamma B_0 \quad \longleftrightarrow \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0$$

W_0 est orienté vers les Z négatifs. (Voir figure 1)

L'essentiel pour le processus de résonance est qu'il doit exister un champ magnétique B_1 (figure 2) dans le plan xy qui tourne à la vitesse W , et que lorsque $W = W_0$ Il apporte l'énergie nécessaire à la

résonance. Il doit être perpendiculaire à μ_{xy} et de plus, il peut faire basculer μ en agissant sur celui-ci. C'est à dire que ce champ B_1 est capable de produire l'énergie $h\nu_0$,

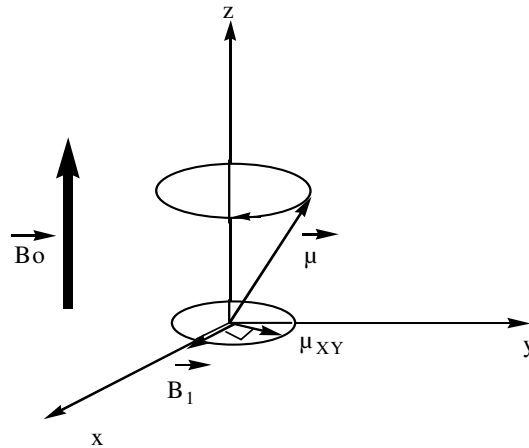
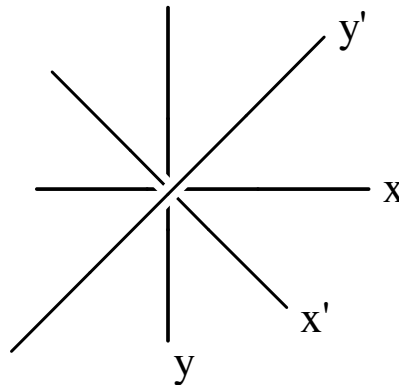


Figure 2

Pour ce faire, imaginons en plus du repère du laboratoire $K(x, y, z)$, un repère $K'(x', y', z)$ tournant autour de l'axe Oz à la vitesse W .



En K' , μ subit l'action de B_0 (champ statique) et d'un champ fictif B_f de valeur égale à W/γ , celui-ci est dû aux mouvements relatifs de K et K' . Il va de soi qu'en K' , le vecteur μ est fixe quand $W = W_0$.

Soit B' le champ résultant :

$$B' = B_0 + B_f$$

$$B' = B_0 + W/\gamma$$

Si nous appliquons maintenant B_1 stationnaire en K' selon l'axe des x donc perpendiculaire à B_0 , nous aurons la relation :

$$B_{\text{effectif}} = B' + B_1 \\ = B_0 + W/\gamma + B_1 \quad (1)$$

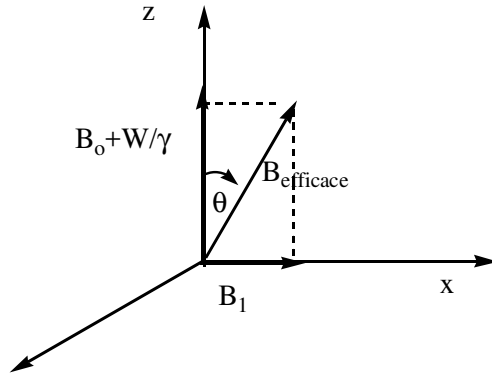
Comme $W_0 = -\gamma B_0$; $\gamma = -W_0/B_0$ (le signe $-$ est dû à l'orientation voir figure 1) la relation (1) devient :

$$B_{\text{effectif}} = B_0 (1 - W/W_0) + B_1$$

B_{effectif} est aussi appelé B_{efficace}

L'angle θ que fait B_{effectif} avec l'axe Oz est telle que :

$$\text{tg}\theta = \frac{B_1}{B_0(1 - \frac{W}{W_0})}$$



Représentation de B_{effectif}

Mais puisque B_0 est très grand devant B_1 , on constate ce qui suit :

- 1- Si ω_0 diffère beaucoup de ω , B_{eff} sera orienté parallèlement avec l'axe Oz aussi bien pour $\omega_0 < \omega$ que pour $\omega_0 > \omega$, car dans les deux cas, $\tan \theta \approx 0$ donc $\theta \approx 0$ ou $\theta \approx 180^\circ$
- 2- Si $\omega_0 \approx \omega \Rightarrow \tan \theta \rightarrow \infty \Rightarrow \theta = 90^\circ$ et par conséquent, $B_{\text{eff}} = B_1$ c'est à dire que la condition 2 est la condition typique de résonance, puisqu'une perturbation minimale ($B_1 \ll B_0$) mais continue du système, entraîne un changement très important.
- 3- Le système n'est influencé que lorsque $\omega = \omega_0$.

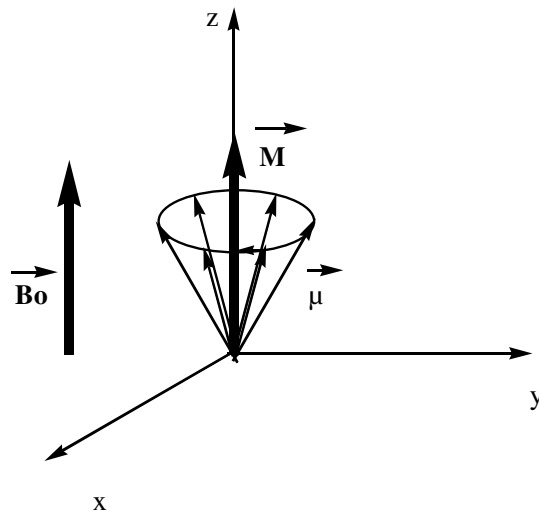
En pratique le champ magnétique B_1 est produit par un oscillateur dans la direction Ox du référentiel $K(x, y, z)$, il est de l'ordre 10^{-6} Tesla.

$$B_1 = k \cdot 10^{-6} \text{ Tesla}$$

II) Processus macroscopique en RMN à onde continue.

Lorsqu'on introduit l'échantillon dans le champ magnétique B_0 , dans un laps de temps très court T_1 , les différents noyaux se répartissent, selon la loi de répartition statistique de Boltzmann entre les niveaux d'énergie α et β . Par définition ce laps de temps T_1 est appelé **temps de relaxation longitudinal**.

Une fois dans le champ B_0 , tous les moments des dipôles μ s'animent de mouvements de précession de fréquence de Larmor ω_0 autour de l'axe z . Mais comme ils ne tournent pas en phase, ils sont répartis statistiquement sur un cône (figure 3). Et par conséquent, La magnétisation résultante M portée par Oz n'a pas de composante dans le plan xy :



Si au moyen, d'une bobine émettrice, on crée le champ B_1 dans la direction Ox , et qui est temporairement continue dans K' . Lorsque ω sera égale à ω_0 (à la résonance), il se produit une interaction entre M et B_1 et par suite M est déviée de sa position d'équilibre. La composante M_z de M diminue, en même temps, il apparaît une magnétisation transversale dans le plan xy , notée M_{xy} . Pour revenir à son état de repos, M décrit un mouvement de précession autour de l'axe Oz . (Figure 3)

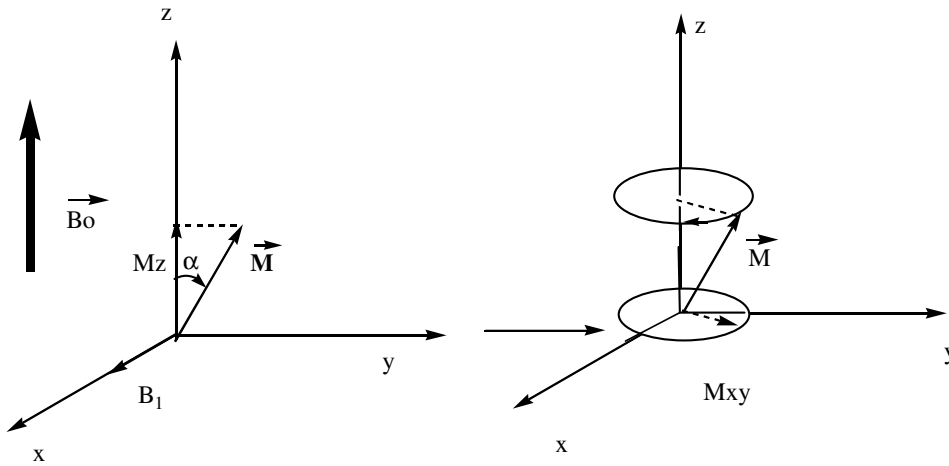


Figure 3. Excitation par B_1 selon Ox , déviation de M dans la direction Oy et apparition de la magnétisation dans le plan xy .

Comme M est animé d'un mouvement de précession autour de Oz , la magnétisation transversale M_{xy} est variable périodiquement par rapport à Ox ou par rapport à Oy , elle peut donc être mise en évidence par une bobine réceptrice adéquate, placée par exemple selon l'axe Oy .

La déviation de M est proportionnelle à l'intensité de B_1 (HF). La composante M_y peut être calculée par l'équation de Bloch.

$$M_y = \frac{-M_0 \gamma B_1 T_1}{1 + T_2^2 (W_0 - W)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2}$$

III) Effets de relaxation

Comme nous venons de le voir, il existe lors de la résonance, deux magnétisations macroscopiques : La magnétisation longitudinale le long de Oz : M_z et la magnétisation transversale dans le plan : M_{xy} , les deux grandeurs dépendent du temps.

1. Relaxation longitudinale T_1

A la résonance, le système est perturbé, il y a décroissance de la composante M_z et apparition de la composante transversale M_{xy} . Pour retrouver la répartition d'équilibre ($M_z = M_0$), entre les niveaux α et β , le système réclame un temps T_1 , celui-ci est lié à la composante M_z par la relation :

$$M_z = M_0 (1 - e^{-t/T_1})$$

C'est une loi de cinétique du premier ordre.

T_1 est appelée temps de relaxation longitudinale ou de relaxation spin-réseau. Cette dernière appellation vient du fait que le système de spin cède de l'énergie à son environnement, pour retrouver son état d'équilibre stable. On montre aussi que T_1 est liée à l'intensité du signal par :

$$I(W_0) = \frac{k}{B_1 T_1}$$

Cette relation montre que les longues durées de T_1 et les fortes intensités de B_1 réduisent l'intensité du signal, c'est à dire, ils conduisent à une saturation du pic de résonance. T_1 peut être déterminée à partir de la courbe ; $M_z = f(t)$ (figure 4)

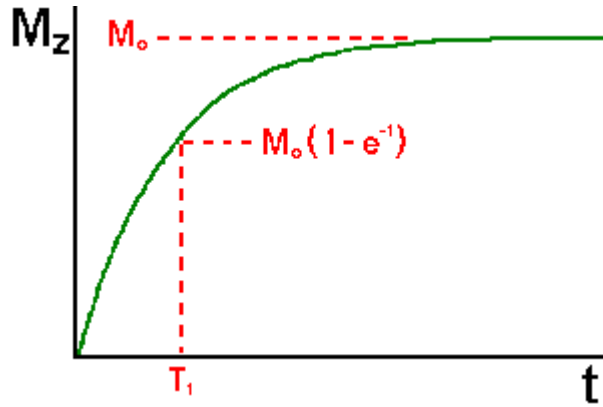


Figure 4

2. Relaxation transversale T_2

La durée du temps nécessaire, pour que la composante transversale M_{xy} revienne à l'état d'équilibre est appelée temps de relaxation transversale T_2 ou temps de relaxation spin-spin, car ici, l'échange d'énergie lors du retour à l'état d'équilibre se fait entre les systèmes de spins.

T_2 et M_{xy} sont liés par l'équation : $M_{XY} = M_{XY0} e^{-t/T_2}$. Elle peut être aussi déduite de la courbe : $M_{xy} = f(t)$ comme l'indique la figure 5 :

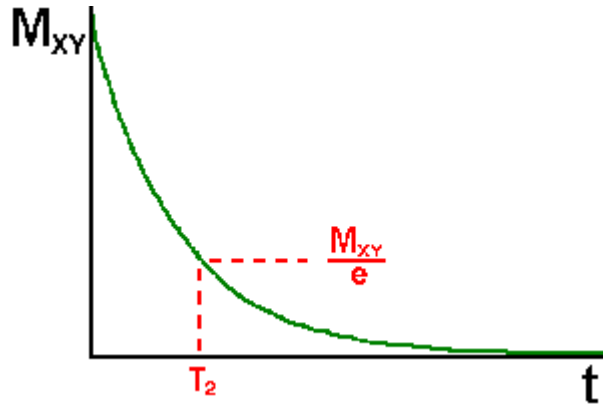


Figure 5

Sa valeur dépend des champs magnétiques fluctuants (interactions moléculaires), mais surtout de l'inhomogénéité du champ statique B_0 , qui par son influence sur M_{xy} réduit T_2 . En effet, les moments nucléaires μ ne sont pas exposés à B_0 mais à $B_0 \pm \Delta B_0$ et par conséquent leurs fréquences de Larmor sont différentes et leurs vitesses aussi. Les mouvements de précession des divers moments ne sont pas en phase. On aboutit à un étalement de la magnétisation. (Figure 6)

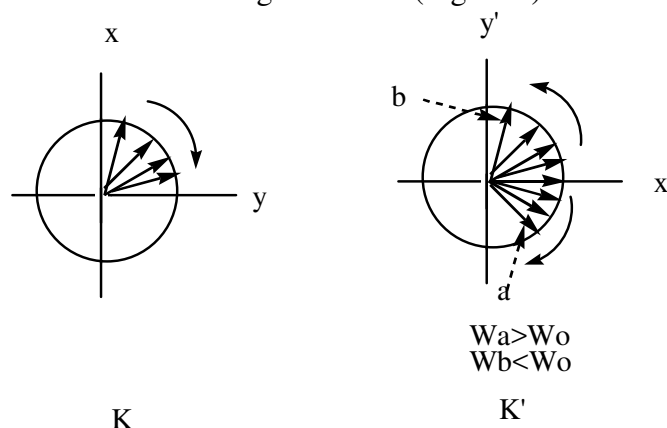


Figure 6

Ce qui se traduit par un élargissement de la raie de résonance, c'est la raison pour laquelle on doit d'abord régler l'homogénéité du champ statique B_0 , en jouant sur la vitesse de rotation du tube de RMN.

Si l'on compare T_1 et T_2 , la plupart des processus montrent que $T_2 \leq T_1$.

Concernant l'intensité du signal I , on montre aussi que I et T_2 sont liées :

$$I(\omega) = K \cdot x \frac{B_1 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega) T_2} \quad I = I_{\max} ; \quad \text{si } \omega = \omega_0$$

B) Spectroscopie par impulsion

Le champ B_1 , en RMN CW est faible, il est de l'ordre de quelque micro Tesla. En RMN pulsée, il est plus puissant (0,01 à 0,4 Tesla) ; et de plusieurs KW, ce qui pose le problème de saturation du système de spin. C'est pourquoi, il n'est appliqué que durant de courtes durées de temps : quelques μs .

Lors de l'interaction de M avec une impulsion de haute fréquence (HF), M est déviée, la magnétisation M_{xy} se crée, mais comme elle est fonction du temps, le signal émis par le système de spin (B_1 étant coupé, à l'inverse de RMN CW) décroît progressivement. Il est désigné par # **décroissance libre d'induction** # ou par **FID** (free induction decay). Ce signal n'est rien d'autre que la fréquence de Larmor des noyaux excités.

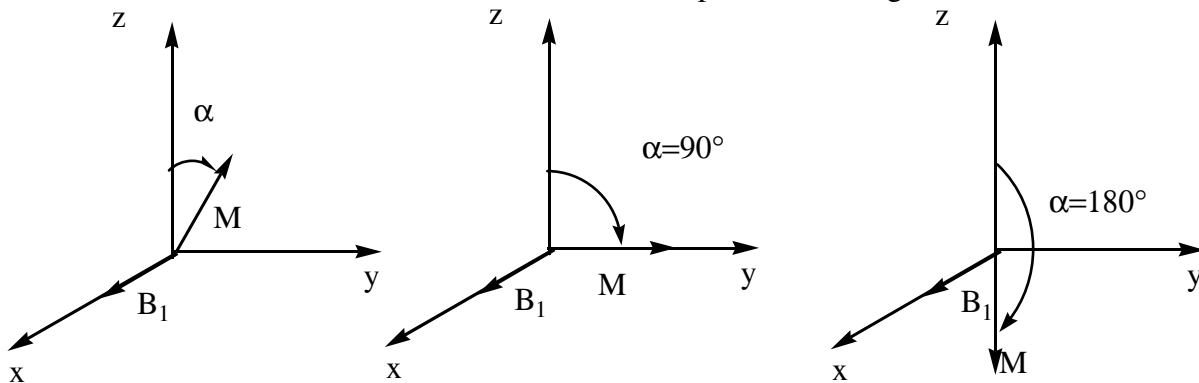
L'angle α d'impulsion ou angle de déviation de M est donné par la relation :

$$\alpha = \gamma B_1 t_p$$

γB_1 = Amplitude de l'impulsion

t_p = durée de l'impulsion

On peut faire varier les deux paramètres pour obtenir des angles particulièrement intéressants, par exemple ; si $\alpha = 90^\circ$ M est dans le plan xy ; le signal reçu par le récepteur placé selon l'axe Oy est maximale. Si $\alpha = 180^\circ$ M est inversé : nous avons une polarisation négative



Lorsque $\alpha = 90^\circ$ on dit que l'impulsion est de $\pi/2$

Lorsque $\alpha = 180^\circ$ on dit que l'impulsion est de π .

Application des impulsions

Nous allons montrer maintenant l'utilisation des impulsions HF dans les expériences suivantes.

1) Mesure de T_1

On mesure, aujourd'hui couramment le temps de relaxation du $1/T$ du ^{13}C . Parmi les méthodes utilisées, nous décrivons celle dites # **d'inversion récupération** #. Elle consiste en une impulsion de π (b), M diminue sous l'effet de la relaxation (c) passe par zéro (d) puis, elle commence à croître dans la direction z positive (e), si nous appelons τ_1 τ_0 τ_2 les temps respectifs en c, d, et e, on peut mettre en évidence, la magnétisation M_z au temps τ_i par simple impulsion de $\pi/2$ qui fait dévier M_z dans Oy ou Oy' voir figure 6

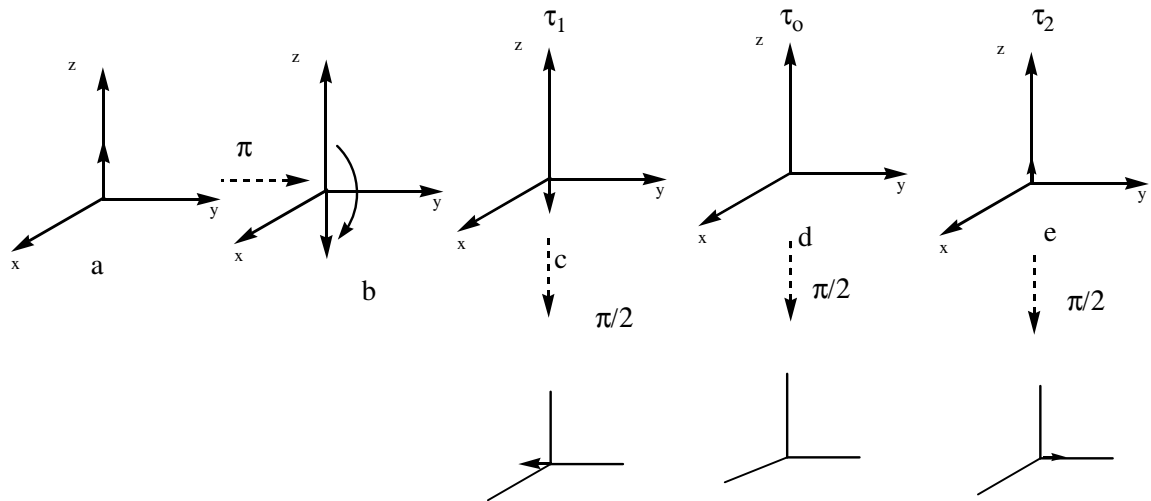


Figure 6

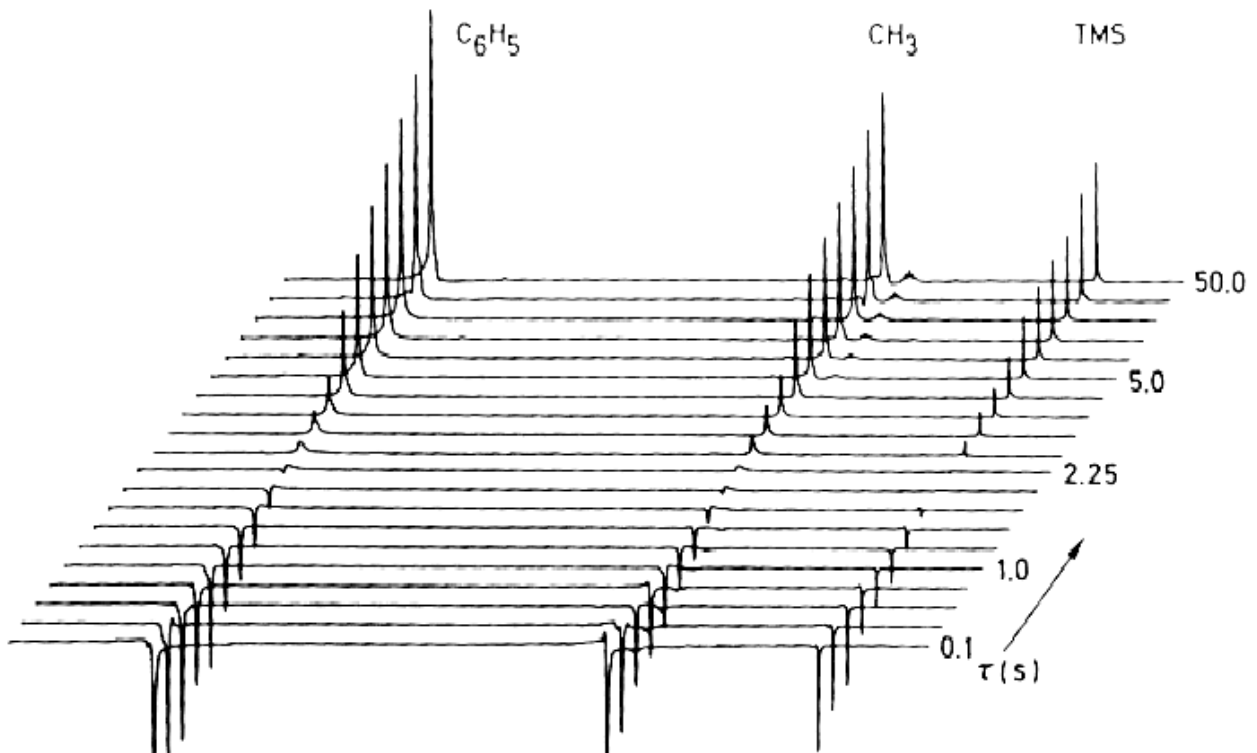
Au temps $t = \tau_0$, aucun signal n'est perçu par le récepteur, car l'échantillon n'est pas magnétisé en ce moment. L'application de la relation : $\tau_0 = T_1 \ln 2$ nous permet de calculer T_1 .

Application de la méthode au toluène, figure ci-dessous

La figure a été réalisée en faisant varier τ de 0,01 à 50s. Chaque spectre de RMN¹H est le résultat d'une séquence d'impulsion π --- τ --- $\pi/2$

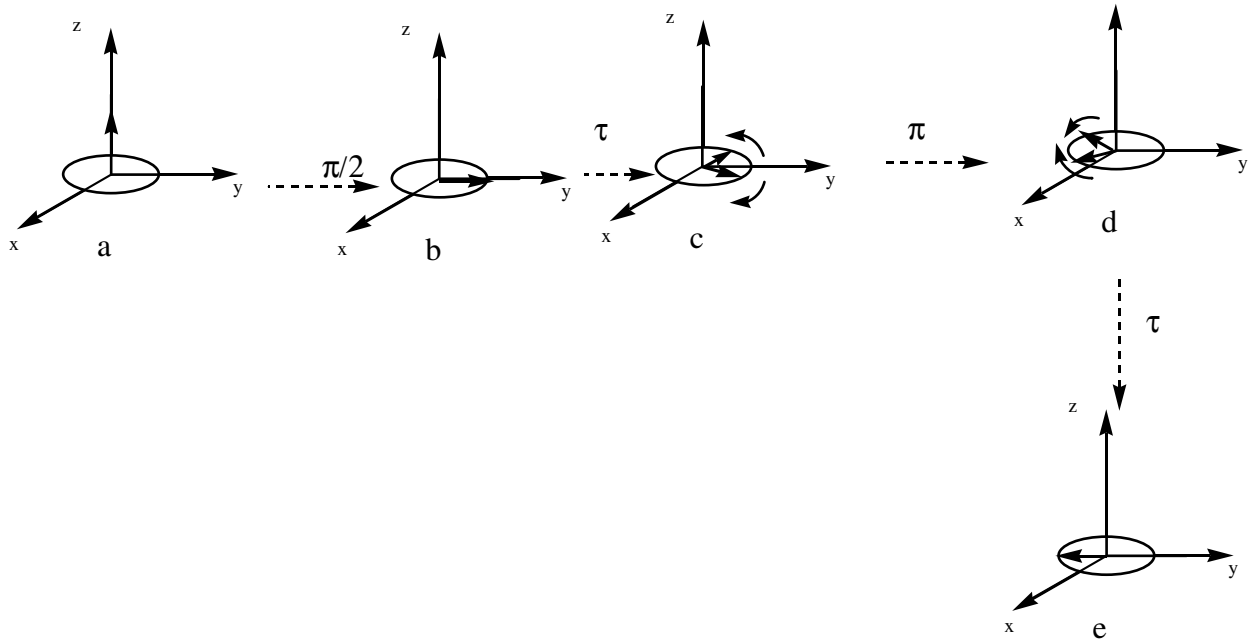
On note le passage à zéro pour les protons aromatiques à 2,25s. L'application de $\tau_0 = T_1 \ln 2$ nous donne $T_1 = 3s$. Pour le méthyle, T_1 est plus court que celui des protons aromatiques, car comme le montre la figure, son passage à zéro est inférieur à 2,25s.

$$\ln(M_0 - M_2) = \ln 2M_0 - 1/T_1$$



2) Expérience d'écho de spin

Elle consiste en la séquence suivante :



$\pi/2$ ----- τ ----- π ----- τ ----- \rightarrow FID

En (a) M est orientée selon l'axe z . A l'aide d'une impulsion de $\pi/2$ dans la direction x , on le fait basculer dans la direction y du référentiel $K(b)$, c'est alors que commence la relaxation transversale et son étalement dans le plan xy à cause de l'inhomogénéité du champ B_0 . En (c) M diminue. Si après un certain temps τ , on applique une deuxième impulsion de π , tous les vecteurs basculent dans la direction y négative (d), mais leurs mouvements relatifs font qu'après un temps global de deux τ (depuis la première impulsion), qu'ils se focalisent tous, vers la direction y négative. La magnétisation transversale M_{xy} est ainsi reconstituée (e).

Elle peut être décelée, sous forme d'écho de spin, au moyen d'un détecteur. L'inhomogénéité de l'action de B_0 qui influence M_{xy} et par conséquent T_2 , est ainsi éliminée.

Dans le cas idéal $I \approx K e^{-2\tau/T_2}$

Remarque :

On peut maintenir l'amplitude du signal, par des impulsions répétées à $\tau, 3 \tau, 5 \tau \dots$ et enregistrer le signal à des nombres pair de $\tau : 2 \tau, 4 \tau \dots$

La résonance magnétique nucléaire du carbone 13

I) Introduction

La RMN¹³C n'a commencé à attirer l'attention des chercheurs qu'à partir des débuts des années soixante, et ce à cause de deux facteurs essentiels qui régissent ce phénomène : La sensibilité et l'abondance naturelle. (On rappelle que la sensibilité relative du noyau ¹³C par rapport au noyau d'hydrogène est de **0,016** et que l'abondance naturelle est de **1,108%**). En effet la réceptivité relative d'un noyau X, compte tenu de la formule de sensibilité (voir chapitre I), est donnée par la relation :

$$D^p(X) = \frac{\gamma_x^3 N_x I_x (I_x + 1)}{\gamma_p^3 N_p I_p (I_p + 1)}$$

X est un noyau quelconque

P = proton

I = le nombre de spin

γ = le rapport gyromagnétique du noyau considéré.

N = L'abondance naturelle.

Dans notre cas X = ¹³C ; I = 1/2 ; $\gamma_C = 0,673 \times 10^{-8} \text{rd/T}^{-1} \text{s}^{-1}$; $\gamma_H = 2,675 \times 10^{-8} \text{rd/T}^{-1} \text{s}^{-1}$.

La réceptivité relative de ¹³C par rapport à ¹H est :

$$D^p(^{13}\text{C}) = \frac{1}{5700}$$

Il a fallu donc développer des moyens technologiques importants pour remédier à ces déficiences, et c'est grâce aux couplages des ordinateurs puissants aux appareils de RMN et aussi au développement de la RMN FT pulsée qu'aujourd'hui les spectres de RMN¹³C sont devenus d'accès très faciles et moins coûteux que par le passé. Mais malgré les difficultés technologiques, rencontrées au début de la mise en œuvre de cette spectroscopie, elle possède l'avantage sur la RMN¹H de présenter des spectres simples et faciles à interpréter, car dans cette spectroscopie, il n'y a pas de couplage spin spin homo nucléaire ¹³C-¹³C, de plus, elle donne des indications directs sur le squelette de la molécule, étant donné que même, les carbones quaternaires sont observés.

Aujourd'hui la RMN¹³C, la RMN¹H et la spectrométrie de masse sont des méthodes analytiques de choix, pour élucider la plupart des problèmes de structures.

La tendance actuelle est de constituer une banque de données de RMN¹³C, comparable à celle de la spectrométrie de masse. Cette banque permettrait de détecter des substances connues en phytochimie par exemple.

II) Aspects expérimentaux

La préparation des échantillons se fait de la même manière qu'en RMN¹H : La substance à analyser est dissoute dans 0,5 ml de solvant auxquels on ajoute le TMS.

La quantité de la substance dépend de l'intensité de l'induction Bo utilisée; ainsi, si on dispose d'appareils de haut champ, d'intensités supérieures à 7,2 Teslas, on peut enregistrer des spectres d'échantillons d'environ un mg.

Par ailleurs, l'enregistrement des spectres de RMN¹³C se fait, actuellement, exclusivement par la technique de RMN¹³C-FT. Aussi, utilise-t-on couramment le découplage ¹H à large bande qui s'accompagne d'un accroissement de l'intensité de signal, dû à l'effet Overhauser nucléaire (NOE). Quant aux déplacements chimiques, ils sont faciles à déterminer, car il n'y a pas de multiplets dus aux couplages spin spin, de plus les fréquences sont directement imprimées par l'ordinateur. Cependant, en RMN¹³C, il n'y a pas d'intégration pour déterminer éventuellement le nombre de carbones d'un signal donné, car ici l'effet NOE fausse l'intensité des signaux.

1) L'effet Overhauser nucléaire

L'effet Overhauser, connu sous le macronime NOE, par l'abréviation de Nuclear Overhauser Effet, évoque toujours la variation de l'intensité d'un signal de RMN, en relation avec la technique de double résonance. Dans cette partie, nous essayerons de comprendre ce phénomène, par l'étude de deux modèles : le système **IS** et le système **I(A)I(X)**.

a) Cas d'un système IS

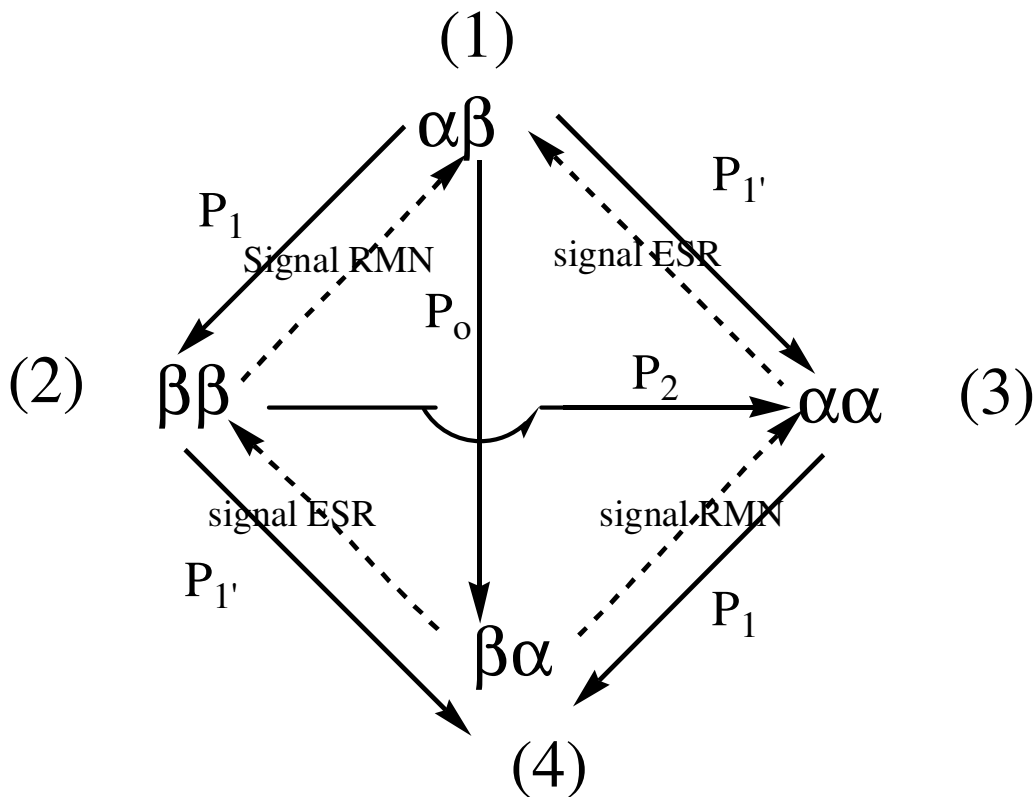
A l'origine de cet effet, il s'agissait d'un système constitué d'un spin nucléaire **I** et d'un spin électronique **S** (**Système IS**); On constate pour ce système que si l'on sature la résonance électronique au moyen d'un champ HF de fréquence ν_s et que simultanément, on observe la résonance du noyau I, l'intensité du signal de RMN augmente. Cette expérience est réalisable pour toutes les substances paramagnétiques (existence d'électron célibataire). Mais ce qui est intéressant, comme nous allons le voir, est qu'elle peut être étendue à des systèmes de types **I(A)I(X)**.

Nous allons montrer, à l'aide des différents états de spin de ce système et des différentes transitions possibles, pourquoi l'intensité du signal RMN augmente, si l'on irradie, au moment de la résonance nucléaire, avec la fréquence de résonance électronique ν_s .

Les différents états de spin possibles de ce système sont :

$\alpha\alpha$; $\alpha\beta$; $\beta\alpha$ et $\beta\beta$ que l'on peut représenter dans le diagramme dit de Saloman .

Dans ce diagramme, les états énergétiques sont classés selon les signes de **I** et de **S**.

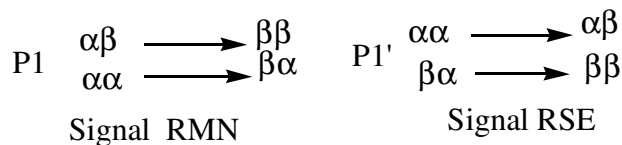


On peut obtenir des transitions, soit en excitant les noyaux soit en excitant les électrons à l'aide d'un champ de Haute Fréquence (HF) ν_i ou ν_s .

Soient **P** les probabilités de transition qui assurent, selon la loi de répartition de Boltzmann, le maintien des différentes populations dans les états perturbés correspondants.

$P = P_1$ si on excite les noyaux

$P = P_1'$ si on excite les électrons



P_2 et P_0 n'ont d'importance que, lorsqu'il existe une interaction de type spin-spin entre les deux particules; elles correspondent aux transitions simultanées des deux spins.

D'après ce diagramme, ce qui est important, est que si l'on sature la résonance électronique, à l'aide d'un champ oscillant (HF) de fréquence ν_s c'est à dire que l'on provoque les transitions :

(3) \longrightarrow (1) et (4) \longrightarrow (2) les répartitions de Boltzman entre ces états sont perturbées ; les états (3) et (4) verront leurs populations diminuées au profit des populations des états (1) et (2) qui augmentent.

Cette perturbation pourra être compensée par un nombre élevé de transitions de relaxation de l'état (1) vers l'état (4), ce qui se traduit par un accroissement de P_{01} et par conséquent le niveau (4) se peuple de nouveau. Ce qui aura aussi une conséquence positive sur la résonance nucléaire puisque les probabilités des transitions :

$$(4) \longrightarrow (3)$$

$$\text{et } (2) \longrightarrow (1)$$

augmentent, on aura une forte absorption car le niveau (2) est surpeuplé alors que le niveau (3) est sous peuplé. On assiste globalement à un transfert des populations de spin de (3) \rightarrow (1) \rightarrow (4) \rightarrow (2). Il se produit une polarisation de la répartition des spins nucléaires. Cet effet est appelé **Polarisation nucléaire dynamique**. Seulement, peut-on avoir cette polarisation ?

L'étape clef est la transition de relaxation (1) \rightarrow (4) qui suppose le basculement de I et de S simultanément et qui ne peut être obtenue de manière prépondérante que s'il existe une forte interaction spin-spin qui varie au cours du temps.

Montrons que cette transition est fort probable.

Pour ce faire, examinons la transition (1) \rightarrow (4) :

Soient $N_{\alpha}n_{\beta}$ et $N_{\beta}n_{\alpha}$ (N pour le noyau et n pour l'électron) les populations de spins respectives des états (1) et (4) et soient $P_{\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha}$ et $P_{\beta\alpha \rightarrow \alpha\beta}$ les probabilités de transitions respectives de (1) \rightarrow (4) et (4) \rightarrow (1) ; à l'équilibre le nombre de transition dans un sens est égal à celui dans l'autre. D'où $N_{\alpha}n_{\beta} \times P_{\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha} = N_{\beta}n_{\alpha} \times P_{\beta\alpha \rightarrow \alpha\beta}$. En appliquant la relation de Boltzmann on obtient :

$$\frac{N_{\alpha}n_{\beta}}{N_{\beta}n_{\alpha}} = \frac{P_{\beta\alpha \rightarrow \alpha\beta}}{P_{\alpha\beta \rightarrow \beta\alpha}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

Où $\Delta E = h(\nu_s + \nu_i)$

De plus, si nous saturons la résonance électronique on obtient $n_{\alpha} = n_{\beta}$

\Rightarrow

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

et come $h\nu_s \gg h\nu_i \Rightarrow e^{-\Delta E} \cong e^{-h\nu_i} \Rightarrow$

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} = e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}$$

et par conséquence

$$\frac{N_{\alpha}}{N_{\beta}} < 1$$

La polarisation est ainsi prouvée dans le cas du système **IS**. **L'état (4) sera repeuplé au cours du temps**

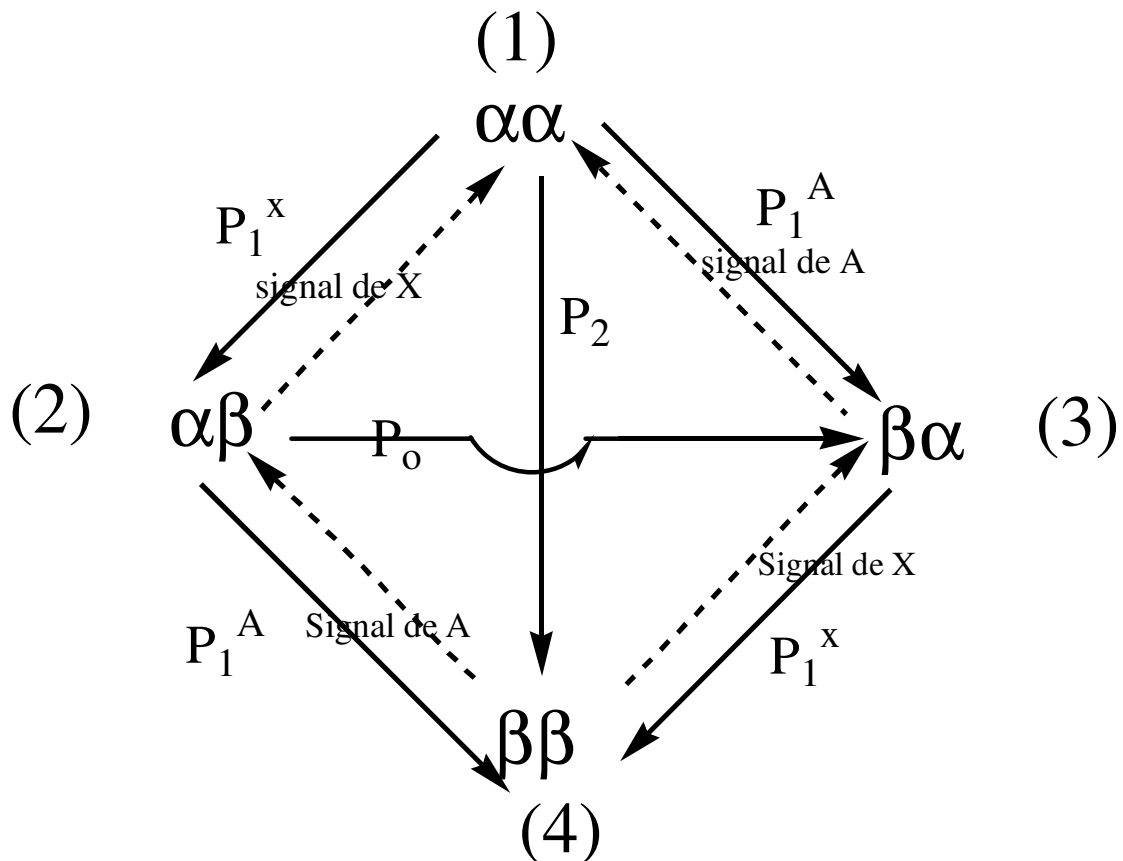
b) Cas d'un système de deux noyaux : I(A)I(X)

Dans ce cas, le diagramme de Salomon sera un peu modifié. Les probabilités de transition P1 correspondent à un seul quantum, P2 à deux quantum et P_0 à zéro quantum (voir figure)

Si on irradie A, les intensités des pics de X augmentent, à condition que P2 soit plus importante que P_0 .

Or cette condition est vérifiée, car P_0 est une probabilité de transition à quantum nul ; elle est due aux relaxations de type réseau, qui sont situées dans le domaine des Hz ou de KHz alors que P2 correspond à des fréquences qui se situent dans les domaines du MHz. L'état (1) étant donc fortement

perturbé, instable, se stabilise par émission d'un double quanta ce qui permet de repeupler de nouveau l'état (4)



Le traitement quantitatif, nous conduit à l'équation dite de Salomon. Elle nous donne l'accroissement de la magnétisation Mz^X par rapport à la magnétisation d'équilibre Mo^X provoqué par l'irradiation de A, avec la fréquence ν_A produite par un champ supplémentaire. C'est à dire l'accroissement du signal de X induit par l'irradiation simultanée de A avec la fréquence de résonance ν_A de A.

$$\frac{Mz^X}{Mo^X} = 1 + \frac{P_2 - P_0}{2P_1^X + P_2 + P_0} \times \frac{\gamma_A}{\gamma_X}$$

S'il n'y a qu'une simple interaction, type dipôle dipôle on a :

$P_2 : P_1 : P_0 = 1 : 1/4 : 1/6 \Rightarrow$ la relation précédente devient :

$$\frac{Mz^X}{Mo^X} = 1 + \frac{\gamma_A}{2\gamma_X}$$

$$\frac{\gamma_A}{2\gamma_X} = \eta \quad \text{est appelé facteur de renforcement nucléaire d'overhauser}$$

Si $\gamma_A = \gamma_X$ c'est à dire qu'il s'agit du même noyau ; l'accroissement peut atteindre 50%

Pour le système de spin $^1H \ ^{13}C$ l'accroissement avoisine les 200% car le rapport $\gamma_H/\gamma_C = 4$

L'accroissement des signaux est désigné par l'effet NOE (Nuclear Overhauser Enhancement).

L'effet NOE permet donc d'accroître les intensités des noyaux très peu sensibles et peu abondants dans la nature, tel le ^{13}C . Pour la RMN de ce dernier (L'effet NOE) est produit à l'aide de découplage à large bande 1H .

c) Application de l'effet NOE unidimensionnel

comme nous venons de le voir, l'effet NOE est un phénomène purement lié aux relaxation et non au couplage scalaire entre les noyaux A et X. Le taux de relaxation croisé est plutôt proportionnel au

facteur $1/r^6$, il dépend donc de la distance r entre A et X. Dans les liquides, on montre que la différence des probabilités de transition est :

$$P2-P0 = \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \times \frac{1}{2} \hbar^2 \gamma_A^2 \gamma_X^2 \tau_c r^{-6}$$

μ_0 = moment magnétique induit par B_0

τ_c = temps de corrélation pour la réorientation moléculaire = temps moyen nécessaire pour qu'une molécule accomplisse une rotation.

D'où l'importance de l'utilisation de l'effet NOE en RMN homo nucléaire, car elle porte, grâce à cette formule, une aide précieuse pour identifier des structures, surtout quand il s'agit de déterminer à l'intérieur d'une même molécule lequel des deux noyaux A ou B est plus proche d'un autre noyau C. Ainsi par exemple, on peut utiliser cette technique pour résoudre des problèmes de structures liés à l'isomérisation cis-trans et aussi pour étudier des équilibres conformationnels.

En pratique, on irradie à l'aide d'un champ découpleur B2 le noyau A avec la fréquence ν_A et en même temps, on suit l'intégration de C, puis on refait la même chose avec le noyau B, en l'irradiant avec ν_B .

L'intensité de C la plus importante des deux cas, correspond à la distance la plus courte. Les distances et les intensités sont reliées dans la formule :

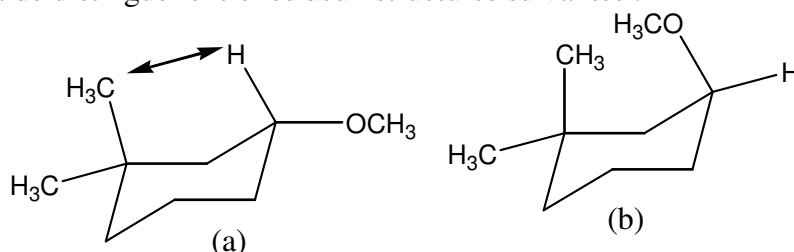
$$\frac{\eta_{AC}}{\eta_{BC}} = \left(\frac{r_{BC}}{r_{AC}} \right)^6 \quad \eta = \text{intensité}$$

Cette formule est valable, si les paires AC et BC ont le même temps de corrélation et s'il n'existe pas d'effet NOE entre A et B.

La première condition est toujours remplie si le système est rigide.

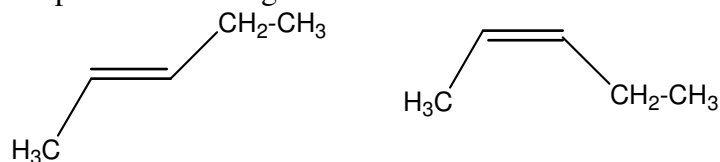
application

L'effet NOE permet de distinguer entre les deux structures suivantes :



Si on irradie le méthyle en position axiale, l'intensité du signal du proton en 1 de la structure (a) augmente alors que celle de (b) reste inchangée.

On peut aussi distinguer la structure cis de la structure trans :



L'irradiation du méthylène dans la structure cis fait augmenter l'intensité du méthyle lié à la double liaison.

2) Découplage large bande

a) Découplage à large bande par modulation à onde continue

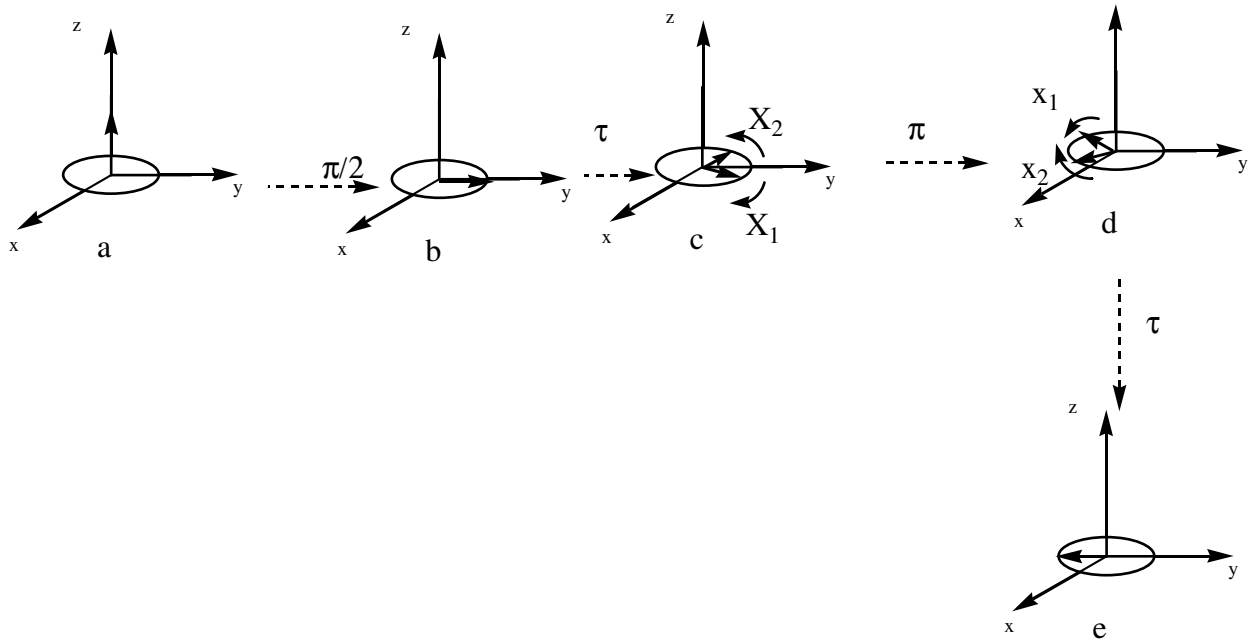
Cette technique est un atout majeur dans le domaine de découplage hétéro nucléaire. Elle consiste à produire par un champ découpleur B2 non pas une fréquence, comme dans le cas de la double résonance, mais une bande modulée de fréquences dans le domaine de résonance du noyau étudié.

La méthode la plus utilisée est celle de découplage par bruit ; où l'on se sert d'un générateur de bruit pour obtenir l'effet recherché.

b) Découplage à large bande pulsé.

Cette méthode de découplage utilise la technique d'écho de spin. Elle consiste dans le cas d'un système

AX (^1H - ^{13}C) à éliminer l'étalement de la magnétisation transversale due au couplage spin-spin



Les doublets X1 et X2 correspondants à $X \pm J/2$ existent toujours mais la détection se fait au moment où ils se superposent c'est à dire que la détection se fait après $2\tau, 4\tau, 6\tau \dots$

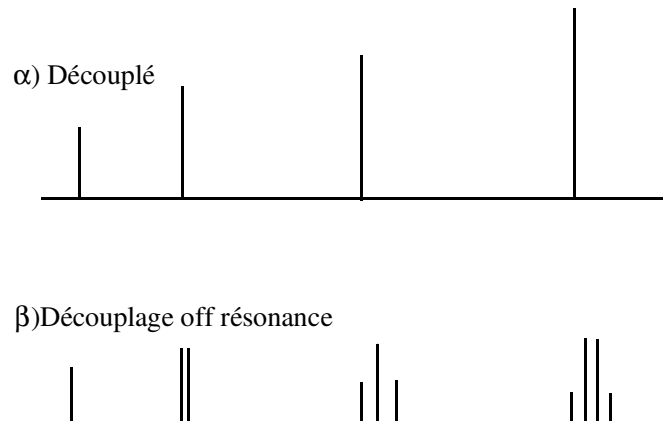
3) Techniques d'attribution

Au début la technique qui était la plus utilisée, était la technique de découplage off résonance. Elle est remplacée aujourd'hui par d'autres techniques uni- ou bidimensionnelles modernes. Nous traitons dans ce paragraphe les techniques qui sont aujourd'hui les plus utilisées.

a) Expérience de découplage off résonance

Il s'agit d'un découplage partiel car la fréquence de découplage due à $B_2 \nu_2$, se situe juste au delà du domaine des fréquences de résonance des protons. Cette méthode a l'avantage de maintenir le gain en intensité par l'effet NOE et aussi l'aspect dû au couplage $^1J(^1\text{H}-^{13}\text{C})$ des différents noyaux. Il s'ensuit que les carbones primaires résonnent sous forme de quartet, les carbones secondaires sous forme de triplet et tertiaire sous forme de doublets et les carbones quaternaires sous forme de singulet.

Exemple : Spectres de l'acétate de vinyle ($\text{CH}_3\text{-CO-CH=CH}_2$)



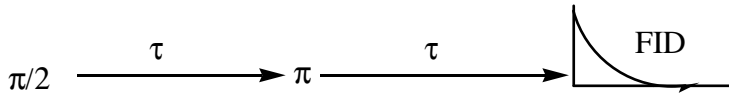
b) Sélection de multiplicité par l'expérience d'écho de spin hétéronucléaire (SEFT, APT)

APT (Attached Proton Test)

C'est parmi l'une des méthodes qui ont supplanté l'expérience de découplage off résonance. Cette méthode permet l'attribution des Cq, CH, CH₂ et CH₃.

Comme nous l'avons déjà vu lors de l'expérience d'écho de spin, il se produit d'abord un étalement de la magnétisation transversale de A et respectivement de X. Nos systèmes CH, CH₂, CH₃ sont assimilables respectivement à des systèmes AX, AX₂ et AX₃

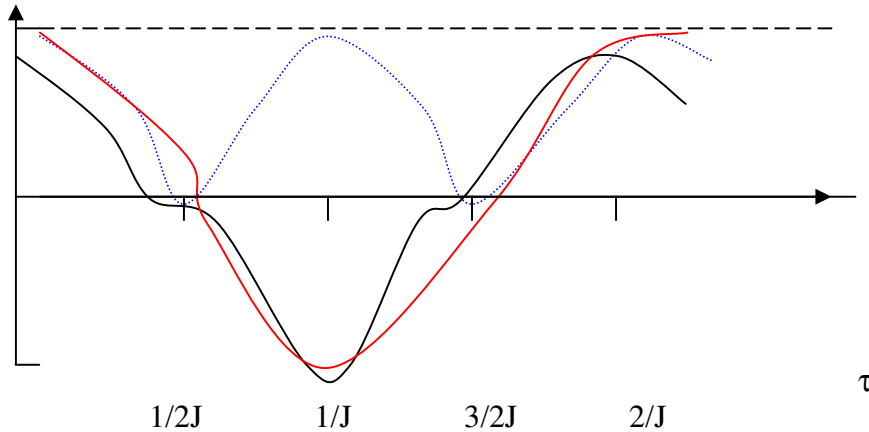
L'expérience d'écho de spin consiste en les séquences suivantes :



Découpleur ¹H ←————→ —————→

Si à la fin du temps d'évolution, on annule l'effet du couplage scalaire ¹H-¹³C, par le découpleur ¹H, des positions caractéristiques des vecteurs de Bloch (magnétisations) peuvent être exploitées. En effet les courbes donnant l'intensité de signal I(CH_n) en fonction de τ montrent que l'on peut choisir des durées d'évolution particulières pour obtenir des pics caractéristiques.

I(CH_n)=f(τ)



- Cq
- CH
- CH3
- CH2

Ces courbes représentent les équations :

CH; $I = I_0 \cos(\pi J \tau)$

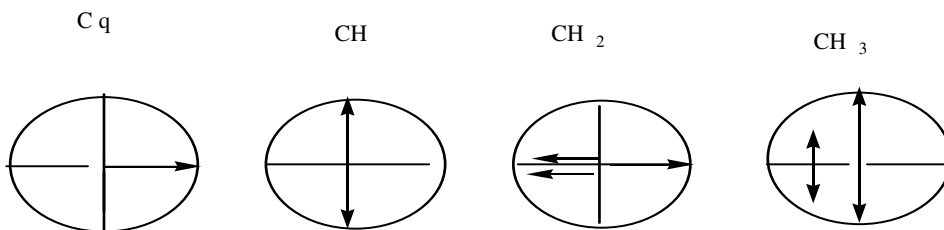
CH2; $I = I_0 \cos 2(\pi J \tau)$

CH3; $I = I_0 \cos 3(\pi J \tau)$

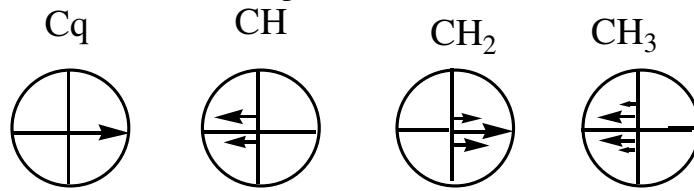
D'après ces courbes deux valeurs de τ présentent de l'intérêt :

- $\tau = 1/2J$ les signaux des CH, CH2, et CH3 s'annulent sauf celui de Cq.

Les vecteurs de Bloch correspondants sont:

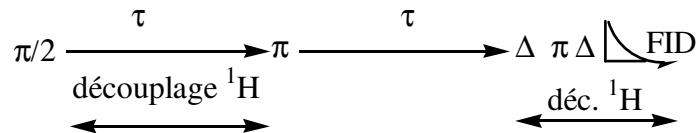


- $\tau = 1/J$, dans ce cas on aura des signaux positifs pour Cq et CH₂ et des signaux négatifs pour CH et CH₃, les vecteurs de Bloch correspondants sont :



Quant à la méthode **APT**, le principe est le même, sauf qu'elle introduit, avant le FID, une deuxième SEFT mais de courte durée, afin d'éliminer la magnétisation longitudinale M^z_{13C} qui peut encore être présente après deux 2τ ; étant donné que T_1 du carbone 13 est assez longue.

Les séquences d'impulsion APT avant le FID Sont :



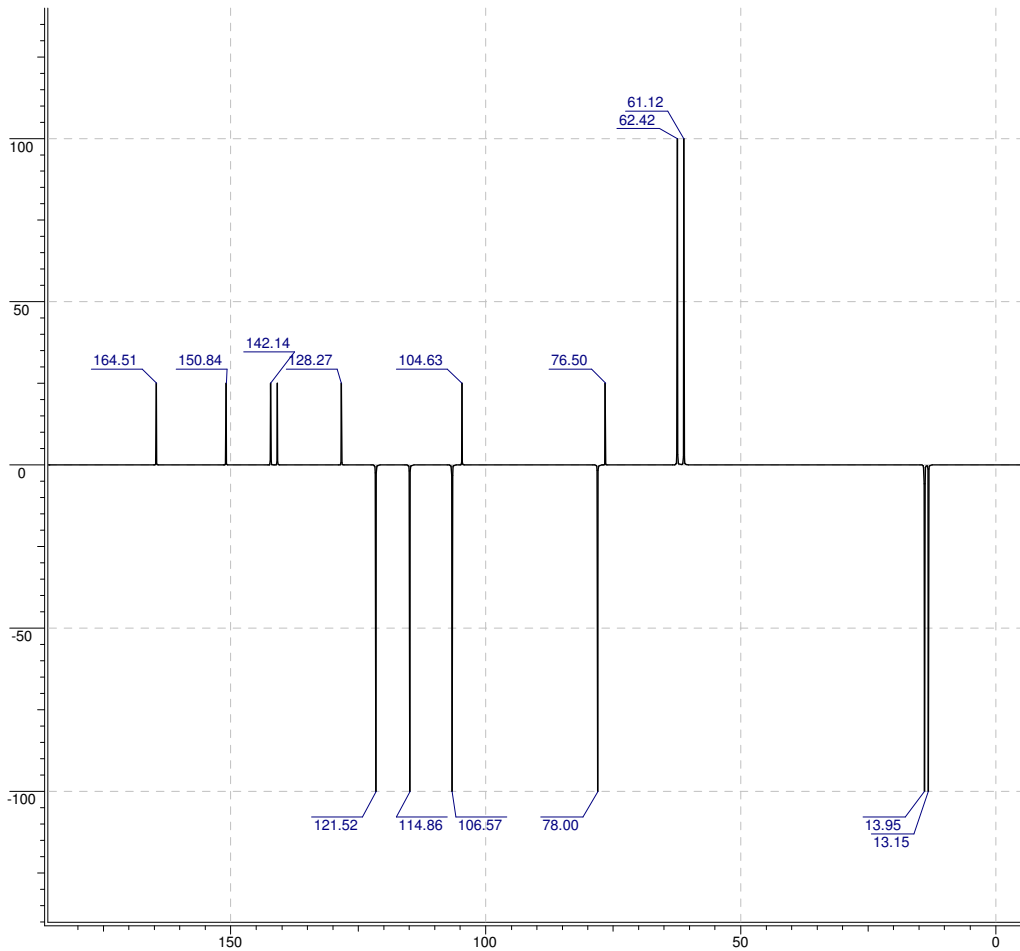
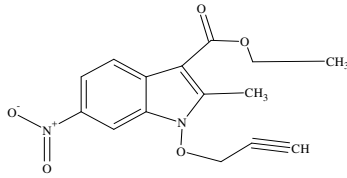
Conclusion

La technique SEFT ou APT permet de séparer les signaux des Cq et des CH₂ d'un côté (sens positifs) et ceux des CH et des CH₃ de l'autre.

La SEFT pour un temps d'évolution $\tau = 1/2J$ donne uniquement les signaux des Cq, s'ils existent dans la molécule et par conséquent, par simple comparaison, avec le spectre SEFT pris pour $\tau = 1/J$ on déduit les signaux relatifs aux CH₂.

Si l'on compare la SEFT et la technique off résonance, on voit que l'attribution des signaux par la SEFT est plus aisées, surtout lorsque la molécule comporte plusieurs carbones qui résonnent dans un espace réduit.

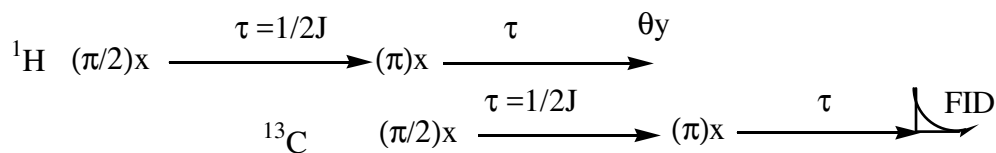
Cependant la SEFT, elle aussi, a des limites, car si on peut attribuer sans ambiguïté les signaux des Cq et de CH₂, on ne peut affirmer avec certitude ceux des CH et des CH₃ tous négatifs. Pour remédier à ce problème, on utilise aujourd'hui les expériences basées sur le transfert de polarisation : INEPT (insensitive nuclei enhanced by polarisation transfert) et DEPT (distortionless enhancement by polarisation transfert). Mais c'est cette dernière qui est la plus utilisée.



Spectre de RMN ^{13}C réalisé selon la technique SEFT

c) La technique DEPT

Comme nous l'avons annoncé, cette technique est basée sur le transfert de polarisation hétéro nucléaire, qui consiste en les séquences d'impulsion suivantes :



Si on trace dans ces conditions les intensités $I(\text{CH}_n) = f(\tau)$ (voir figure) on constate après une durée $\tau = 3/2J$, que les signaux des divers ^{13}C ont passé au moins une fois par une phase positive.

L'angle de la dernière impulsion θ_y de ${}^1\text{H}$ pour certains groupe, peut être optimisé pour la sélection du signal. En effet posons $\theta_y = \pi J \tau$ et faisons varier θ_y

Si

$-\theta_y = \pi/4 \implies \tau = 1/4J$, La DEPT nous donne les pics des CH, CH2 et CH3 tous positifs c'est le spectre : S1

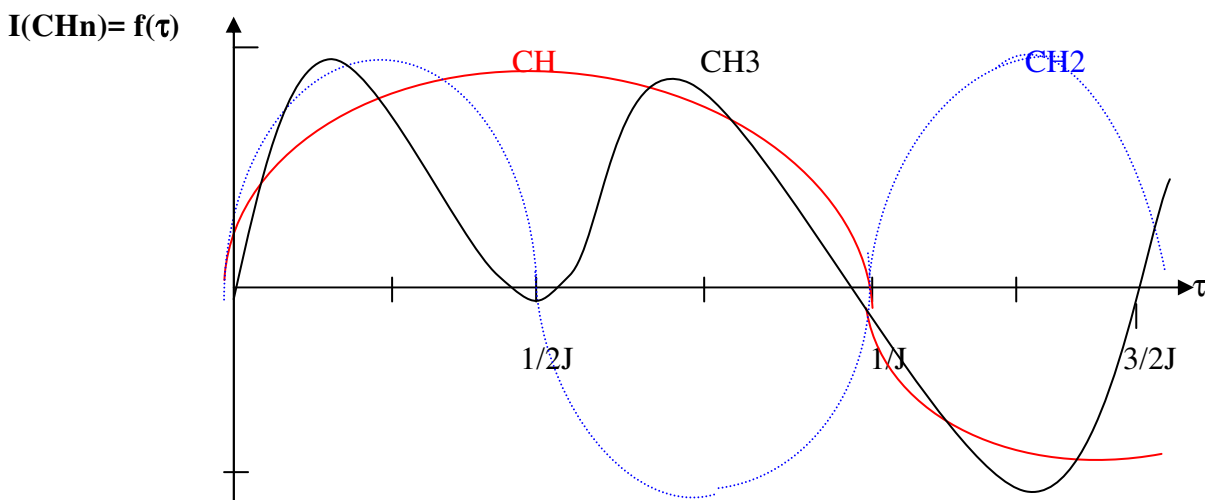


Figure I(CHn) = f(tau)

$-\theta_y = \pi/2 \implies \tau = 1/2J$. La DEPT nous donne uniquement les pics correspondants aux CH. Le spectre partiel est S2.

$\theta_y = 3\pi/4 \implies \tau = 3/4J$. On obtient le spectre partiel S3, avec les CH3 et les CH comme signaux positifs et ceux des CH2 comme signaux négatifs.

Ainsi les signaux des différents groupements CH, CH2 et CH3 s'obtiennent à partir des différents spectres partiels : S1, S2 et S3 : selon les combinaisons suivantes :

$$\delta(\text{CH}) = \text{S2}$$

$$\delta(\text{CH2}) = \text{S1} - \text{S3}$$

$$\delta(\text{CH3}) = \text{S1} + \text{S3} - 1,414 \text{ S2}$$

Naturellement les signaux manquants dans ces spectres, sont ceux des carbones quaternaires. Ils peuvent être obtenus par simple comparaison avec un spectre de ^{13}C totalement découplé.

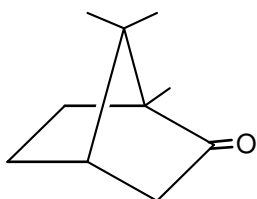
Remarques :

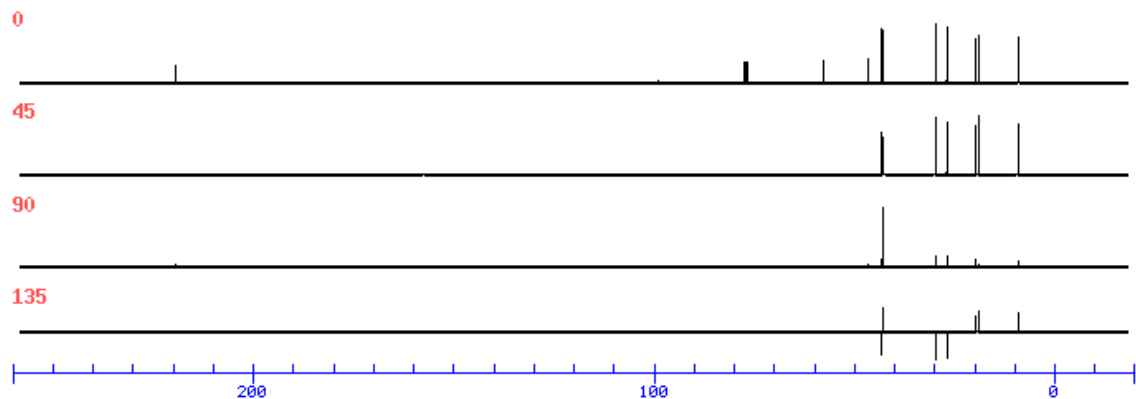
- Souvent on choisit le spectre DEPT simplifié pour un angle $\theta_y = 135^\circ$. Dans ce spectre, les groupements CH et CH3 ont des signaux positifs et les CH2 ont des signaux négatifs.
- La dépendance du temps d'évolution τ de J, impose fréquemment des expériences séparées car $^1J_{(1\text{H}-^{13}\text{C})}$, diffère trop lorsqu'on passe de Csp à Csp^3 . (Voir V)
- Le spectre SEFT et le spectre DEPT 135° simplifié présentent :

SEFT	CH2 et Cq > 0	CH3 et CH < 0
DEPT	135° CH2 < 0	CH3 et CH > 0

Exercices

a) En utilisant la techniques DEPT attribuer les signaux des spectres, pris dans le CDCl_3 , du camphre

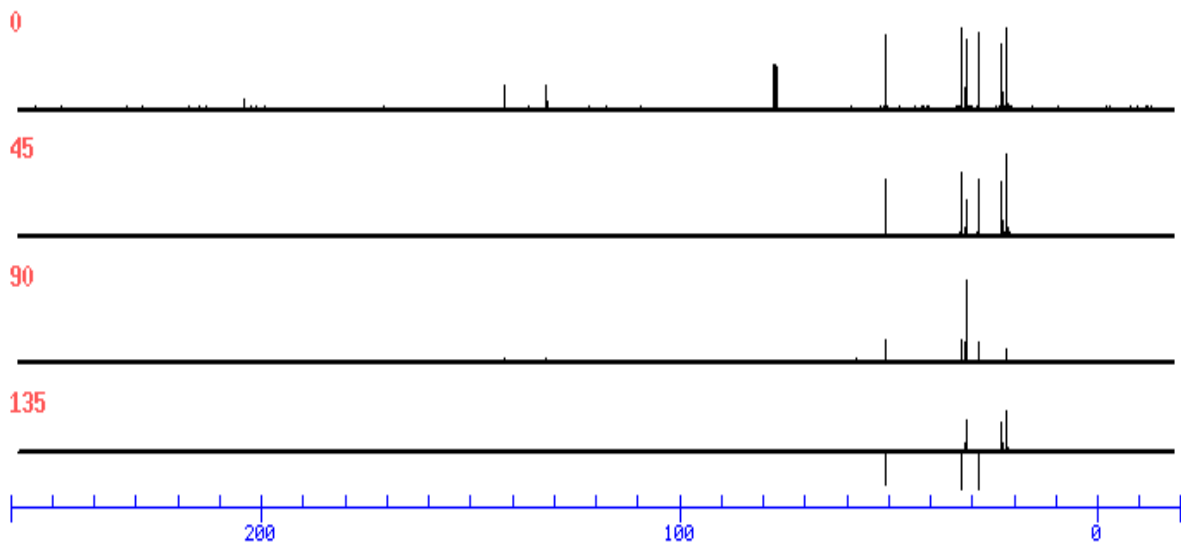




Pourquoi le signal relatif au solvant CDCl_3 n'apparaît pas dans les sous spectres DEPT ?

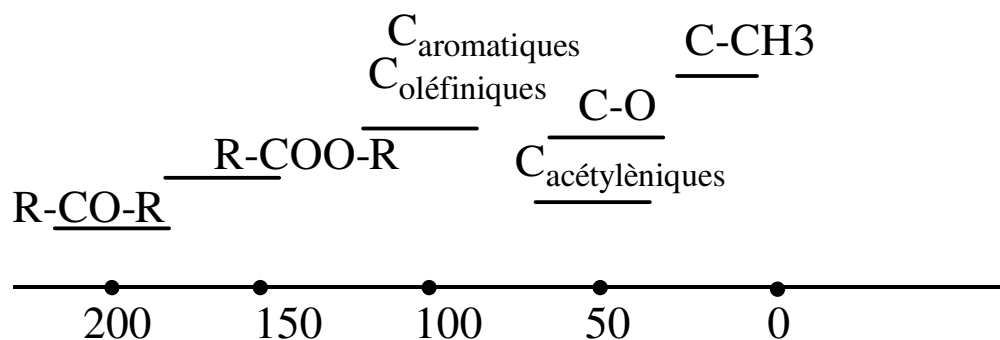
b) Donner à partir des spectres partiels de la pullégone, ci-dessous, le nombre de carbones primaires, secondaires et tertiaires. En déduire le nombre de carbones quaternaires.

Sachant que sa formule brute est $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$, et qu'elle comporte un cycle à six chaînons, donner sa structure.



III) Déplacements chimiques

Les déplacements chimiques de ^{13}C couvrent environ 250 ppm. Ce domaine peut être réparti, comme pour la RMN1H, en domaines aliphatiques, acétyléniques, oléfiniques etc. Les carbones des fonctions carbonyles sont les plus déblindés.



Le déplacement chimique de ^{13}C est dû, comme pour le proton, à l'effet de son environnement que nous avons représenté par σ dans la valeur du champ local :

$$\mathbf{B}_{\text{local}} = (1 - \sigma)\mathbf{B}_0$$

et qui se traduit par un blindage ou un déblindage. On rappelle que σ est composée des contributions diamagnétiques σ_d^{subi} , paramagnétiques σ_p^{subi} ainsi que de l'effet des groupements voisins σ' .

$$\sigma = \sigma_d^{\text{subi}} + \sigma_p^{\text{subi}} + \sigma'$$

(Diamagnétique = s'oppose à l'action du champ extérieur B_0 . Paramagnétique = renforce l'action du champ magnétique extérieur B_0)

Cependant, à cause de la présence des orbitales P, le noyau ^{13}C se comporte comme les noyaux lourds et c'est le terme σ_p^{subi} qui joue un rôle essentiel, suivi de celui de σ_d^{subi} dans la valeur du déplacement chimique. Alors que σ' qui joue un rôle prédominant en RMN ^1H ici sa contribution est très faible. Examinons les contributions de σ_d^{subi} et de σ_p^{subi}

a) Influence de σ_d^{subi}

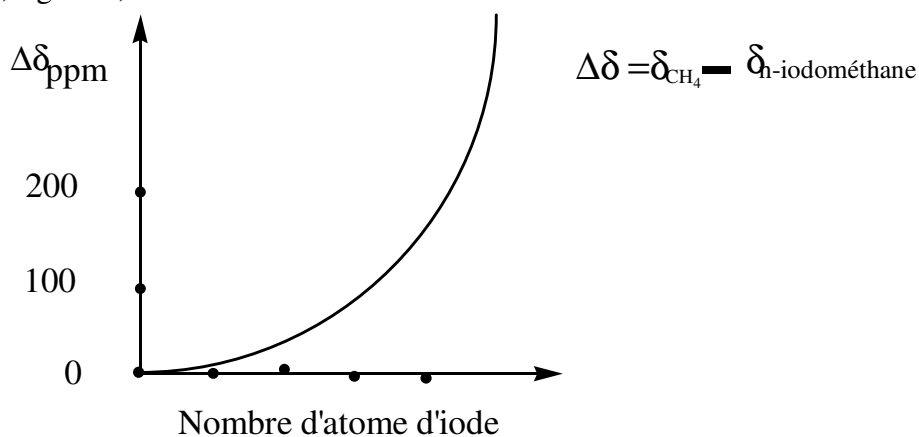
La contribution des noyaux j situés à la distance R_{ij} à la constante d'écran σ_d^{subi} du noyau i est :

$$\sigma_d^i = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{e^2}{3m_e} \cdot \sum_{i \neq j} Z_j \cdot R_{ij}^{-3}$$

μ_0 = moment induit par B_0

Z_j = nombre atomique du noyau j

Cette formule montre bien l'influence des noyaux lourds par la présence de Z. Plus Z est important plus le renforcement diamagnétique est important, et donc plus le blindage est important. L'atome d'iode, figure 1, illustre bien cet effet.



Effet des atomes lourds sur $\delta^{13}\text{C}$

Figure 1

b) Contribution paramagnétique σ_p

Les études théoriques ont montré que la contribution paramagnétique (déblindage) est :

$$\sigma_p^i = - \frac{1}{\Delta E} \left(\frac{1}{r_i^3} \right) \sum_{i \neq j} Q_{ij}$$

Où

ΔE = l'énergie de transition électronique des couches de valence du carbone

r_i = rayon moyen de l'orbitale 2 Pz du carbone

Q_{ij} = terme d'ordre de liaison qui provient de la présence de liaisons π

Cette formule permet d'expliquer l'influence que peut avoir certains substituants sur le déplacement chimique, mais ici on ne peut faire de calculs rigoureux, car ça dépasse le cadre de ce cours.

Puisque σ_p^i dépend de ΔE , toutes les transitions électroniques $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ ont de l'importance, sauf les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ qui sont éliminées pour cause de symétrie. Toujours d'après cette formule, étant donné que ΔE se trouve au dénominateur, les contributions les plus importantes sont celle de moindre énergie, ce qui est confirmé par le déblindage notable lorsqu'on passe des alcanes aux alcènes et des alcènes aux composés carbonylés.

On montre même l'existence pour les carbonyles d'une corrélation entre l'énergie de transition $n \rightarrow \pi^*$ et le déplacement chimique du C=O.

Quant au terme Q_{ij} , il est surtout présent dans le cas des allènes :

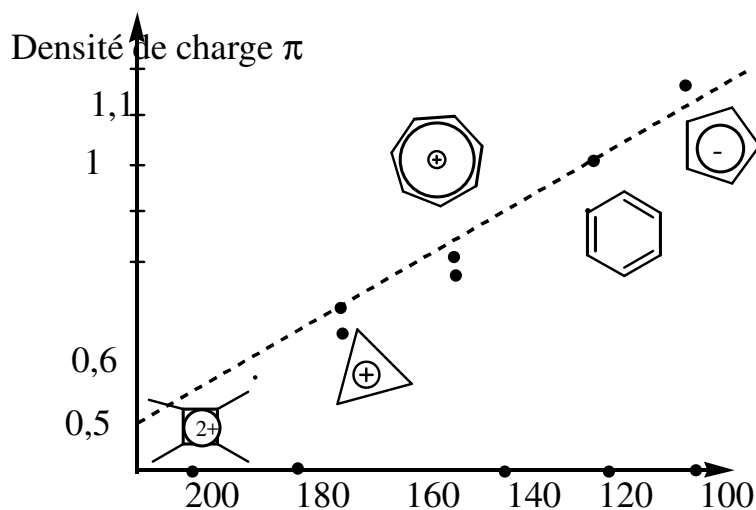
<chem>H3C-CH3</chem>	<chem>H2C=CH2</chem>	<chem>HC#CH</chem>	<chem>H2C=C=CH2</chem>
5,9	123	71	74 213
$\sum Q_{ij}$	0	0	0,8

La contribution du terme r_i^{-3} à la valeur de σ_p est probablement la plus importante, d'autant plus que l'on peut expérimentalement le prévoir, car une charge partielle négative conduit à une expansion de l'orbitale Pz et par conséquent r_i augmente $\Rightarrow |\sigma|$ diminue, il en résulte un renforcement de blindage. Inversement, une charge partielle positive, fait que r_i diminue et la valeur absolue : $|\sigma|$ augmente ce conduit à un déblindage.

La dépendance des déplacements chimiques de ^{13}C de la densité de charge a été étudiée sur certains composés conjugués et a permis d'obtenir la relation empirique suivante :

$$\Delta\sigma = K \Delta\rho$$

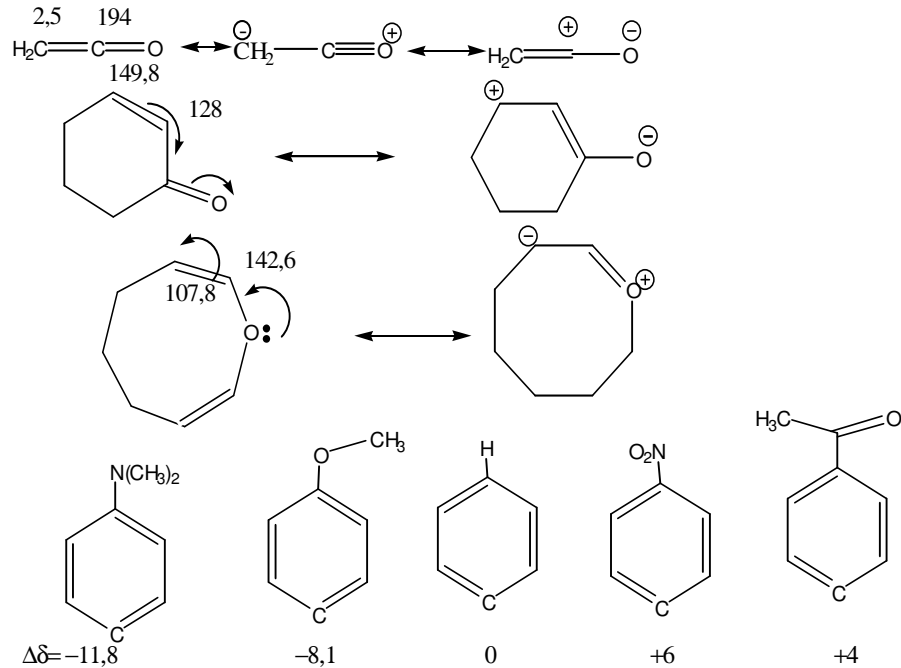
Avec $\Delta\sigma$ = constante de blindage ; $K = 160\text{ppm}$; ρ = modification de la densité de charge π



Corrélation entre $\delta^{13}\text{C}$ et la densité de charge π

NB Les cations cyclobutényle et cycloprépényle contiennent chacun deux électrons π , l'ion tropylium et le benzène en contiennent chacun six quant à l'anion cyclopentényle il en a 5.
 La dépendance de $\delta^{13}\text{C}$ de la densité de charge constitue une base intéressante d'attribution des différents signaux, surtout lorsqu'à l'aide des formes limites de résonance, on peut faire apparaître les densités de charge sans ambiguïté.

Exemple :



$$\Delta\delta = \delta_{\text{C}} - \delta_{\text{C}_6\text{H}_6}$$

NB En plus des effets électroniques, on doit aussi tenir compte des effets stériques.

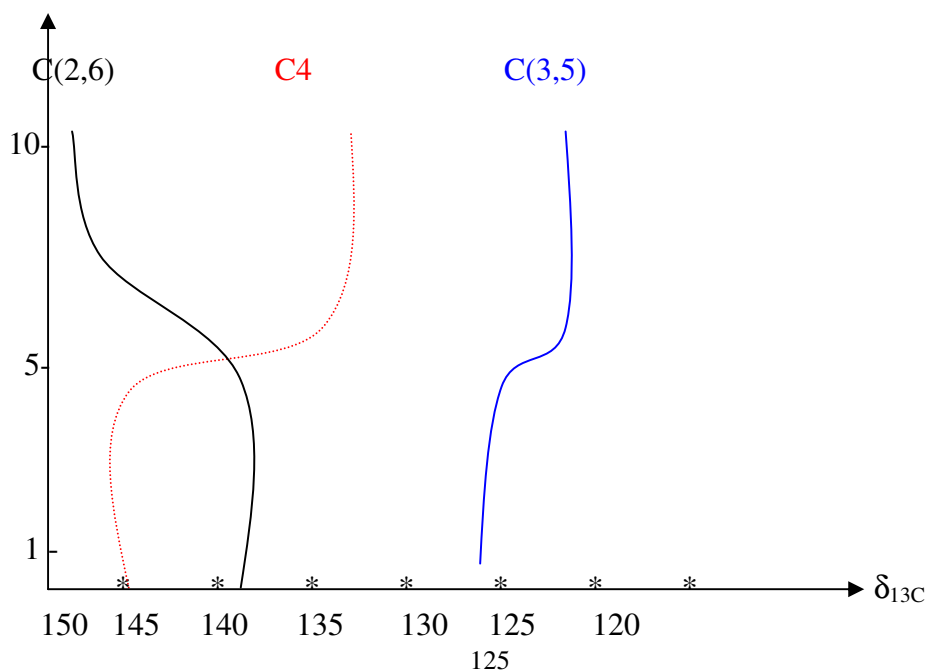
Ainsi, on voit d'après ces données qu'il y a corrélation entre la densité de charge et le déblindage ou le blindage, comme pour le noyau ^1H .

Exercice d'application

Dépendance du déplacement chimique du pH. Cas de la pyridine.

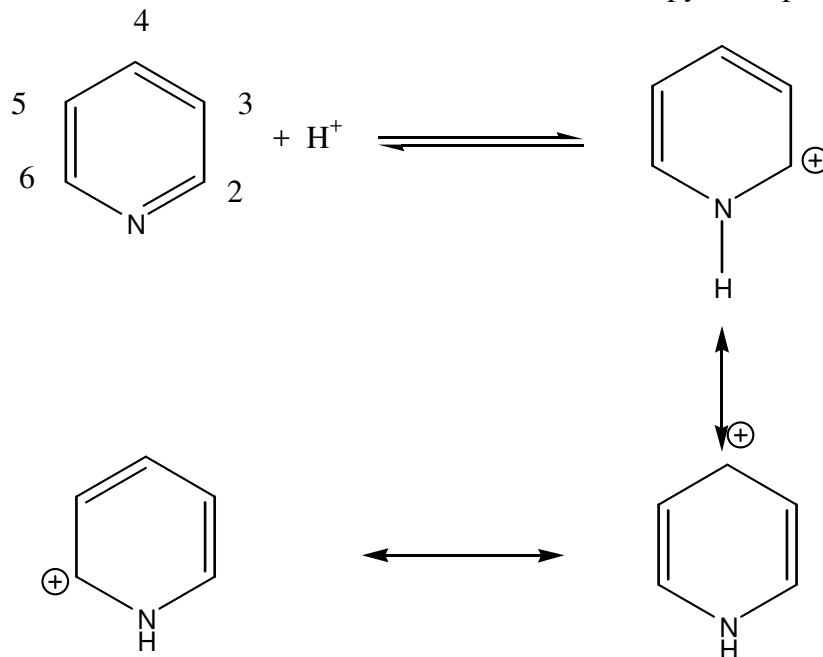
La variation des déplacements chimiques des ^{13}C , de la pyridine sont données dans la figure suivante.

PH



Expliquer ces données ?

Pour mieux comprendre écrivons tout d'abord les formes limites de la pyridine protonée.



On voit que les carbones C3, C5 et C4 répondent bien aux variations des densités de charge (les deux premiers par effet inductif et le dernier par effet mésomère, car la protonation de l'atome d'azote crée des charges partielles positives en milieu fortement acide, en ces sites les rayons des orbitales Pz r_i diminuent et les valeurs absolues de σ augmentent, d'où renforcement de déblindage et quand le pH augmente, on assiste à l'inverse du phénomène. Mais ce qui est inattendu c'est le blindage, en milieu acide, des carbones C2 et C6 qui normalement doivent subir les mêmes phénomènes, c'est à dire porter des charges partielles positives, dues à leur protonation, et être déblindés comme les autres carbones. Cependant leur blindage peut être expliqué aisément, car on assiste ici à deux effets compétitifs; d'une part la densité de charge qui renforce le déblindage (déficiency en électron) et d'autre part le facteur ΔE qui ici renforce le blindage.

En effet, lorsqu'on protone l'atome d'azote, on transforme la transition $n \Rightarrow \pi^*$ en transition $\sigma \Rightarrow \pi^*$ de forte énergie, donc ΔE croit et par conséquent $|\sigma_p| \downarrow$ d'où le blindage de ces sites.

Conclusion :

En RMN¹³C, les facteurs importants dont dépend le déplacement chimique sont surtout σ_p et σ_d , σ' qui est due aux effets d'anisotropie, a une importance très faible car sa contribution reste inférieure à un ppm, valeur relativement faible sur l'échelle des déplacements chimiques de cette spectroscopie. Les courants de cycle ont aussi un effet très faible, probablement parce que les carbones sont situés sur la spire elle même, où le champ magnétique induit est nul. C'est ce qui explique aussi le fait que les déplacements chimiques des carbones oléfiniques et aromatiques se trouvent dans la même zone.

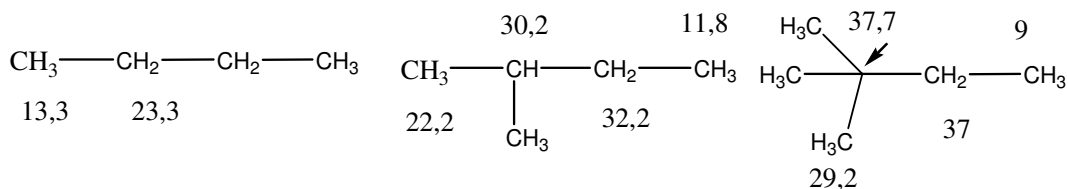
IV) Corrélation empirique entre déplacements chimiques et structure.

Dès le début de la RMN¹³C, on a cherché des formules empiriques afin de les utiliser, pour faciliter les attributions des signaux des ¹³C. Certaines de ces formules ont été rationalisées à partir des formules précédentes, les plus connues, sont celles qui ont été établies, en se basant sur les effets des substituants.

a) cas des alcanes.

Le remplacement d'un atome d'hydrogène par un méthyle induit un déblindage de 9 à 10ppm en positions α et β et un blindage de 2,5 ppm en γ .

Exemple : Butane et ses dérivés méthylés.



On voit bien ici que la corrélation est vérifiée.

Pour les différents hydrocarbures saturés, la relation est simple :

$$\delta(\text{Ci}) = \text{B} + \sum_j n_j \text{A}_j$$

B= c'est la valeur de base de Ci dans l'hydrocarbure saturé considéré. Voir le tableau qui suit :

composé	C1	C2	C3
méthane	-2,3		
éthane	5,7		
propane	15,4	15,9	
butane	13	24,8	
pentane	13,7	22,6	34,5

A_j = l'incrément de δ dû à la substitution en α et β ou en γ

n_j = le nombre de substituants dans une position donnée.

Les divers essais de cette formule, ont permis d'obtenir pour A_j les valeurs suivantes :

$$\text{A}_\alpha = +9,1 ; \text{A}_\beta = +9,4 \text{ et } \text{A}_\gamma = -2,6$$

On trouve aussi, dans la littérature d'autres formules qui tiennent compte des ramifications.

Dans le cas des cycloalcanes, la substitution d'atome d'hydrogène par un méthyle apporte parfois des renseignements intéressants sur la structure, car l'incrément à ajouter, selon que le méthyle est en position axiale ou équatoriale est caractéristique.

CH3 axial

$$\alpha +1,4$$

$$\beta +5,4$$

$$\delta -6$$

CH3 équatorial

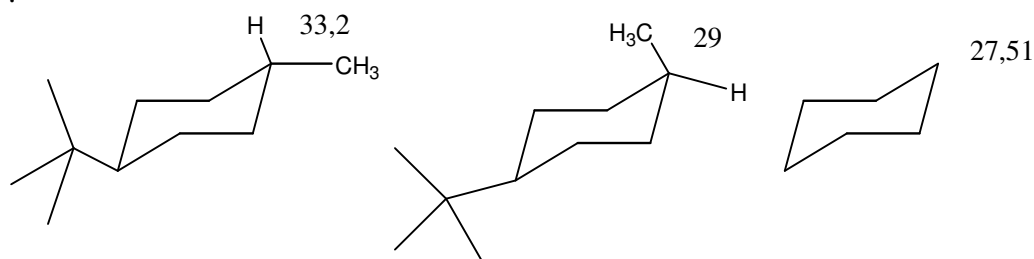
$$+6$$

$$-9$$

$$0$$

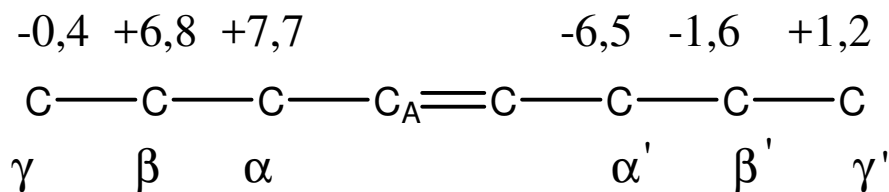
C'est ici un autre argument intéressant de l'analyse structurale des molécules cycliques

Exemple :



b) Cas des alcènes

Dans la formule empirique qui donne les déplacements chimiques des carbones éthyléniques, on prend comme valeur de base le déplacement chimique de l'éthylène, puis on ajoute les incréments dus aux substituants méthyles des différentes positions. Le model est le suivant :



Remarque :

Ces données changent si les substituants ne sont pas des méthyles.

c) Cas d'autres classes de composés.

Le même raisonnement peut être suivi si on traite d'autres classes de composés : On prend le déplacement chimique de la fonction caractéristique comme valeur de base, puis par additivité des incréments dus aux différents substituants, on obtient le déplacement chimique du site considéré. Les incréments dus aux **différents substituants** sont donnés dans la littérature. Nous en donnons, dans le tableau suivant quelques valeurs:

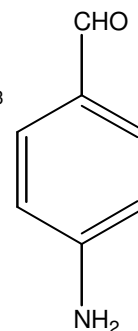
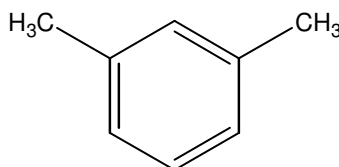
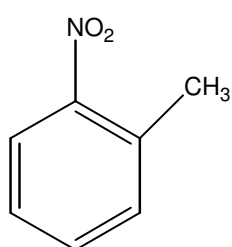
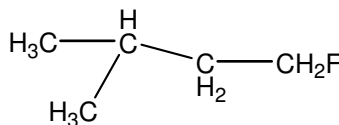
Substituants	Alcane			Alcène		benzènes			
	α	β	γ	α	β	α	β	γ	ρ
F	70,1	7,8	-6,8	24,9	-34,3	35,1	-14,3	0,9	-4,4
CH ₃	9,1	9,4	-2,5	7,7	-6,5	9,3	0,6	0	-3,1
CHO	29,9	-0,6	-2,7	13,6	13,2	9,0	1,2	1,2	+6,0
CN	3,1	2,4	-3,3	-15	15	-16	3,5	0,7	4,3
-NR ₂	28,3	11,3	-5,1			22,4	-15,7	0,8	-11,8
-NH ₂						19,2 9,5	-12,4	1,3	-
-NO ₂						19,6	5,3	0,8	6,0

On rappelle que la valeur de base des aromatiques est de: 128,5 ppm ($\delta^{13}\text{C}_{(\text{C}_6\text{H}_6)}$)
celle des alcynes substituées est de : 71,9 ppm ($\delta^{13}\text{C}_{(\text{CHCH})}$) et celle des alcènes substituées est de: 123,3 ppm ($\delta^{13}\text{C}_{(\text{CH}_2=\text{CH}_2)}$)

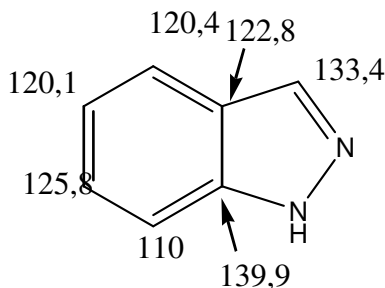
Exemples d'application.

En tenant compte des incréments dus aux substituants du tableau précédent, et aux valeurs de base, calculer les déplacements chimiques des composés suivants :

a)



b) A partir des déplacements chimiques du ^{13}C de l'indazole (schéma), prévoir quels seraient ceux du 6-nitroindazole.



V) Constante de couplage et structure

Il existe en RMN ^{13}C trois groupe de constantes de couplage : $^1J_{\text{C}-^{13}\text{C}}$; $^1J_{\text{H}-^{13}\text{C}}$ et $^1J_{\text{X}-^{13}\text{C}}$ quand X possède un moment de spin. La première constante ne peut être mesurée sans grand luxe, car pour la mesurer on doit soit enrichir la substance en ^{13}C - à cause de l'abondance naturelle de ^{13}C - soit faire un grand nombre d'accumulation de spectres que même la spectroscopie pulsée demande une très longue durée.

La deuxième $^1J_{\text{H}-^{13}\text{C}}$ est plus accessible, car le matériel expérimental est plus abondant, quant au troisième constante $^1J_{\text{X}-^{13}\text{C}}$, on peut la déterminer par un simple découplage $^1\text{H}-^{13}\text{C}$.

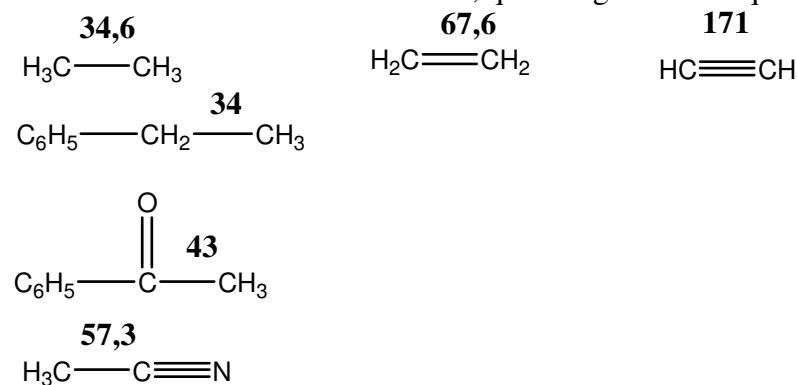
a) Constante de couplage $^1J_{^{13}\text{C}-^{13}\text{C}}$

Il semble que sa valeur dépend étroitement du caractère s de la liaison $\sigma_{\text{C}_i-\text{C}_j}$. La formule empirique dans le cas des hydrocarbures est la suivante :

$$^1J_{^{13}\text{C}-^{13}\text{C}} = 550 s_i s_j$$

Pour déterminer le caractère s on utilise le model de Walsh

Le tableau suivant montre d'ailleurs, que J augmente lorsque le produit $s_i s_j$ augmente.

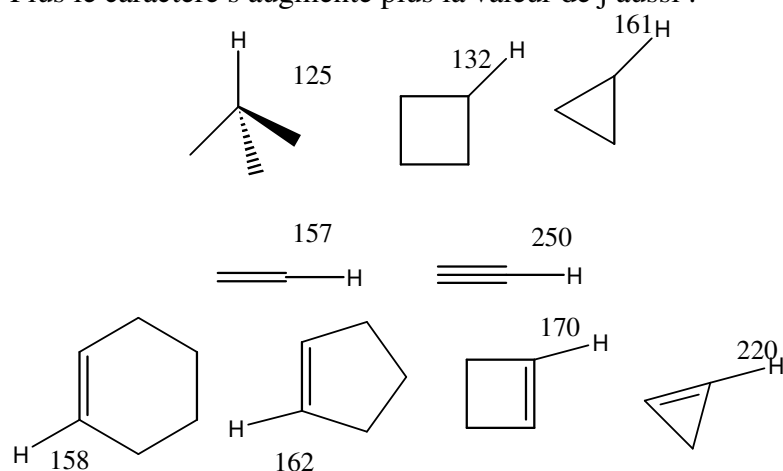


b) Constante de couplage $^1J_{\text{H}-^{13}\text{C}}$

Ce couplage dépend aussi du caractère s du carbone considéré. La relation empirique qui permet de calculer sa valeur, est tout à fait semblable au précédente si l'on remplace s_j par 1, car l'atome d'hydrogène à une orbitale 1s.

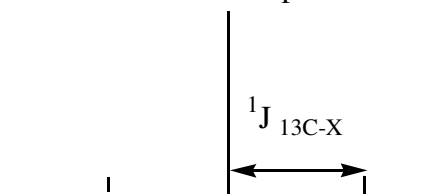
$$^1J_{\text{H}-^{13}\text{C}} = 500 s_i$$

Plus le caractère s augmente plus la valeur de j aussi :



c) **Constante de couplage $^1J_{^{13}C-X}$**

Ce couplage comme nous l'avons vu, peut être déterminé facilement, par un simple découplage $^1H-^{13}C$ mais à condition que l'abondance relative de X soit importante, si non on n'aperçoit que des satellites dans le spectre de RMN ^{13}C attestant de sa présence :



Ce couplage donne d'intéressante information sur la structure, surtout, lorsque celle-ci comporte des liaisons carbone – métal. Ces liaisons, par exemple, peuvent être mise en évidence par l'existence de couplage $^1J_{^{13}C-M}$.

Exercices sur la constante hétéronucléaire $^nJ_{C-X}$

A- Le spectre de RMN ^{13}C du 1,2-diméthoxy-4- fluorobenzène pris dans le $CDCl_3$ à 25 MHz(voir figure II) présente les pics suivants :

$\delta^{13}C(ppm)$

162.76	106.28
152.18	105.28
150.26	100.87
149.81	99.65
145.60	56.47
145.48	56.02
112.13	
111.69	

Sachant que les constantes hétéronucléaires $^nJ_{C-F}$, augmentent si n diminue, attribuer les déplacements chimiques des carbones 13 aromatiques en tenant compte de leurs valeurs et de l'effet de la substitution

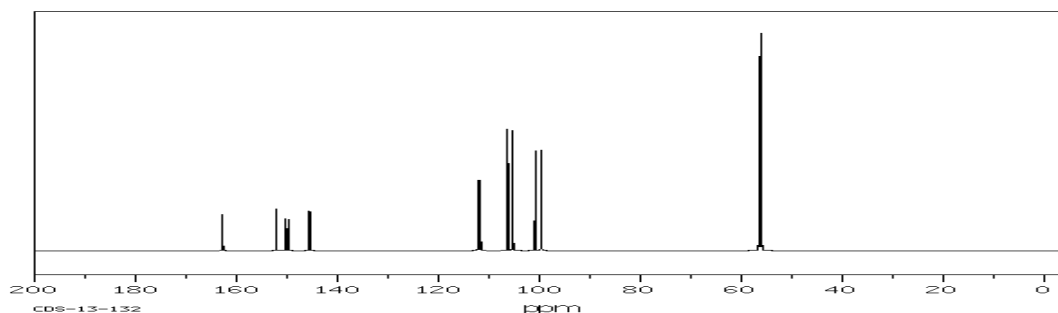
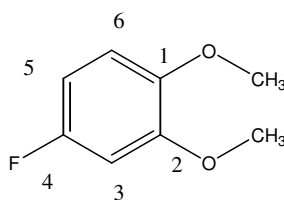


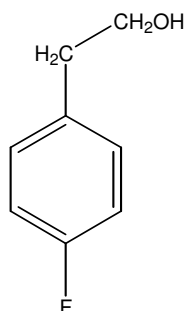
Figure II



1,2-dimethoxy-4-fluorobenzène

B)

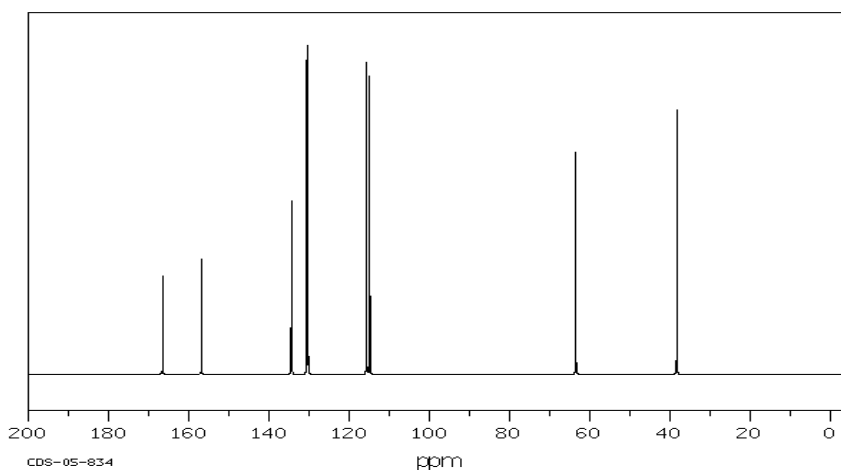
Le spectre de RMN¹³C du 2- parafluorophényl éthanol (voir schéma) pris dans le chloroforme deutérié à 25,16 MHz présente les signaux suivants :



δ ¹³C (ppm)

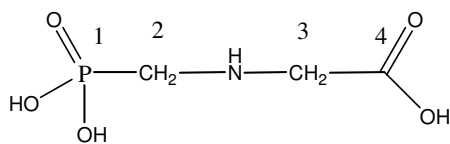
166.52;156.8;134.44 ;134.31 ;130.59 ; 130.27 ; 115.69 ;114.85 ;63.47 ;38.29 .

- 1) D'après le nombre de pics, quelles sont les constantes hétéronucléaires?
- 2) Sur la base des constantes hétéronucléaires et l'effet inductif, attribuer les différents déplacements chimiques.



Spectre de RMN¹³C

C) Les spectres de RMN¹³C du glyphosate (fig IV) pris dans le D₂O à 100.4 MHz a donné les résultats suivants:



Glyphosate

δ (ppm) : 170.22; 50.17 ; 45.57 ; 44.20

Attribuer ces déplacements chimiques et en déduire ¹J_{C-P}.

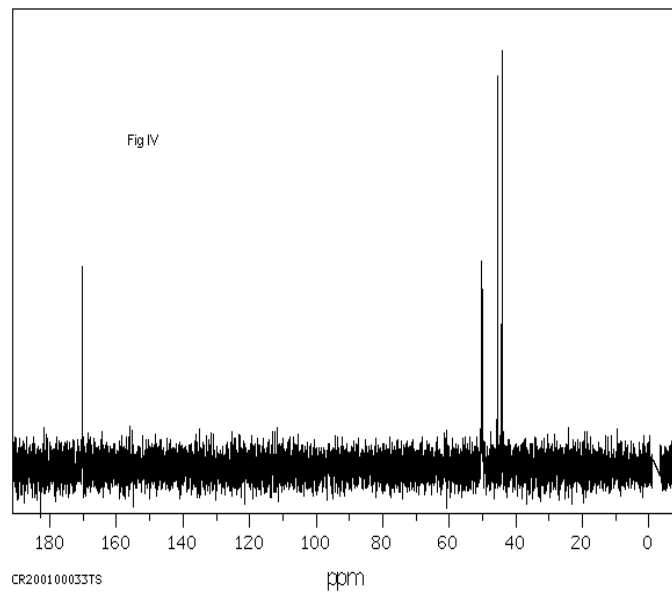
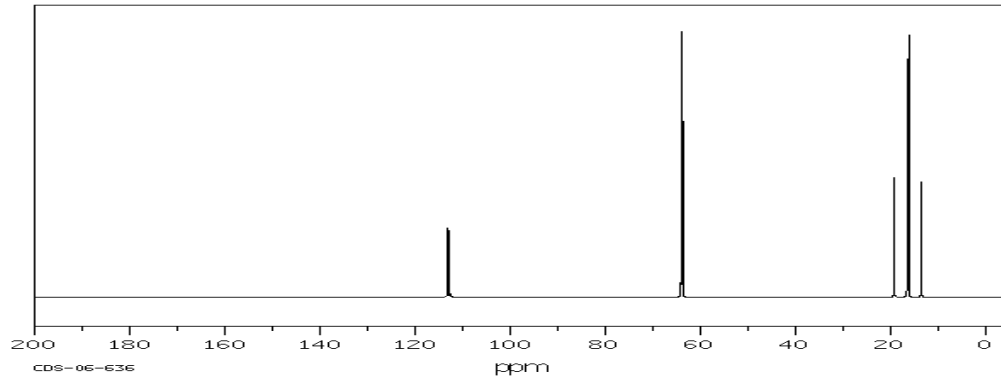


Figure IV

D) Trouvez les paramètres spectraux de RMN¹³C du diethyl cyanomethyl phosphonate :

N#C-CH2-PO(OCH2-CH3)2. Le spectre est pris dans le CDCl₃ à 25,16 MHz



$\delta(\text{ppm})$: 113.23 112.78 64.01 63.74 19.24 16.45 16.22 13.54

Spectroscopie de RMN à deux dimensions

RMN-2D

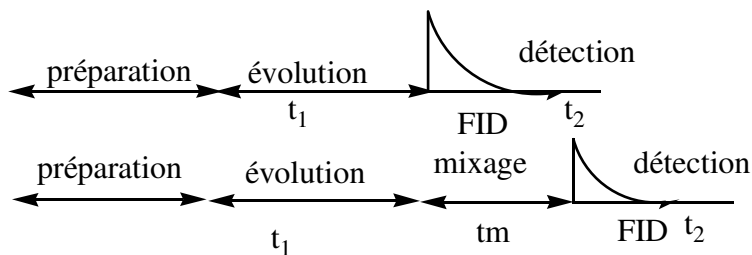
I) Introduction

La technique de la spectroscopie de RMN à deux dimensions est relativement récente. La théorie a été proposée par le physicien belge Jenner, mais elle n'a été réalisée pour la première fois qu'en 1975, par R.R. Ernest de l'université de Zurich. Cette technique constitue de nos jours la base pour un très grand nombre d'expériences dans tous les domaines de la RMN: homo ou hétéro nucléaires, et de ce fait elle a permis aux chimistes de déterminer les principaux paramètres spectraux (J , δ), dans des conditions où ils sont inaccessibles même à l'aide de la RMN de haute résolution.

Dans ce chapitre, nous décrirons les principes de cette technique et ses applications dans les domaines de la spectroscopie J, la RMN-2D homo nucléaire (Cosy H-H) et la RMN-2D hétéronucléaires. Dans ce dernier cas, nous nous bornerons aux expériences les plus utilisées.

II) Principe de la spectroscopie à deux dimensions

Le principe de la RMN-2D consiste en trois intervalles de temps : **préparation**, **évolution**, et **détection** dans certains cas on ajoute un autre intervalle de temps : **le temps de mixage** avant la détection. Ce principe se résume dans le schéma suivant :

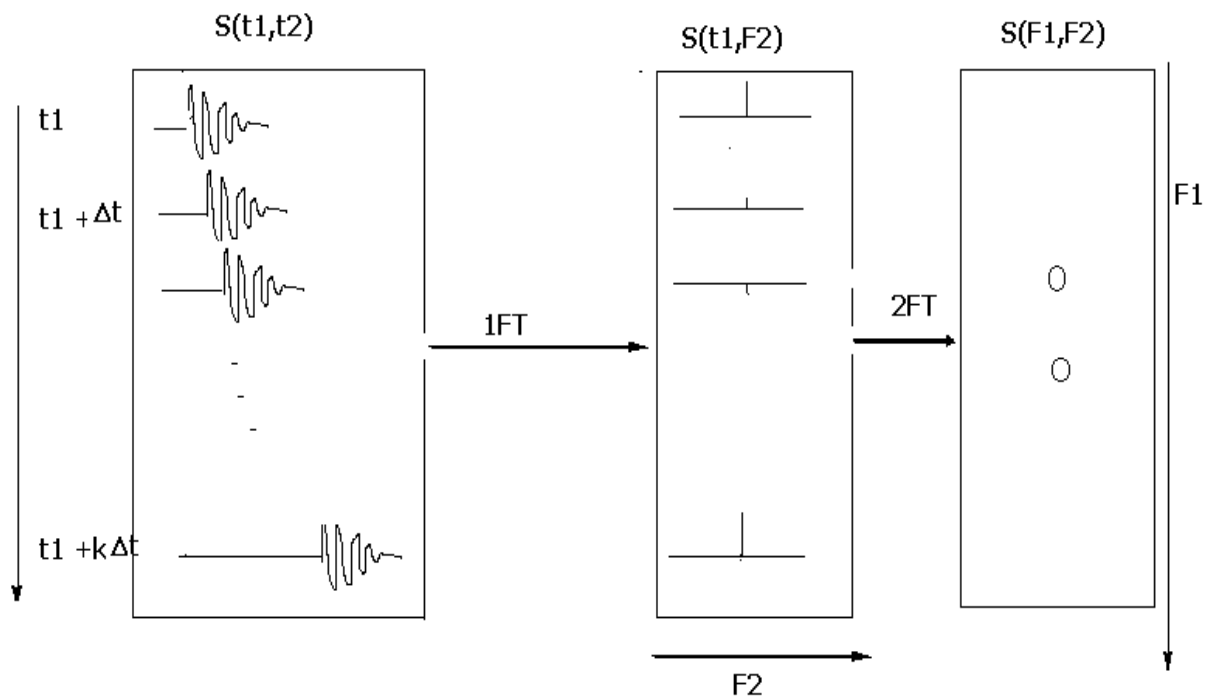


Lors de la préparation, on prépare le système de spins à étudier, par exemple, on découple ou tout simplement on crée la magnétisation transversale à l'aide d'une impulsion de $\pi/2$. Pendant le temps d'évolution t_1 , le système est soumis aux différents facteurs : interaction de type spin spin, échange de magnétisation, interaction dipôle-dipôle etc... Le temps t_2 est le temps de détection ; le signal est enregistré. Cependant ce que nous venons de voir ne constitue pas encore une expérience de RMN-2D, car pour obtenir un spectre en RMN-2D, on doit d'abord prendre une série de spectres de RMN unidimensionnels, en faisant varier t_1 en l'augmentant chaque fois de Δt_1 (appelé incrément).

L'enregistrement de ces spectres se fait dans le domaine des fréquences F_2 après une première transformation de fourier par rapport à t_2 . Lorsqu'on obtient un comportement périodique des mécanismes qui ont été mis en action, on transforme alors par rapport à t_1 et l'axe F_1 .

On pratique, on utilise un minimum de 32 et un maximum de 128 ou 256 expériences- et soit autant d'incrément $\Delta t_1 \Rightarrow$ les temps d'évolution sont de la forme: $t_1 + k \Delta t_1$

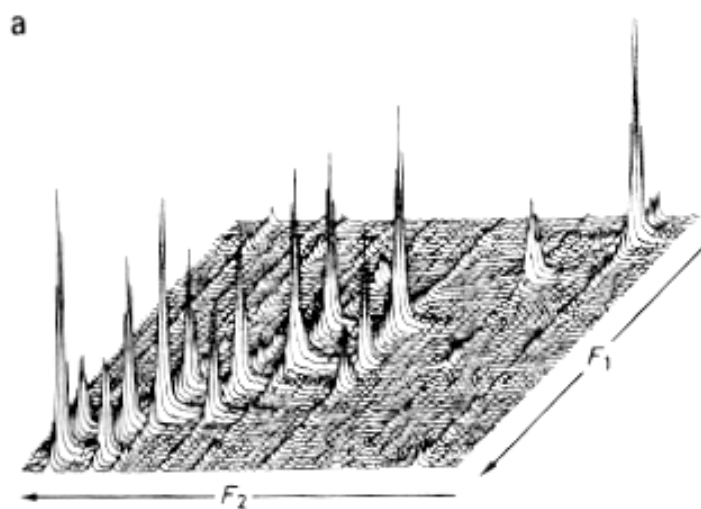
Les données des mesures sont stockées dans la mémoire de l'ordinateur sous forme de matrices caractérisées par deux axes t_1 et t_2 : $S(t_1, t_2)$. La première transformée de S par rapport à t_2 permet d'obtenir une série de spectres unidimensionnels dont les signaux sont modulés, la deuxième transformée de S par rapport à t_1 conduit au spectre de RMN-2D: voir le schéma récapitulatif ci dessous



III) Présentation des spectres de RMN-2D

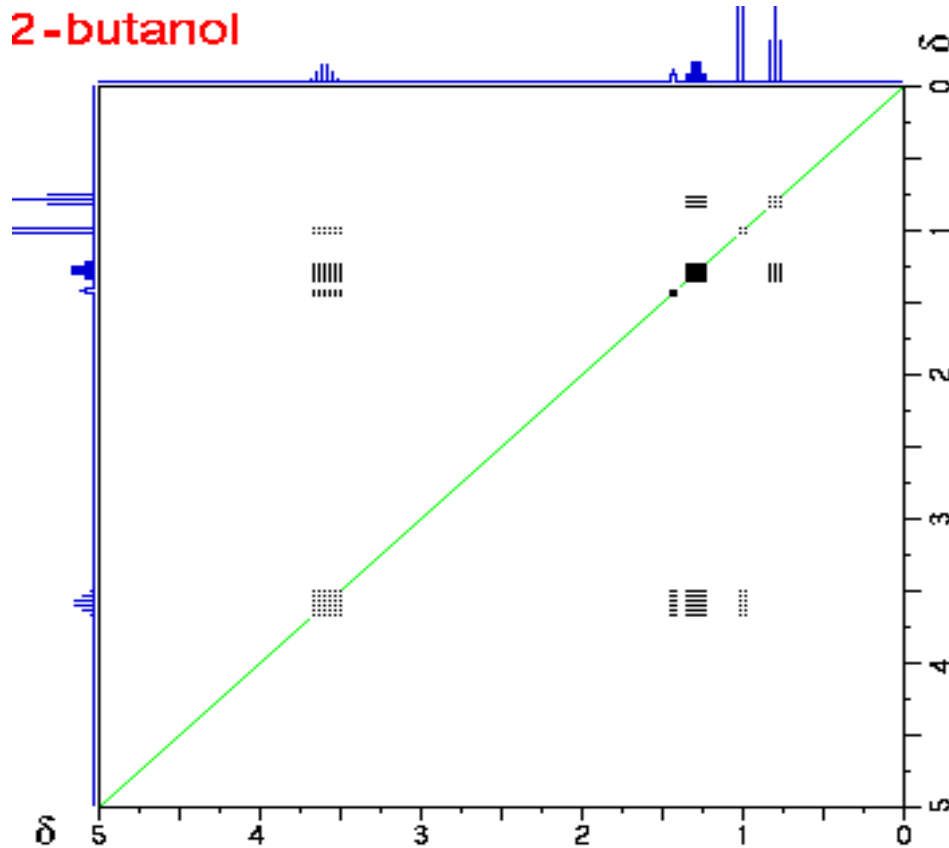
Il existe deux aspects pour représenter un spectre de RMN-2D :

- Le diagramme panoramique 3D plot (a)



Le diagramme panoramique 3D plot (a)

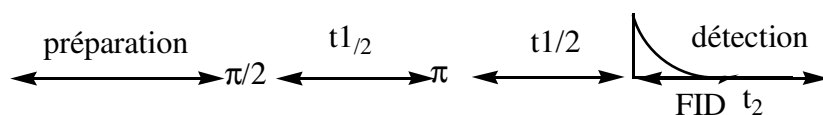
- Le diagramme sous forme de tracés en contours (b)



Spectre de tracés en contours

IV) La spectroscopie d'écho de spin à deux dimensions : Séparations des paramètres spectraux (J, δ).

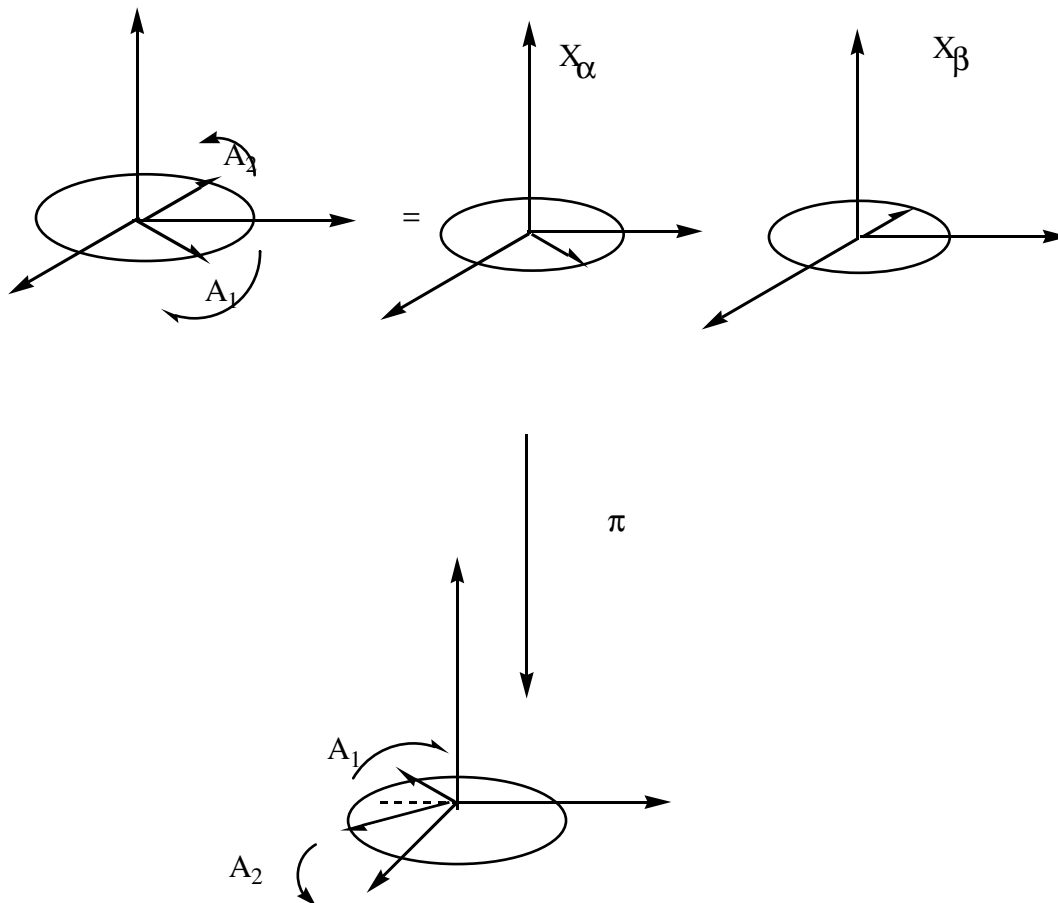
Elle permet de représenter séparément les deux paramètres essentiels de RMN, chacun sur un axe : Le couplage sur l'axe F1 et les déplacements chimiques sur l'axe F2.
L'expérience consiste en les séquences d'impulsion suivantes :



On voit qu'il s'agit bel et bien d'une expérience d'écho de spin, et donc on aura tous les avantages de cette technique : élimination des effets de l'inhomogénéité de B_0 et reconstitution de la magnétisation transversale.

Pendant t_1 , le système n'est soumis qu'aux effets de la relaxation transversale et du couplage spin-spin. Cependant, pour un système AX, par exemple, la magnétisation du noyau A se divise, même en l'absence de l'inhomogénéité, en deux vecteurs A1 et A2, car l'application de la deuxième impulsion π inverse également les états de spin du noyau X.

L'action du noyau X sur A peut être expliquée par le schéma suivant :



Les vecteurs A_1 et A_2 ne se focalisent pas après t_1 ($t_1 = 2 t_{1/2}$)

Par conséquent après t_1 le détecteur fournit un doublet en opposition de phases $\Delta\varphi = f(t)$.

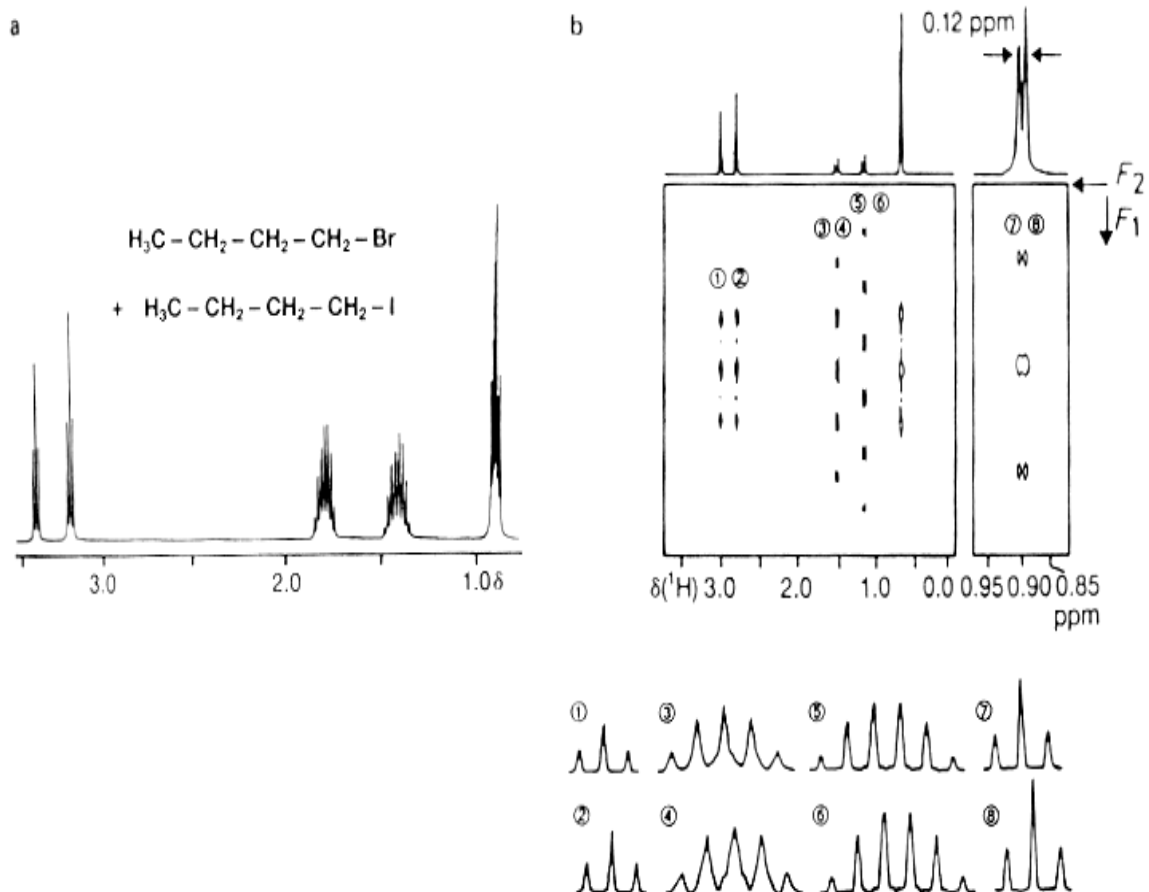
Après une série de k mesures, en faisant augmenter chaque fois t_1 de $k \Delta t_1$ ($k = 1, 2, 3, \dots, n$), on obtient la matrice $S(t_1, t_2)$ dont les transformées de Fourier par rapport à t_2 puis par rapport à t_1 donnent le spectre de RMN-2D J.

a) Domaines d'application de la spectroscopie J

Cette expérience est appliquée, lorsque les signaux des multiplets interfèrent fortement et lorsqu'on analyse des mélanges de substances ayant des compositions analogues. C'est le cas des substances naturelles, les structures possédant un grand nombre de groupement méthylènes, certains mélanges de stéréo-isomères etc... Le recours à cette spectroscopie facilite l'extraction des constantes de couplage et les fréquences de résonance.

Exemple. Attribution des paramètres spectraux du mélange de bromure et d'iodure de n-butyle.

En effet dans le spectre de RMN ^1H à 400MHz (spectre ci dessous) seules les termes spectraux des groupements méthylènes liés aux atomes des halogènes sont analysables. Les autres groupements interfèrent, il est impossible de les analyser. Par contre dans le tracé de contour du spectre RMN-2D J, tous les déplacements chimiques des multiplets sont distinctement séparés, même ceux des méthylènes. Une simple projection sur l'axe F_2 permet d'obtenir un spectre de **RMN ^1H découplé** ; on détermine directement les déplacements chimiques sans analyser les multiplets. Quant aux constantes de couplage, leur détermination est plus aisée, pourvu que l'on sache appliquer les règles de la multiplicité.

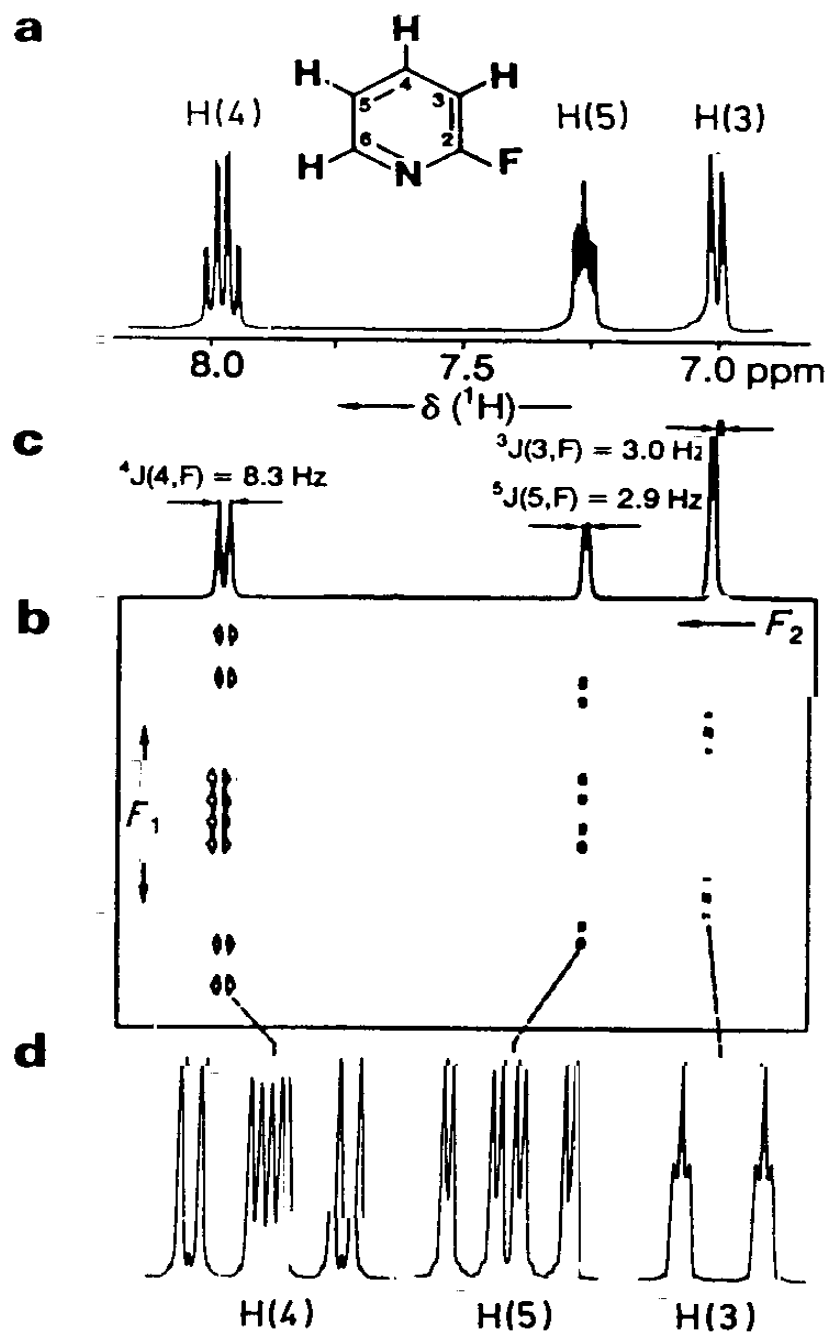


Spectres du mélange de bromure et d'iodure de n-butyle

NB

- Les constantes J hétéronucléaire apparaissent dans les spectres RMN-2D J sur l'axe F_2 , elles sont traitées comme des fréquences. Ceci est dû au fait que, lors de l'impulsion de π , les spins des hétéroatomes ne sont pas influencés et donc leurs effets sur la magnétisation transversale sont éliminés.

Voir par exemple le spectre du fluoropyridine ci-dessous.

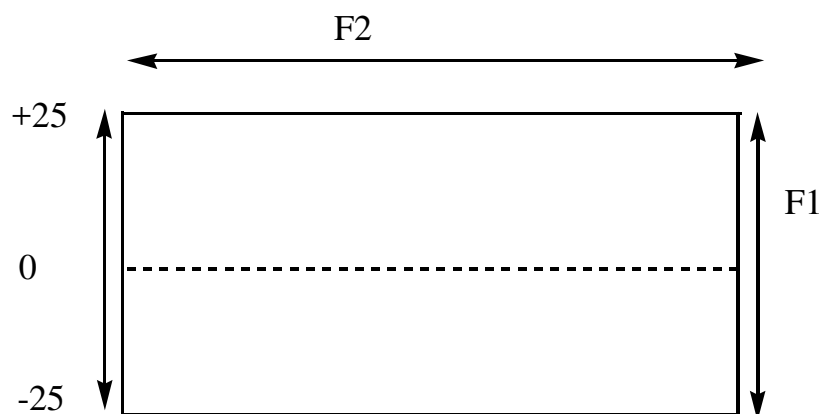


Spectre de RMN-2D J de la fluoropyridine

- Les signaux des solvants ne sont pas modulés, ils apparaissent sur l'axe F_2 (on peut les éliminer par saturation du signal pendant le temps de préparation)

b) Aspect pratique de la spectroscopie J

Comme les constantes de couplage $J_{\text{H-H}}$ dépassent rarement les 12 Hz (${}^2J > {}^3J > {}^4J$) la largeur d'un multiplet ne dépasse pas les 40 Hz, c'est pourquoi l'axe des constantes de couplage (F_1) ne dépasse pas 50 ± 25 Hz.

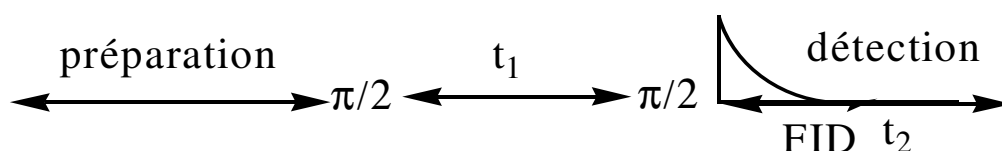


D'autre part le temps d'évolution t_1 ne doit pas dépasser le temps de relaxation T_2 , car plus t_1 augmente plus le signal devient faible, ce qui montre que, le nombre de spectres à échantillonner est dicté par les valeurs de T_2 et de Δt_1 . La valeur de T_2 étant constante, on doit jouer sur la valeur de Δt_1 qui doit être la plus petite possible pour enregistrer un nombre important de spectres, et par conséquent obtenir une bonne résolution.

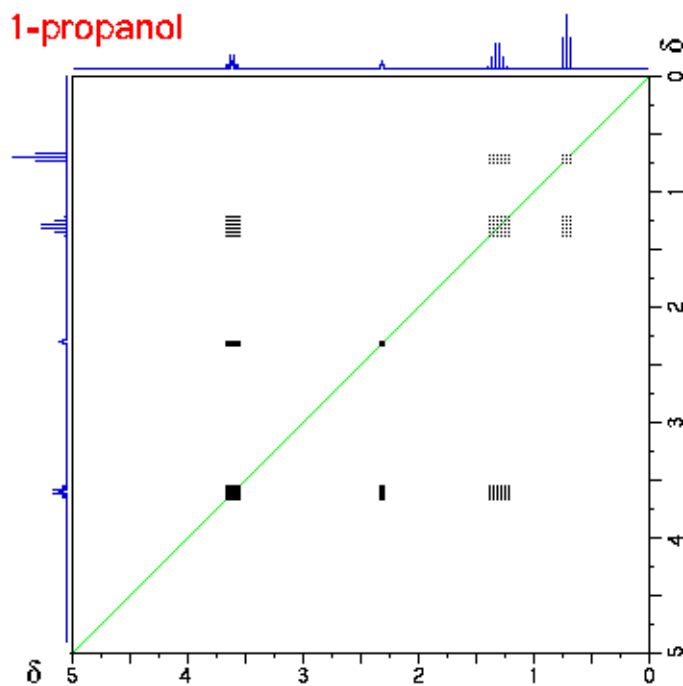
IV) L'expérience Cosy (corelated spectrscopy) – Corrélation bidimensionnelles du déplacement chimique $^1\text{H} \ ^1\text{H}$

Elle constitue la technique la plus importante, en RMN-2D. Les déplacements chimiques se rencontrent sur les deux axes. Les signaux dits d'intersection indiquent les noyaux qui sont couplés entre eux. Le principe de base est le même que celui de la spectroscopie J. Ce qui est intéressant ici c'est la **relation de voisinage des noyaux** et donc des informations essentiels sur la structure de la molécule.

La séquence d'impulsion de cette technique consiste en deux impulsions de $\pi/2$ séparées par t_1 .



Pour un système AX, on obtient sur la diagonale du spectre 2D les pics diagonaux, centrés respectivement sur les coordonnées $\nu_A\nu_A$ et $\nu_X\nu_X$, et comme éléments non diagonaux, les pics d'intersection $\nu_A\nu_X$ et $\nu_X\nu_A$. Ces derniers indiquent que les noyaux A et X sont couplés entre eux. Voir par exemple le spectre du 1-propanol ci dissous.



Spectre du 1-propanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$.

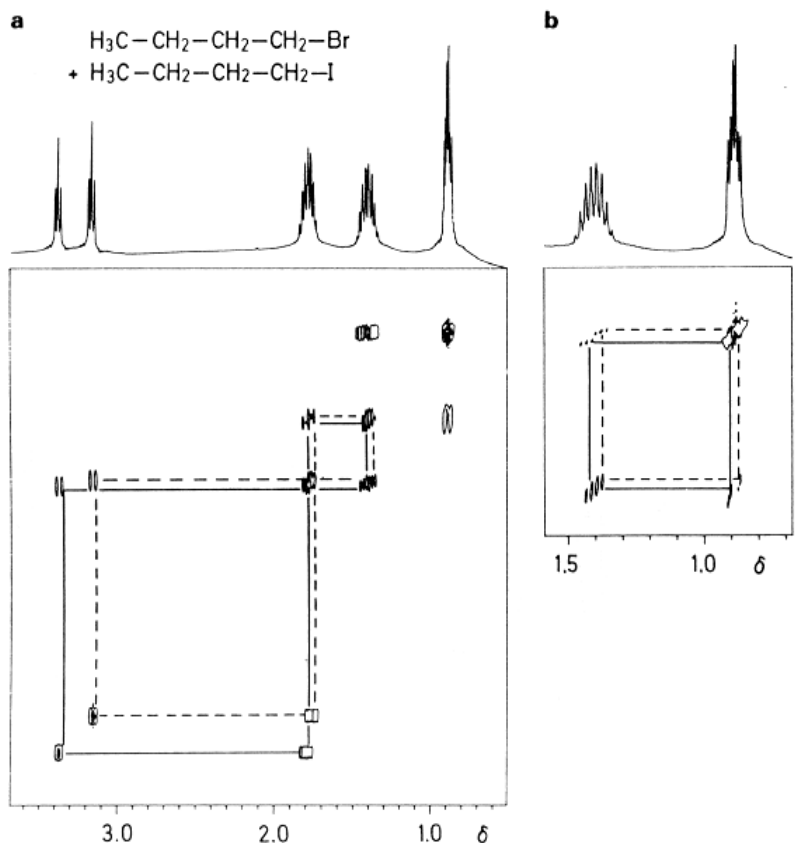
Il y'a quatre pic diagonaux correspondants chacun à un groupement. En commençant par le haut de la diagonale, il y'a d'abord le méthyle, celui-ci est couplé avec le CH2 en position 2, d'où le pic d'intersection sur la droite d'équation $F_1 = \delta_{\text{CH}_3}$. Le deuxième pic diagonal correspond au CH2 en 2, il est couplé avec le méthyle et le CH2 en 1 d'où les pics d'intersection situés sur la droite d'équation $F_1 = \delta_{\text{CH}_2 \text{ en } 2}$. Le troisième pic diagonal est celui relatif à la fonction alcool, il est couplé avec le CH2 en position 1, le pic d'intersection correspondant est situé sur la droite d'équation $F_1 = \delta_{\text{OH}}$. Quant au dernier pic diagonal, il est celui de CH2 en position 1, le plus déblindé à cause de sa liaison avec le OH. Il est couplé avec le OH et le CH2 en position 2. Les pics d'intersection correspondants se trouvent sur la droite d'équation $F_1 = \delta_{\text{CH}_2 \text{ en position } 1}$.

D'une manière Générale, pour connaître les noyaux couplés avec un noyau considéré, il suffit de tracer la droite d'équation $F_1 = \delta$ de ce noyau (ou $F_2 = \delta$ de ce noyau).

a) Applications

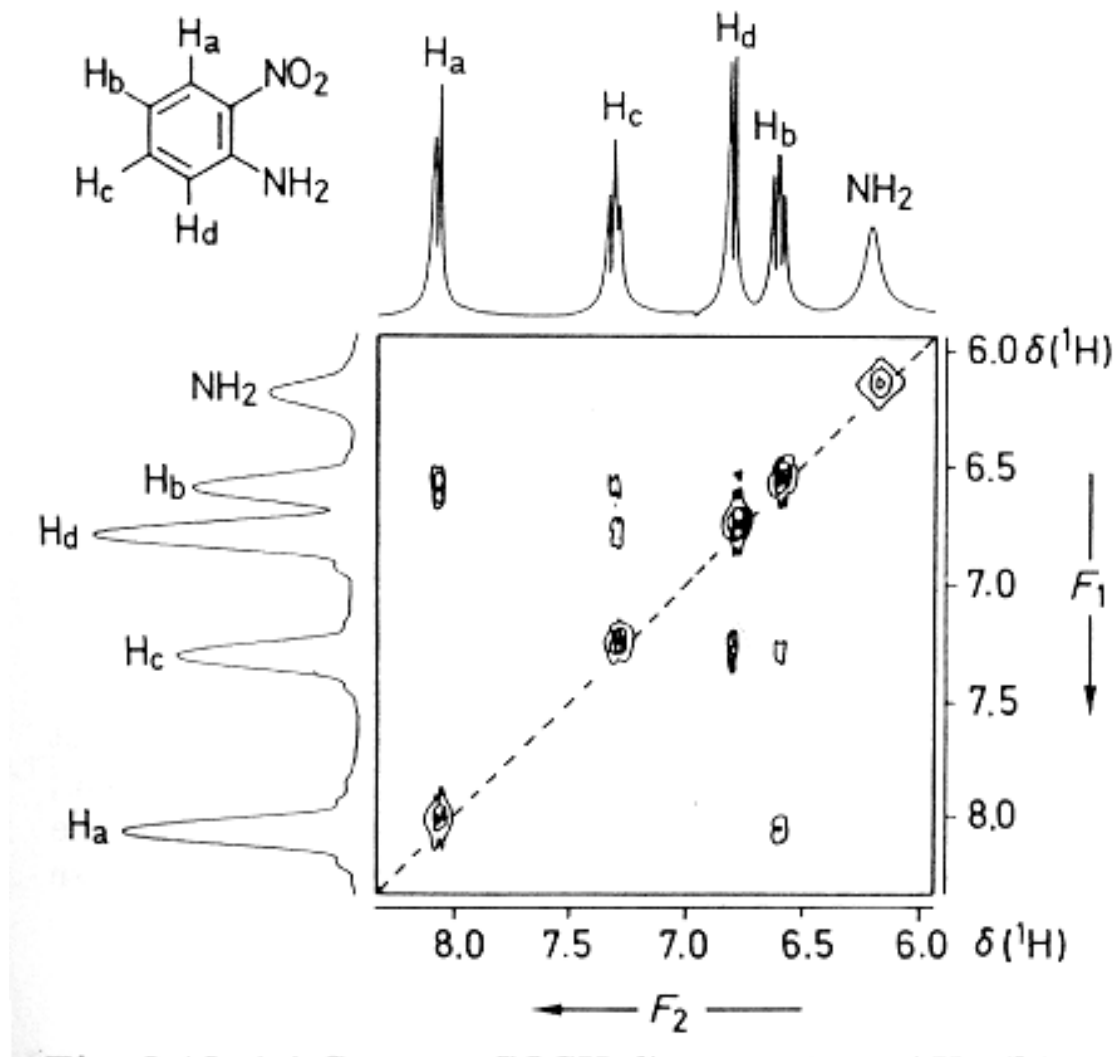
Outre ses applications pour donner des informations sur les groupements voisins, la Cosy $^1\text{H}\text{-}^1\text{H}$ peut être utile également dans la résolution des mélanges. En effet si l'on reprend le mélange des halogénures du n-butyle précédents, on peut spécifier les paramètres de chaque groupement en remontant les caractérisations à partir des $\text{CH}_2\text{-X}$ dont les déplacements chimiques sont connus sans ambiguïté, puisque $\delta_{\text{CH}_2\text{-Br}} > \delta_{\text{CH}_2\text{-I}}$. Il suffit de tracer les droites d'équations $F_1 = k$ ($F_2 = k'$) qui font rejoindre les groupements voisins du même composé.

Voir spectre ci dessous.



b) Aspects pratiques de la Cosy bidimensionnelle

- Les largeurs des axes F_1 et F_2 sont choisies en fonction des déplacements chimiques des noyaux considérés. S'il s'agit du noyau ^1H la largeur doit couvrir 12 à 14 ppm, mais elle peut couvrir jusqu'à 250 ppm dans le cas du ^{13}C .
- La résolution digitale, est en générale faible sur l'axe F_1 puisque 64 ou 128 incréments Δt_1 suffisent pour établir la corrélation (voir ci dessous le spectre de l'ortho nitro aniline).

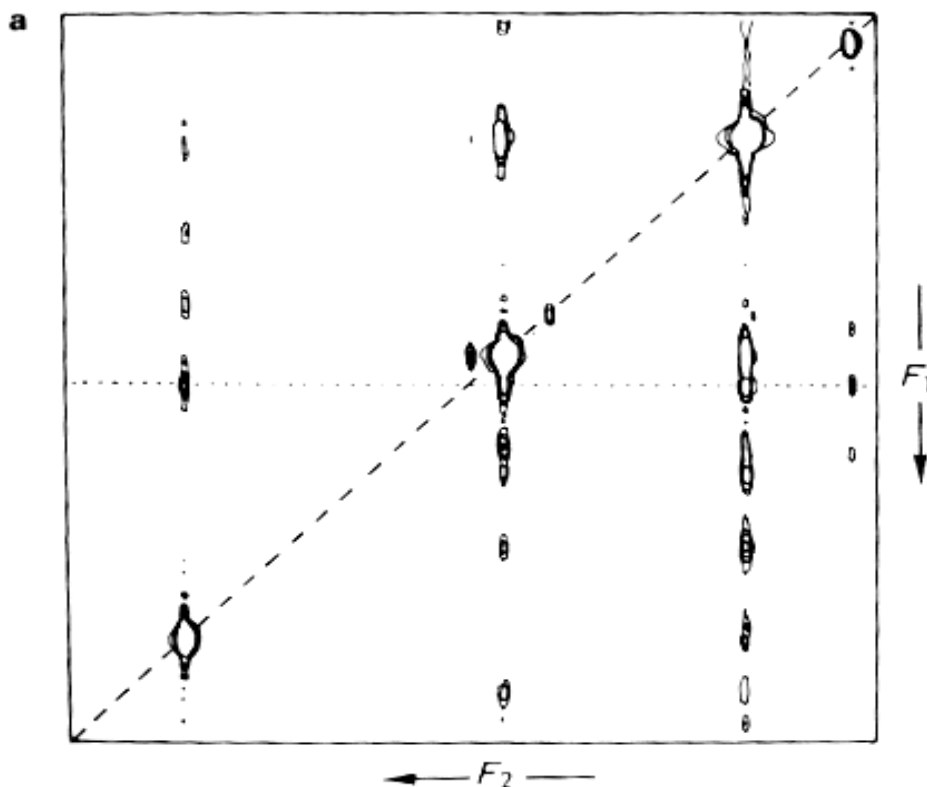


En cas de faible résolution digitale les signaux d'intersection peuvent ne pas apparaître.

- Les artefacts.

Ce sont des signaux axiaux parasites qui apparaissent sur l'axe F_2 . Ils sont dus à la magnétisation longitudinale.

- Parfois les signaux s'allongent parallèlement à F_1 . Ce sont les bruits de fond que l'on peut éliminer grâce à des réglage appropriés.(voir spectre ci dessous).

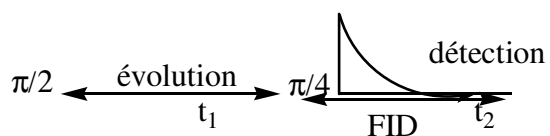


VI) Les variantes de la séquence d'impulsion Jeener

Afin de répondre à certains objectifs, la séquence d'impulsion a subi des modifications. Les plus importantes sont :

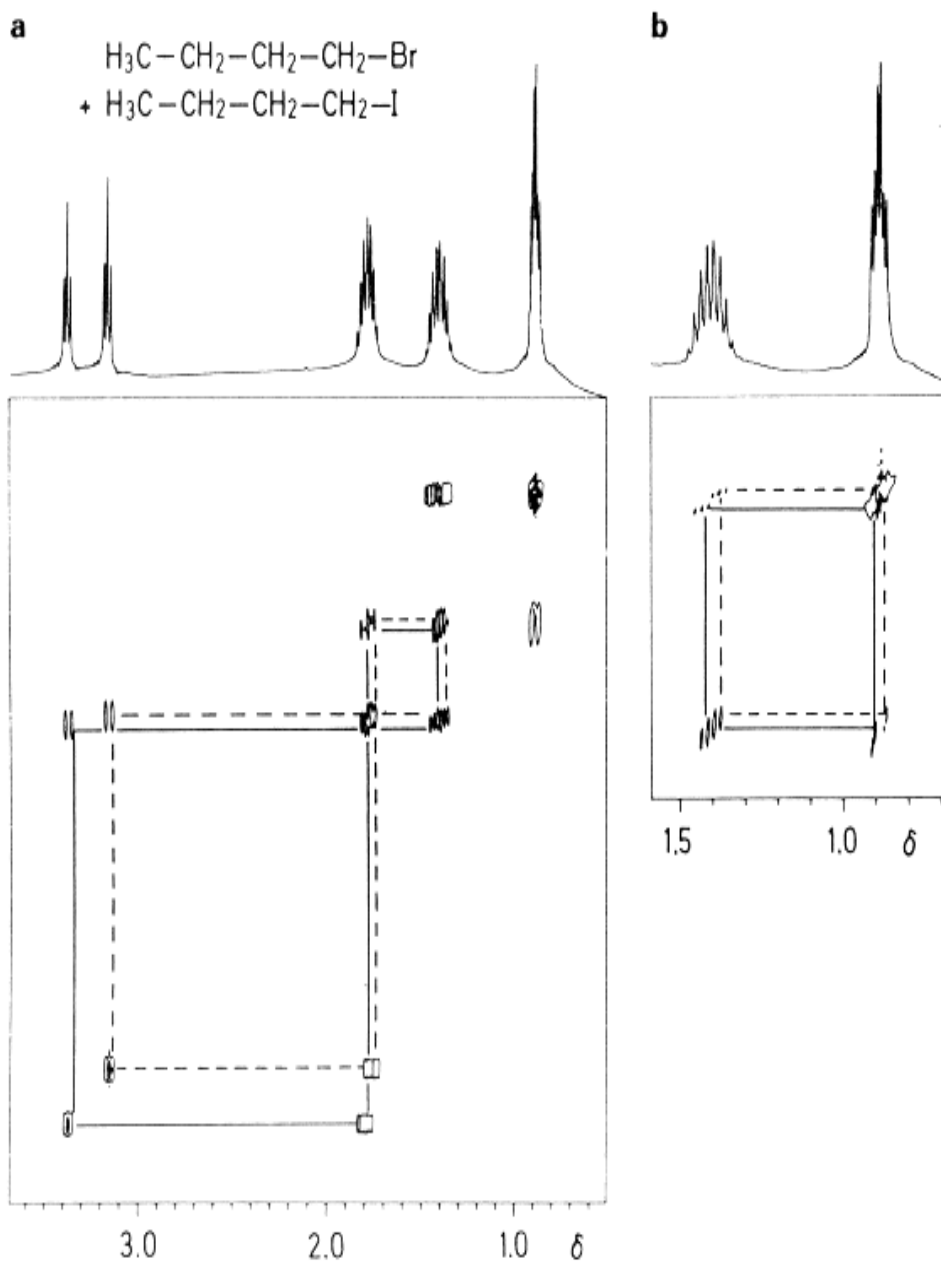
a) La Cosy 45

La séquence d'impulsion :



est appelée **Cosy 45** ; elle est utilisée lorsque la différence des déplacements chimiques noyaux couplés est faible, car dans ces conditions les signaux d'intersection diagonaux et non diagonaux peuvent se masquer dans le spectre de la cosy 90.

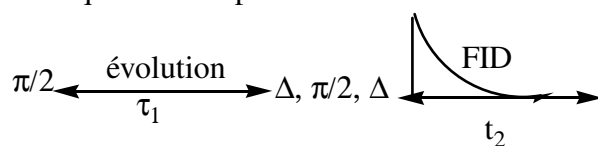
Cette technique permet de réduire les intensités des signaux diagonaux plus que celles des signaux d'intersection, et par conséquent on peut facilement les distinguer. Voir le spectre des halogénures ci-après.



b) Cosy L R Long-Range Cosy: Couplage longue distance.

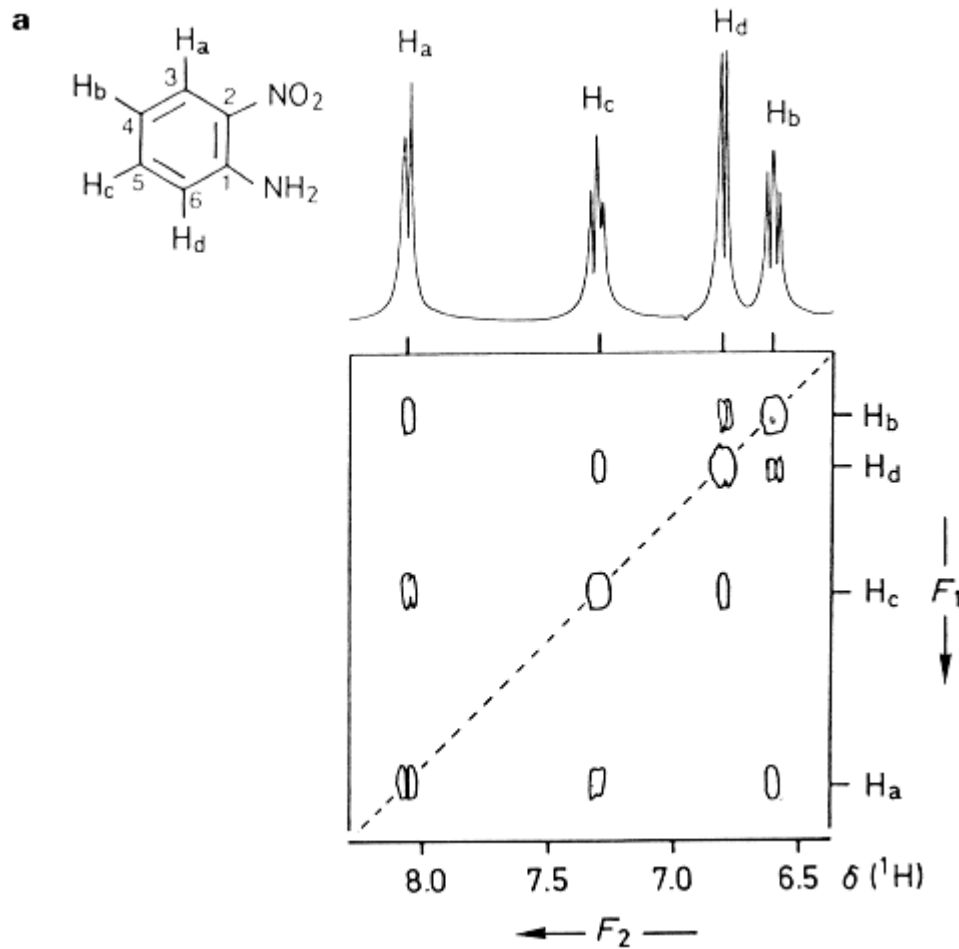
Dans les composés organiques ce sont les constantes de couplage 2J et 3J qui dominent généralement dans les spectres de RMN 1H (5 à 15 Hz), ces interactions de type spin spin sont également déterminantes dans la Cosy-2D. Cependant, pour résoudre des problèmes de structures et d'attributions difficiles, on doit mettre en évidence les couplages faibles, pour ce faire la théorie montre qu'on doit introduire un intervalle de temps fixe Δ entre t_1 et t_2 :

La séquence d'impulsion devient:



Δ se situe dans le domaine des ms

L'application de la Cosy L-R à l'orthotoluidine déjà mentionnée, montre que dans le spectre apparait des interactions de type 4J , alors que dans le spectre Cosy 90 on ne voit que les signaux produits par les corrélations 3J :



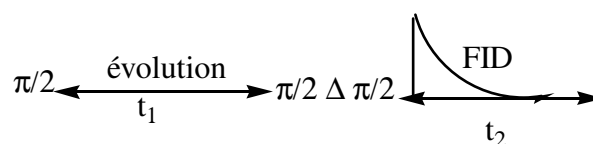
NB : Dans le spectre Cosy L-R, on détecte aussi les corrélations 3J mais pas toutes. C'est pourquoi, on doit d'abord commencer par la Cosy 90 ou 45 afin de mettre en évidence les corrélations 2J et 3J avant d'identifier les corrélations L-R.

On doit noter également que les signaux L-R apparaissent même si dans le spectre 1 D, il n'y a pas d'éclatement de signal indiquant qu'il y a couplage longue distance.

c) **Cosy filtré à double quanta (DQF)**

C'est l'expérience la plus appropriée pour éliminer les signaux singulets qui gênent parfois par leurs nombres, surtout lors d'étude des spectres-2D de substances naturelles, où l'on a besoin d'alléger les spectres.

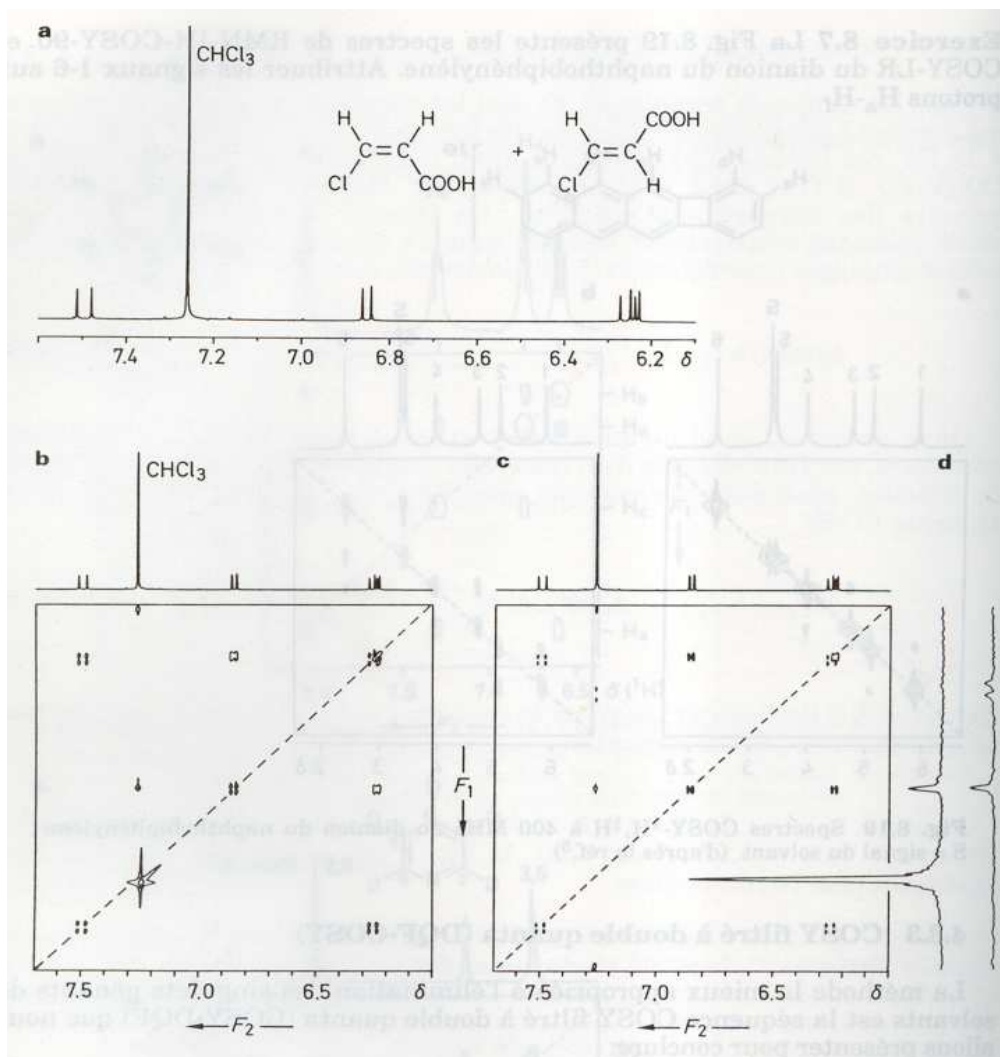
La séquence d'impulsions se résume comme suit :



Ici Δ est de l'ordre du μs .

L'application de la troisième impulsion permet, à l'aide d'un cycle de phase spécial de détecter la magnétisation des éléments couplés, et de supprimer la magnétisation des éléments non couplés.

Voir le spectre (c):



Dans le spectre RMN-2D DQF(c) on constate bien l'élimination du signal du CHCl_3

VI) Corrélation hétéronucléaire

Ici la RMN-2D met en jeu la corrélation entre deux noyaux différents H et X avec $X = {}^{13}\text{C}$, ${}^{31}\text{P}$, ${}^{19}\text{F}$... Dans le cas général $X = \text{C}$. Cette corrélation se fait par l'intermédiaire du couplage scalaire $J_{\text{X-H}}$. Il existe deux types de spectres de RMN-2D hétéronucléaire.

- 1) RMN-2D Hétéronucléaire H-déteecté
- 2) RMN-2D Hétéronucléaire X-déteecté

1°) RMN-2D Hétéronucléaire H-déteecté

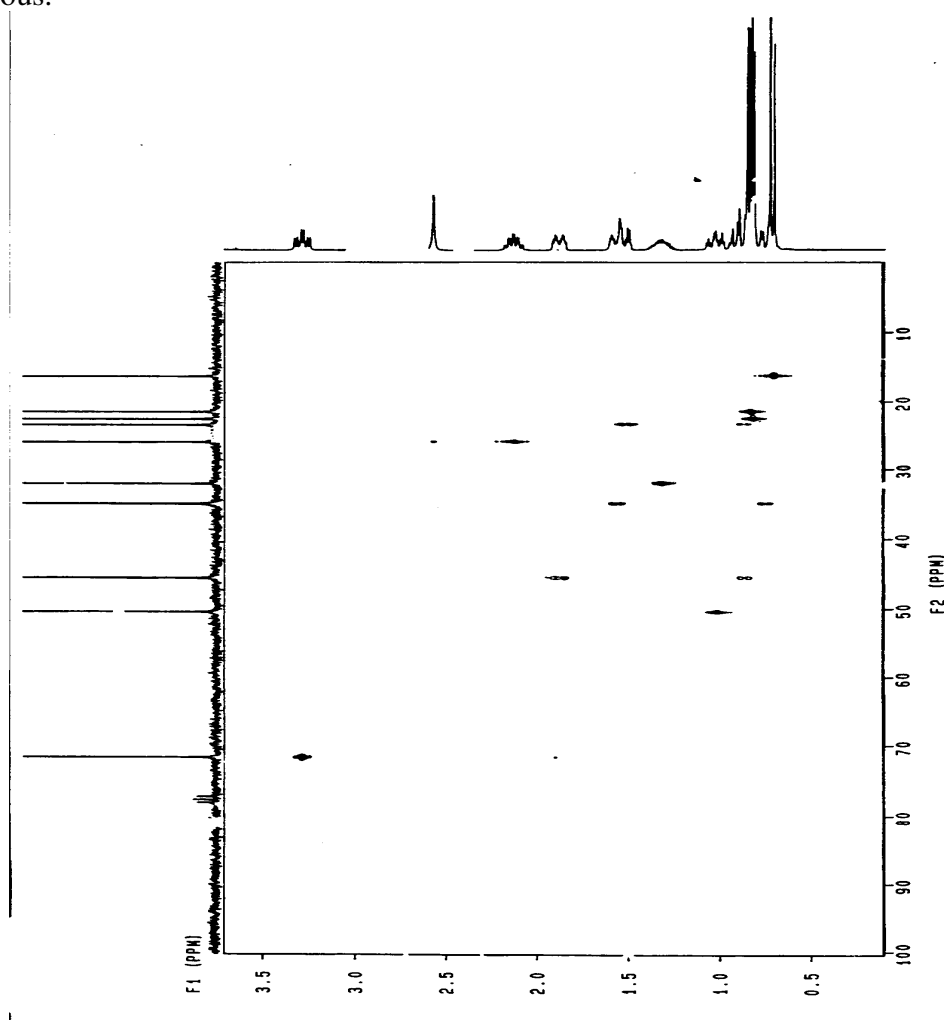
Dans cette expérience c'est le signal du proton qui est enregistré pendant le temps t_2 (FID). Le spectre de RMN ${}^1\text{H}$ unidimensionnel apparaît sur l'axe F_2 et celui de RMN ${}^{13}\text{C}$ sur l'axe F_1 . Cette technique permet de corréler le proton et le carbone séparé par une seule liaison. Elle possède plusieurs variantes dont le choix peut être dicté par la quantité de la substance à étudier, ou par le problème de structure qu'il faut résoudre.

Ainsi :

La **HMQC: Hétéronucléaire Multiple Quantum Corrélation (coherence)** est utilisée quand on a très peu de produit, il peut s'agir, par exemple, de spectre d'une substance naturelle.

La **HSQC: Hétéronucléaire Single Quantum corrélation (coherence)** est une technique qui permet un gain de signal intéressant pour X car elle est basée sur le transfert de polarisation (INEPT).

Ces deux précédentes techniques permettent de corréler les protons et les carbones séparés par une seule liaison. On peut, les appliquer, par exemple, pour attribuer le déplacement chimique d'un carbone connaissant le déplacement du noyau ^1H qui lui est directement lié et inversement. Voir le spectre ci-dessous.

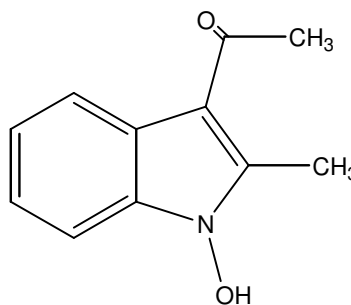
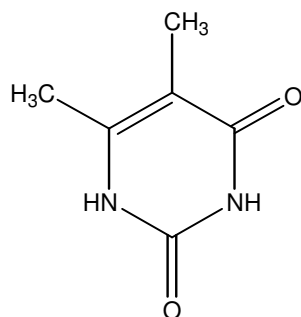


La **HMBC (Hétéronucléaire multiple band corrélation)**

Nécessaire pour détecter le couplage de longue distance entre un proton et un carbone situé à deux ou à trois liaisons. Elle permet donc de détecter les carbones quaternaires que l'on ne peut pas détecter par les HETCOR 2D ^1H - ^{13}C normales. Elle donne des indications essentielles sur le squelette de la molécule.

Exemple

Expliquer par quelle(s) technique(s) HETCOR-2D peut-on attribuer les déplacements chimiques (RMN ^1H et ^{13}C) sans ambiguïté des méthyles dans composés suivants :



Les spectres **HMBC** permettent bien de faire la distinction entre les déplacements chimiques des méthyles, car les ^1H du méthyle en position 2 de l'hydroxyindole et ceux du méthyle en position 5 de l'uracile ne se corrèlent pas avec les carbones des groupes carbonyles, du fait que le nombre de liaisons qui les sépare est supérieur à trois. Par contre les noyaux ^1H des autres méthyles se corrèlent avec le carbonyle.

2°/HETCOR 2D X-déTECTÉ

Ici c'est le ^{13}C qui est détecté pendant le temps t_2 (FID). Cette technique a également plusieurs variantes que l'on utilise selon les cas de structures à résoudre. Les plus importantes sont :

- La HETCOR COLOC (**correlated long range coupling**)

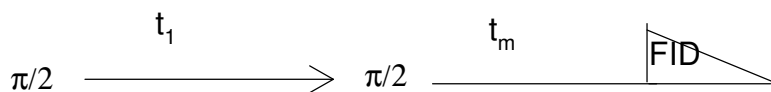
Elle permet de corrélérer les noyaux d'hydrogène et de carbone séparés par 2 à 3 liaisons. Elle est réalisable grâce au transfert de magnétisation (INEPT), cependant, actuellement, elle est supplantée par la HMBC.

- La HETCOR-2DJ.

Elle permet d'enregistrer le spectre de RMN ^{13}C découplé sur l'axe F2 et les constantes hétéro nucléaires $^1\text{J}_{\text{H-C}}$ sur l'axe F1. On l'applique pour attribuer les différents signaux des ^{13}C , en effet, les CH apparaissent sous forme de deux taches, les CH2 sous forme de trois et les CH3 sous forme de quatre. Voir le spectre du menthol ci dessous..

3°/Spectroscopy overhauser nucléaire bidimensionnelle NOESY- 2D

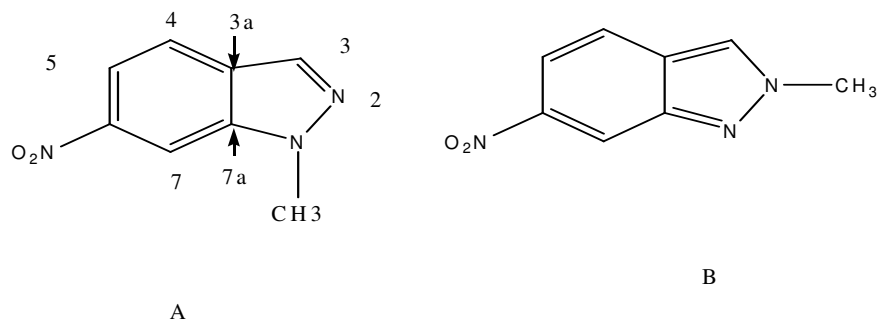
Elle correspond à la série d'impulsions suivantes :



Le spectre est identique à celui de la cosy 90 H H ; sur la diagonale on obtient un spectre 1 D découplé. Les signaux d'intersection indiquent les protons corrélés et donc les plus proches les uns des autres. Mais comme l'effet NOE unidimensionnel il faut que la partie sujette à la corrélation soit rigide.

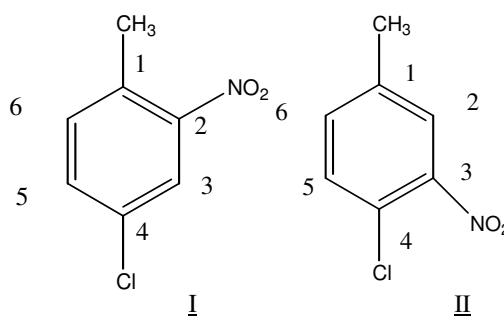
Exemple d'application

On peut faire la différence entre les structures isomères, par exemple entre A et B et aussi entre I et II.

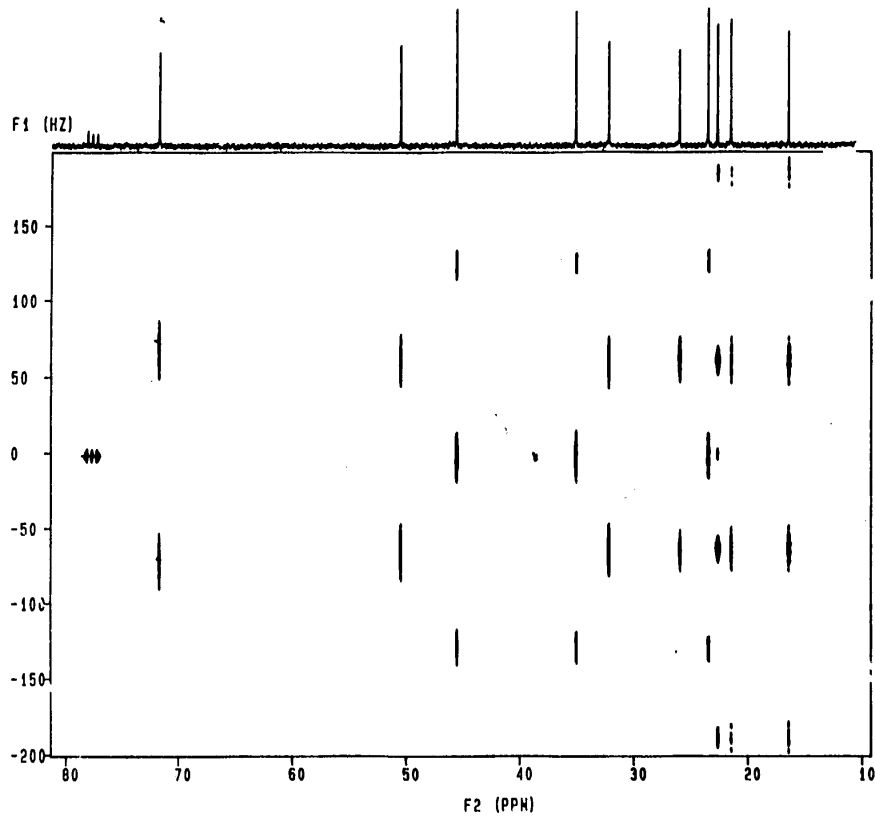


S'il s'agit de la structure B on observe dans le spectre NOESY 2_D, la corrélation du méthyle avec le proton en position 3.

Pour les structures I et II



Les deux structures présentent théoriquement les couplages ortho et méta en RMN¹H. Donc la RMN¹H ne permet pas, si on ne dispose que d'un seul isomère, d'affirmer s'il s'agit de la structure I ou II. Par contre la NOESY permet de corréler CH₃ avec H en position 2 dans II et par conséquent affirmer ou infirmer cette structure.



RMN 2DJ le spectre du menthol

Annexe II : Examen de RMN¹³C et bidimensionnelle

Année universitaire : 1998/1999

I) Questions de cours :

- 1) Quel est le principe de la technique dite d'inversion récupération ?
- 2) Quel est le principe de l'expérience d'écho de spin (SEFT) ? Quel est son effet et comment peut-on maintenir le signal ?
- 3) Quand doit-on utiliser la COSY 45 ? même question pour la COSY DQF.
- 4) a) De quel type d'interaction dépend l'effet NOE ?
b- Construire le diagramme de Solomon d'un système I(A)I(X) .Expliquer en se basant sur ce diagramme l'accroissement de l'intensité du signal ¹³C si on irradie 1H
c-Existe-t-il d'autres application de l'effet NOE, si donner un exemple de votre choix ?

II) Le spectre de RMN COSY ¹H¹H de l'ether couronne (figure 1) présente 4 triplets et un singulet. Attribuer les différents signaux.

III) 1) Les spectres de RMN¹H et de RMN¹³C d'un composé A, de formule brute C₄H₆O, sont donnés dans les figures II et III. Quelle est la formule semi-développée de A ?

2) Attribuer les différents signaux de ¹³C, sur la base des effets électroniques.

3) Calculer les déplacements chimiques des carbones C₂ et C₃, en utilisant les corrélations empiriques. Quelle est l'erreur relative, si on considère C₂ ? Conclure.

5) On enregistre le spectre de A en milieu légèrement acide, quels sont les carbones qui seront les plus affectés ? Justifier.

On donne Valeur de base de d = 123,3 ppm.

Les incréments produits par les substituants sur C₂ et sur C₃ sont :

C ₂	C ₃
13,6	13,2
-6,5	7,7

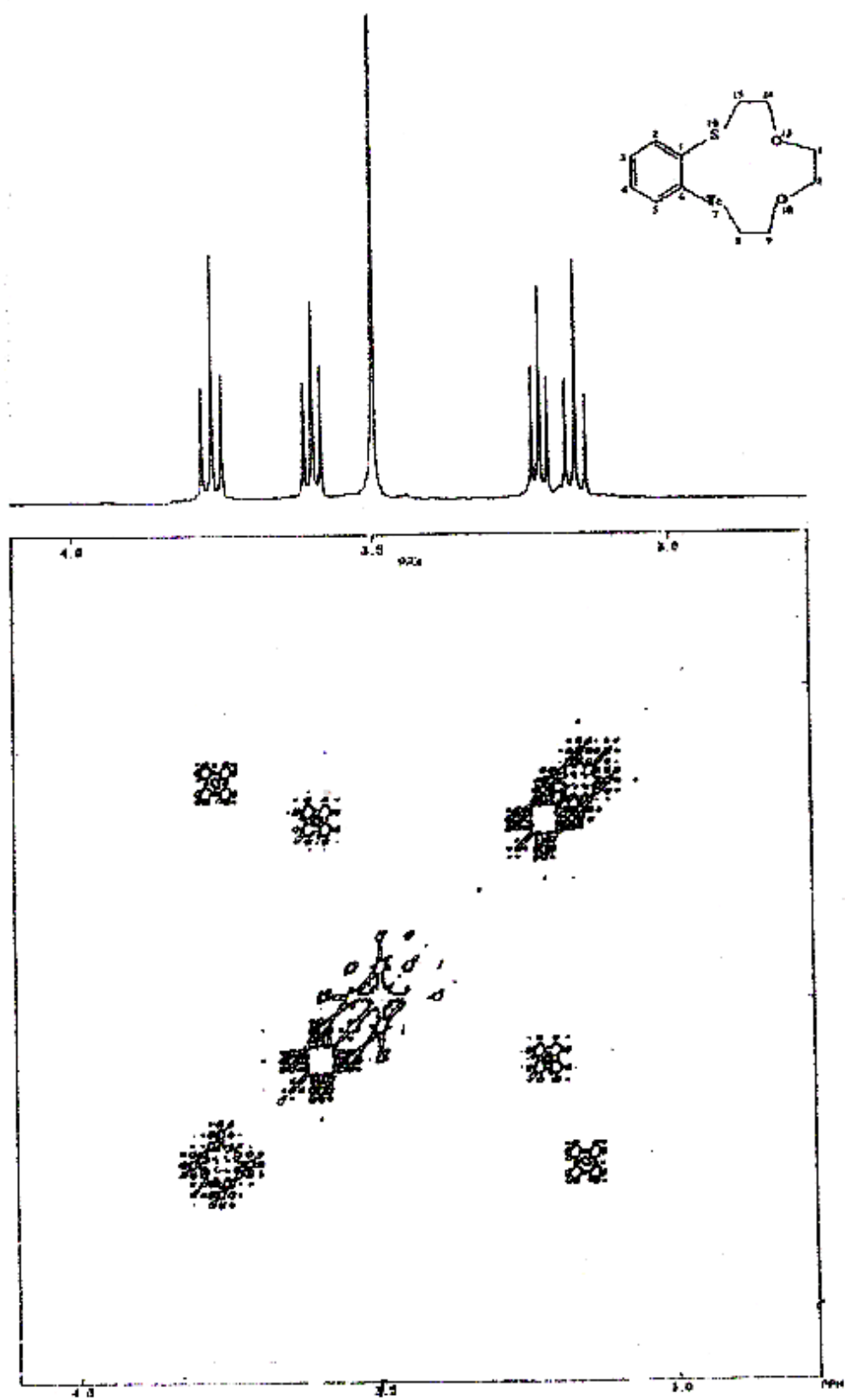


Figure I

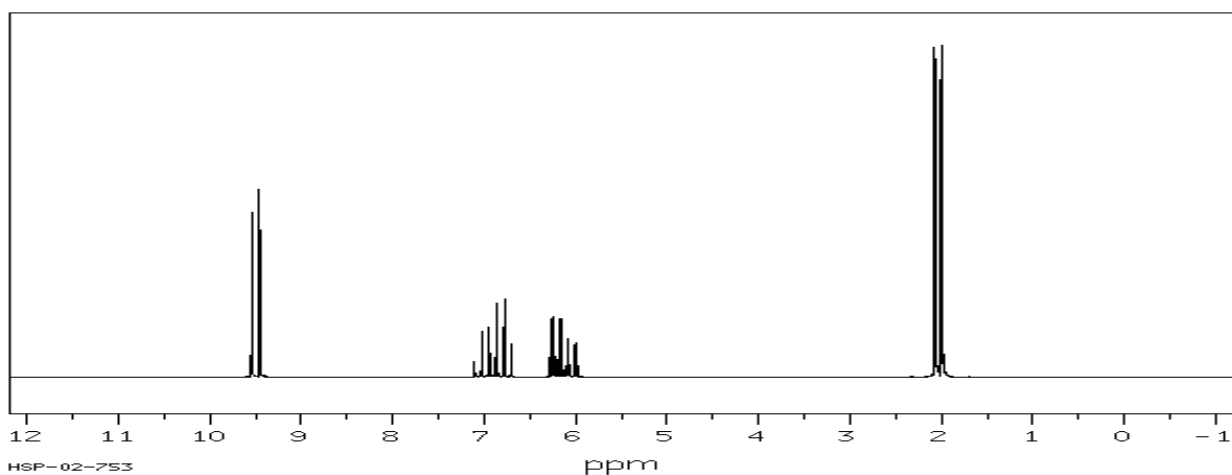


Figure II

Hz	ppm	Int .	551.59	6.159	175
854.74	9.544	499	550.05	6.142	58
846.90	9.457	565	546.90	6.107	35
636.25	7.105	47	545.43	6.091	112
629.37	7.028	139	543.90	6.074	116
622.63	6.953	150	542.43	6.057	38
620.73	6.931	73	539.14	6.020	34
615.97	6.878	61	537.60	6.003	104
613.92	6.855	225	536.13	5.987	104
607.18	6.780	234	534.52	5.969	36
600.44	6.705	101	186.18	2.079	996
562.35	6.280	58	184.64	2.062	961
560.89	6.263	175	183.11	2.045	34
559.42	6.247	182	179.44	2.004	896
557.89	6.230	61	177.91	1.987	1000
554.59	6.193	55	176.37	1.970	31
553.13	6.177	175			

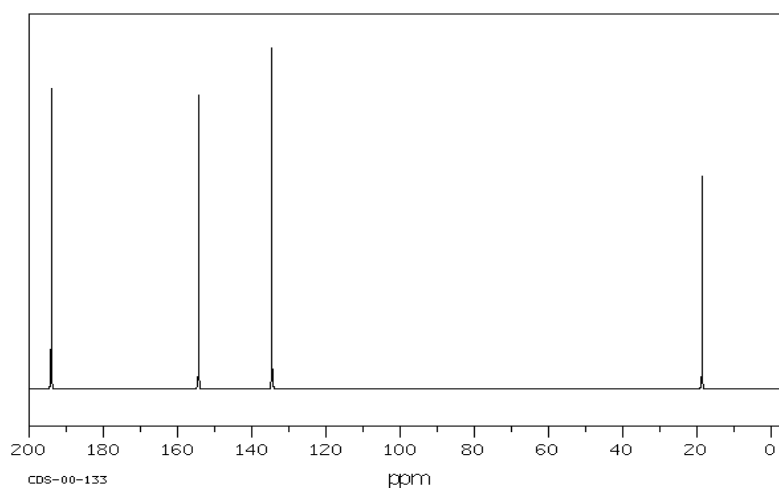


Figure III

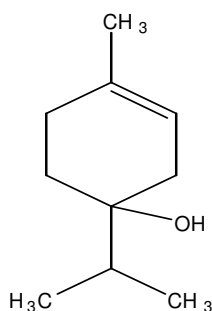
$\delta^{13}\text{C}(\text{ppm})$:

194.04; 154.32; 134.61; 18.61 .

I Questions de cours

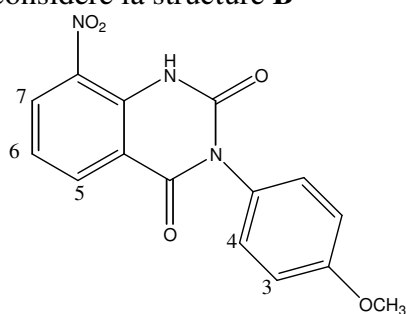
- 1) Quel est le principe du découplage large bande pulsé du système AX cas de ^1H - ^{13}C ? en quoi diffère-t-il de la SEFT bi-dimensionnelle ^1H ^1H ?
- 2) Dans quel cas utilise-t-on la **cosy 45** ?
- 3) L'expérience **SEFT** est une technique de RMN ^{13}C courante d'attribution, mais elle reste limitée. Dire dans quel cas de problème. Quelle serait alors la technique la plus adéquate ?
- 4) La transition $n \rightarrow \pi^*$ joue un rôle très important dans la détermination des structures isomères, donner un exemple de votre choix.

II) A l'aide des spectres I et II ci-joints, attribuer les carbones quaternaires (Cq), tertiaires (CH) et primaires (CH₃) de la 4-méthyl-1-isopropénylcyclohex-3-éno : **A**

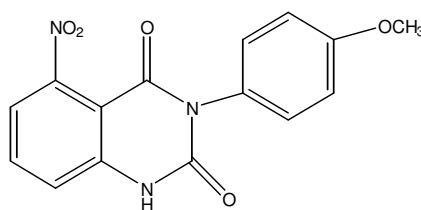


A

III) On considère la structure **B**

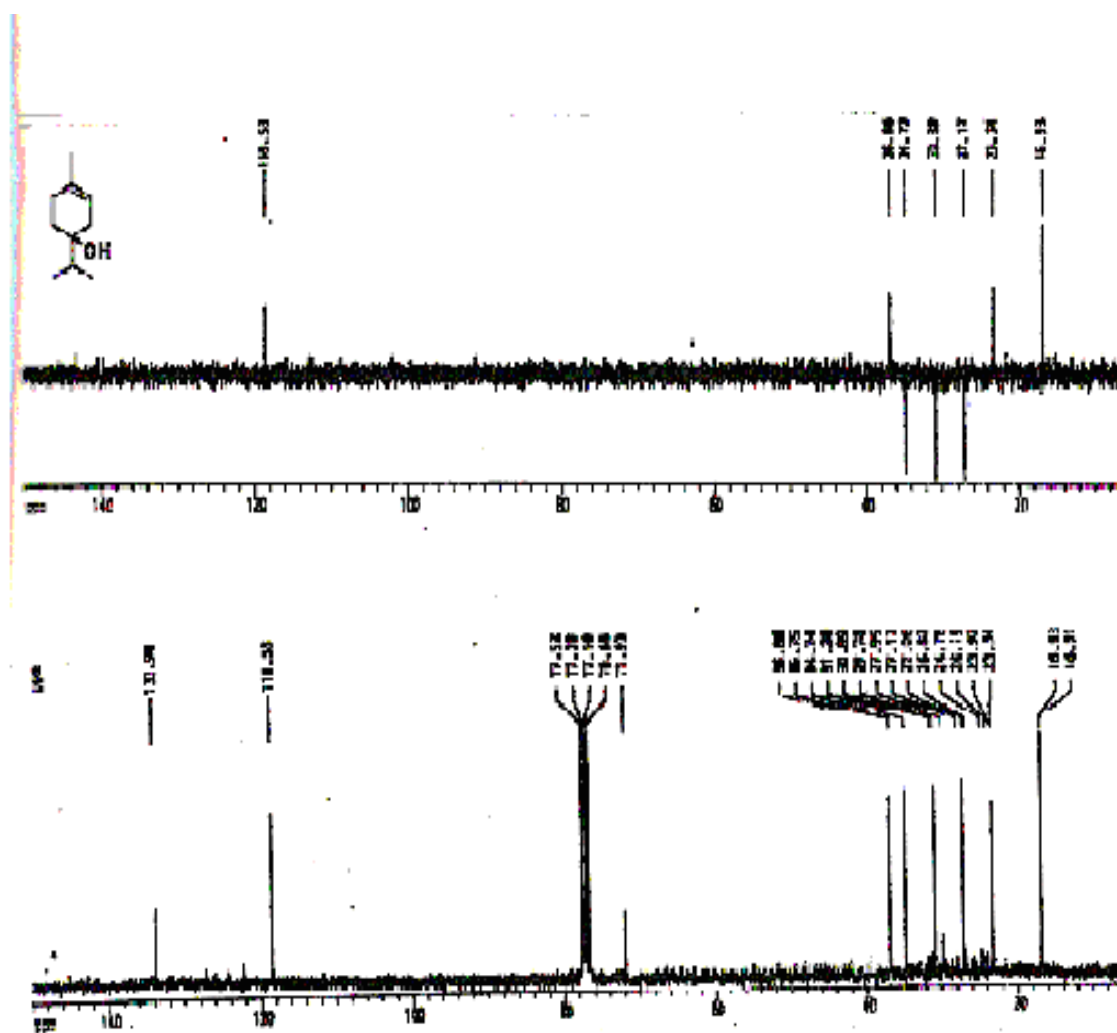


B



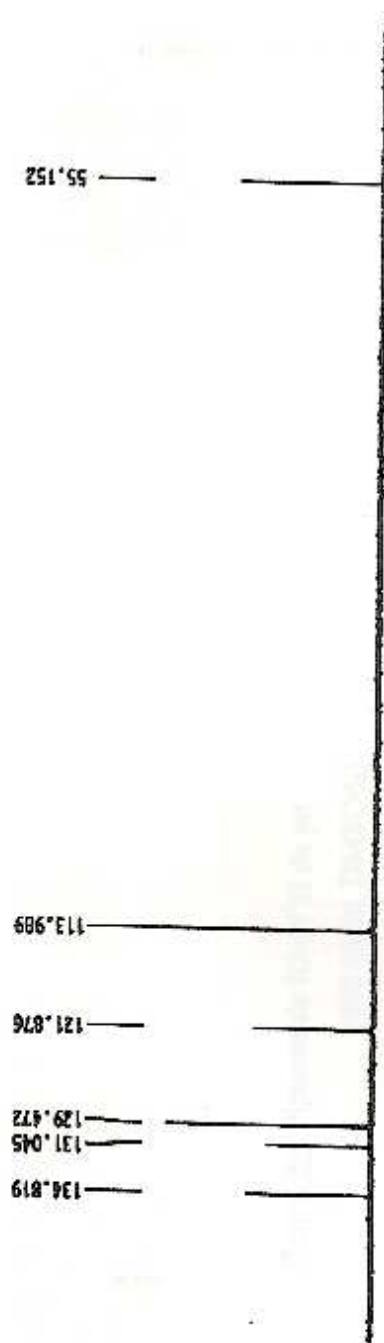
C

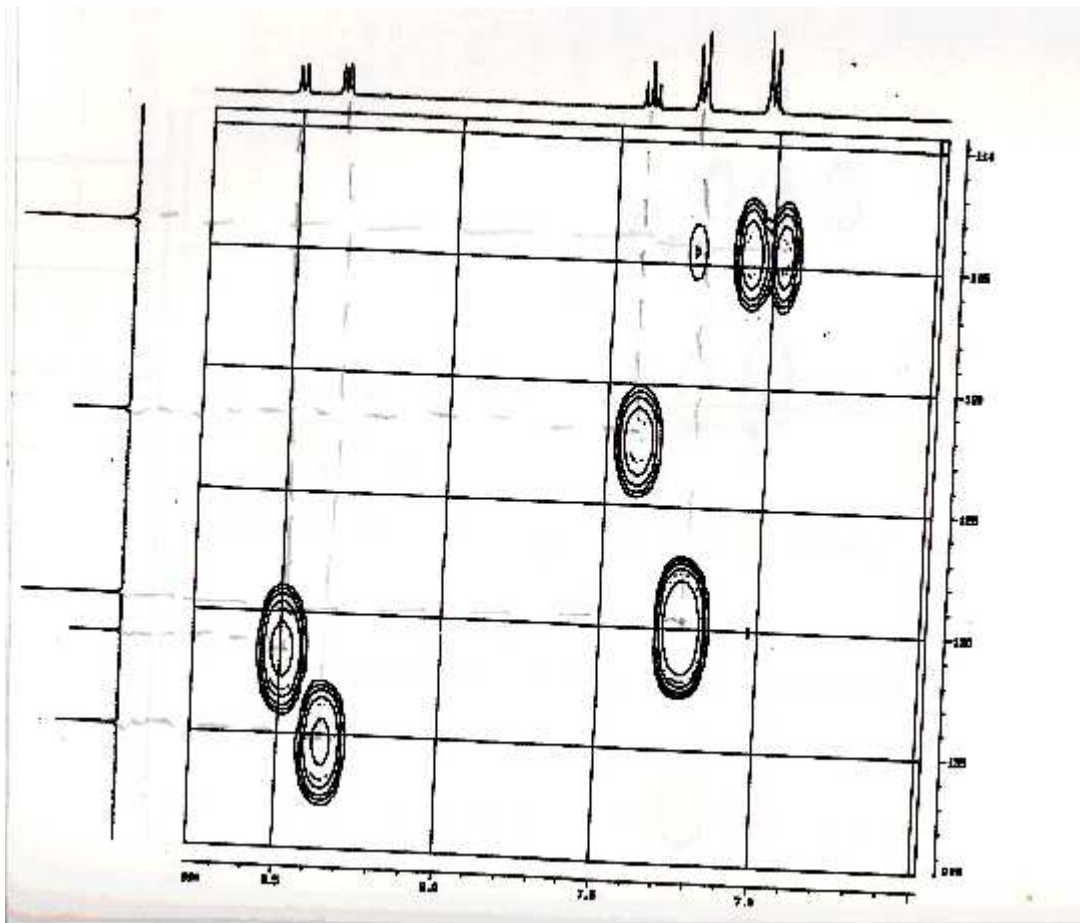
- 1) Sur la base des effets électroniques et des constantes de couplage, donner à partir des spectres III et VI les déplacements chimiques des protons et des carbones 13 des sites 3, 4 et 6. Les constantes de couplage J méta n'apparaissent pas dans le spectre.
- 2) Expliquer par quelle technique **HETCOR-2D ^1H - ^{13}C** , la corrélation ^1H - ^{13}C permet de distinguer les structures isomères **B** et **C** et d'attribuer les déplacements chimiques $\delta_{1\text{H}}$ et $\delta_{^{13}\text{C}}$ des sites 5 et 7.



Spectres I et II

Spectre III

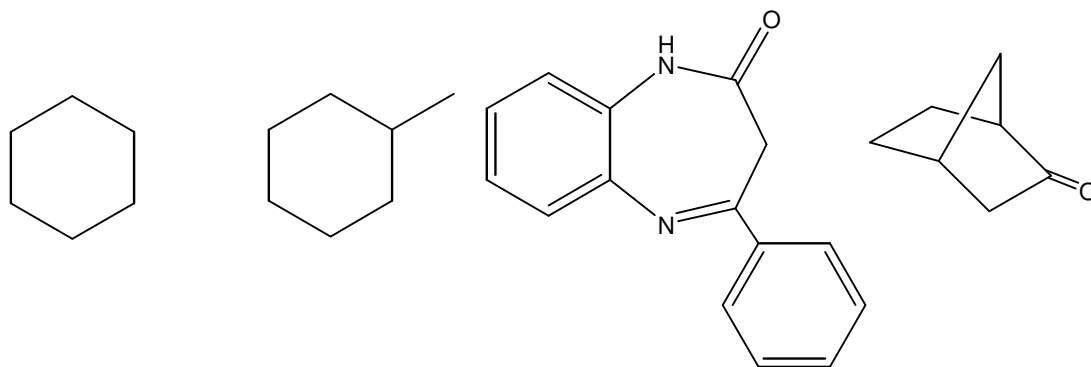




Année universitaire 2002/2003

- I) a- Quel est le principe de l'expérience d'écho de spin? Donner quelques applications.
 b- Donner le diagramme de Salomon relatif à un système $I_A I_X$. Quel est, dans le cas du système $^1\text{H}-^{13}\text{C}$, le gain en intensité du signal de ^{13}C si l'on irradie simultanément ^1H ?

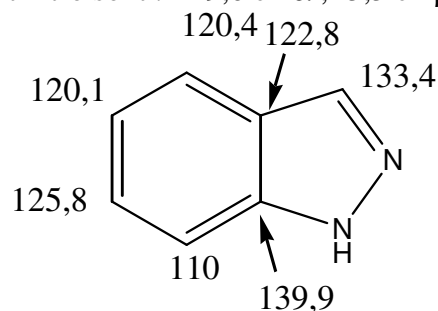
II) Donner le nombre de signaux des spectres de RMN ^{13}C , totalement découplés, des composés suivants.



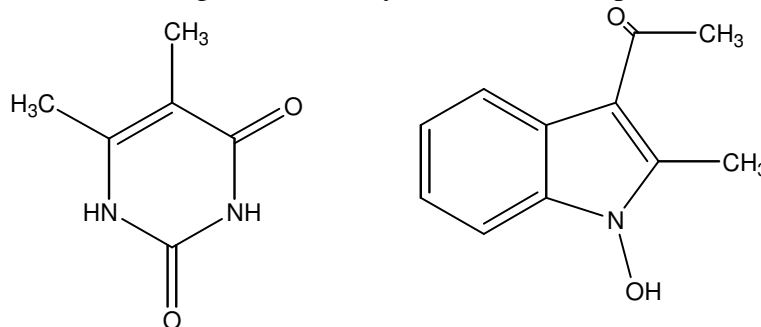
III) Etablir la structure du composé de formule brute $C_7H_{15}NO$ dont les δ de ^{13}C de son spectre, dans l'ordre décroissant, sont : 205,1 (COH) ; 58,2(CH₂) ; 53,4(C) ; 50,1(CH₃) et 27,5(CH₃). Le spectre de RMN¹H de ce composé ne présente que des singulets.

IV) A partir des déplacements chimiques de RMN ^{13}C de l'indazole (schéma), prévoir que seraient ceux du 6-nitroindazole.

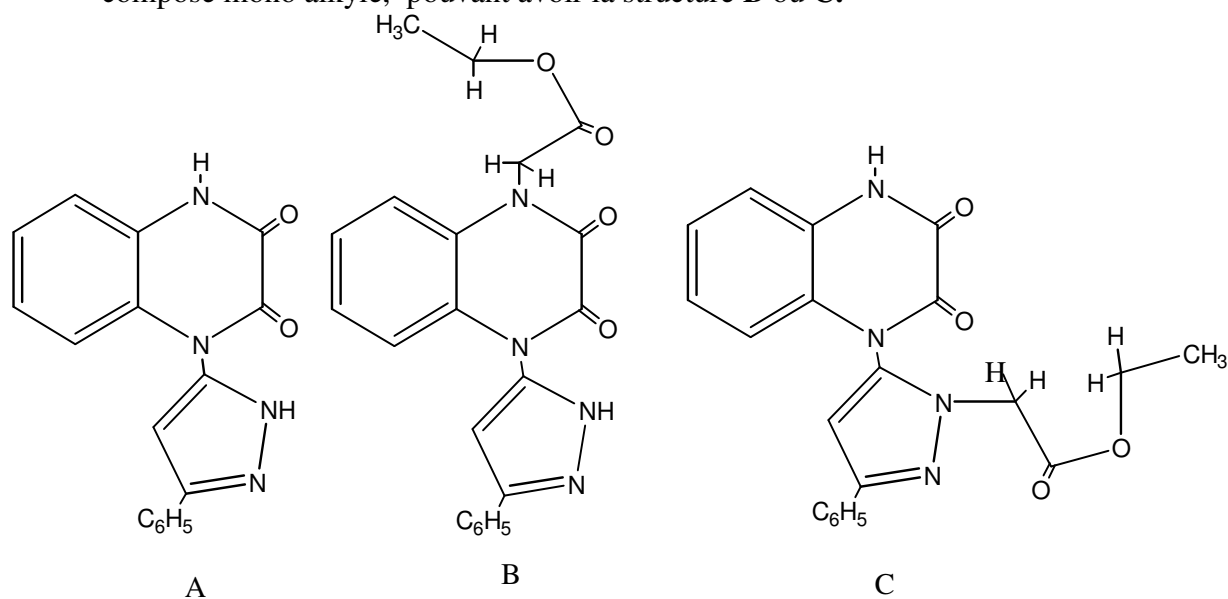
Les incréments dus au groupement nitro sont : +19,6 en α ; -5,3 en β ; +0,8 en γ et + 6 en para.



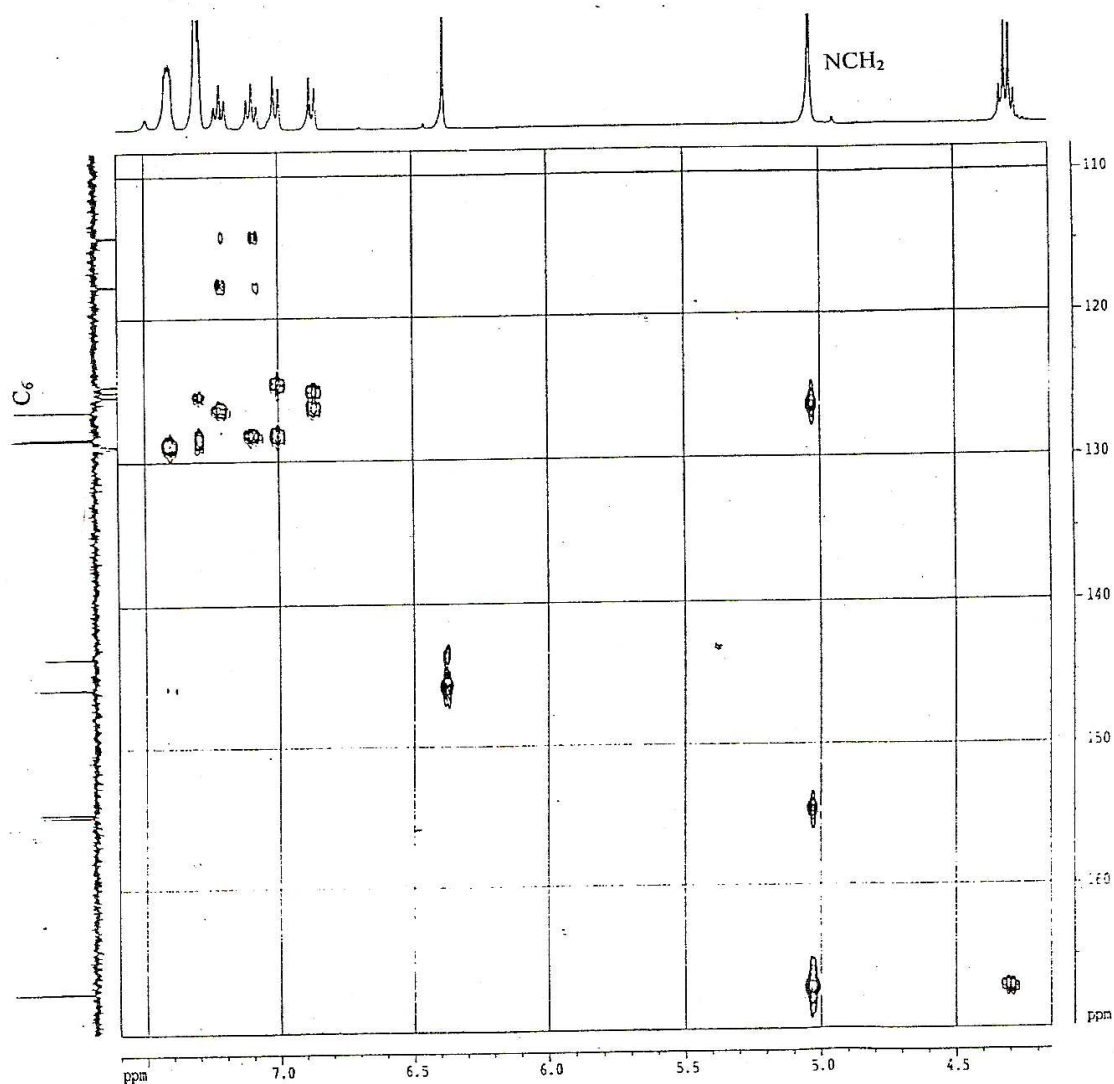
V) Expliquer par quelle(s) technique(s) HETCOR-2D, peut-on attribuer les déplacements chimiques (δ_{1H} et δ_{13C}) sans ambiguïté des méthyles, dans les composés suivants :



VI) L'alkylation de la quinoxalindione **A** par le bromoacétate d'éthyle a permis d'obtenir un composé mono alkylé, pouvant avoir la structure **B** ou **C**.



Son spectre de RMN -2D hétéronucléaire est donné sur la figure ci-jointe.



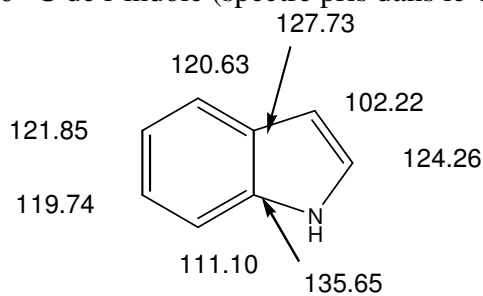
- a) Selon quelle technique de RMN -2D ce spectre a-t-il été réalisé ?
 b) Donner en la justifiant la structure de ce composé.

Année universitaire 2004/2005

I-Question de cours

- a) Quand peut-on utiliser l'effet NOE unidimensionnel dans l'identification de certaines structures ? Donner deux exemples.
 b) Comparer la technique SEFT avec la technique off résonance.

II- Les déplacements chimiques $\delta^{13}\text{C}$ de l'indole (spectre pris dans le CDCl_3) sont indiqués ci-dessous :



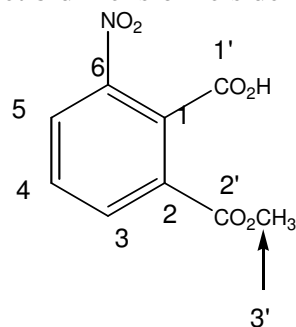
1) Calculer les déplacements chimiques du 5-nitroindole sachant que les incréments dus au groupement nitro sont : 19,6 en α ; -5,3 en β ; +0,8 en γ et + 6 en para.

2) l'enregistrement du spectre de RMN¹³C du 5-nitroindole dans le CDCl₃ a donné les déplacements chimiques suivants :

140.72 ; 139.10 ; 129.21 ; 127.01 ; 117.21 ; 116.35; 111.77 ; 103.86
--

Attribuer les déplacements chimiques ($\delta^{13}\text{C}$) expérimentaux aux différents sites. Conclure.

III- Les spectres de RMN mono et bidimensionnels de l'hémiacétal :

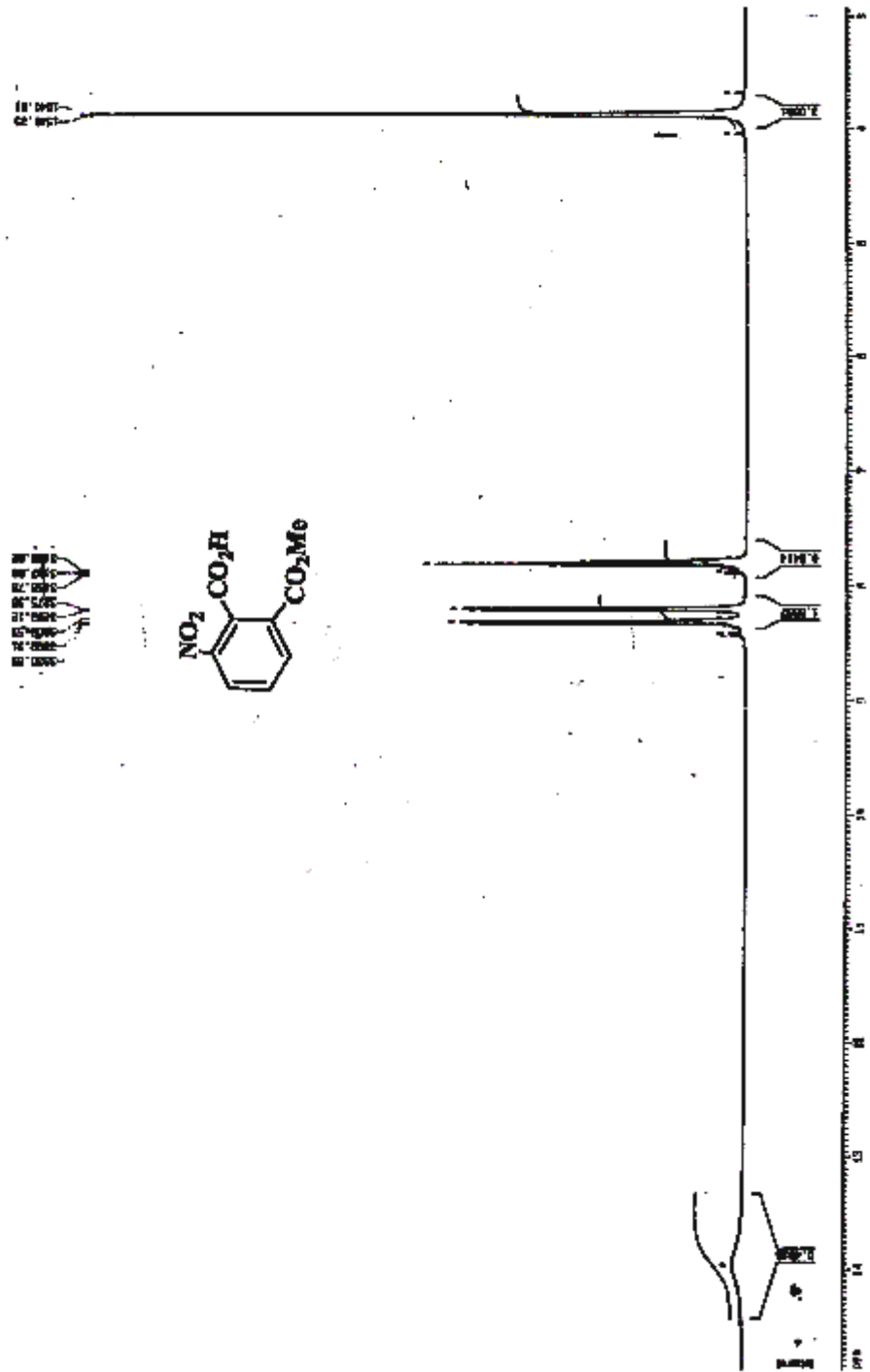


Sont donnés dans les figures suivantes :

- Figure I : Spectre de RMN¹H
- Figure II : Spectres de RMN¹³C découplé et DEPT
- Figure III : Spectre de RMN-2D hétéronucléaire HMQC
- Figure IV : Spectre de RMN-2D hétéronucléaire HMBC (Ce dernier spectre contient des artefacts et même des bruits de fond dont on tiendrait compte dans le résonnement).

- a) On constate (figure II) qu'il y'a deux signaux pour le carbone du métoxy proposer une explication.
- b) Quels sont les déplacements chimiques des protons et des carbones 13 de cette molécule ?

Figure 1: Spectre de RMN¹H
(400 MHz, DMSO-d₆)



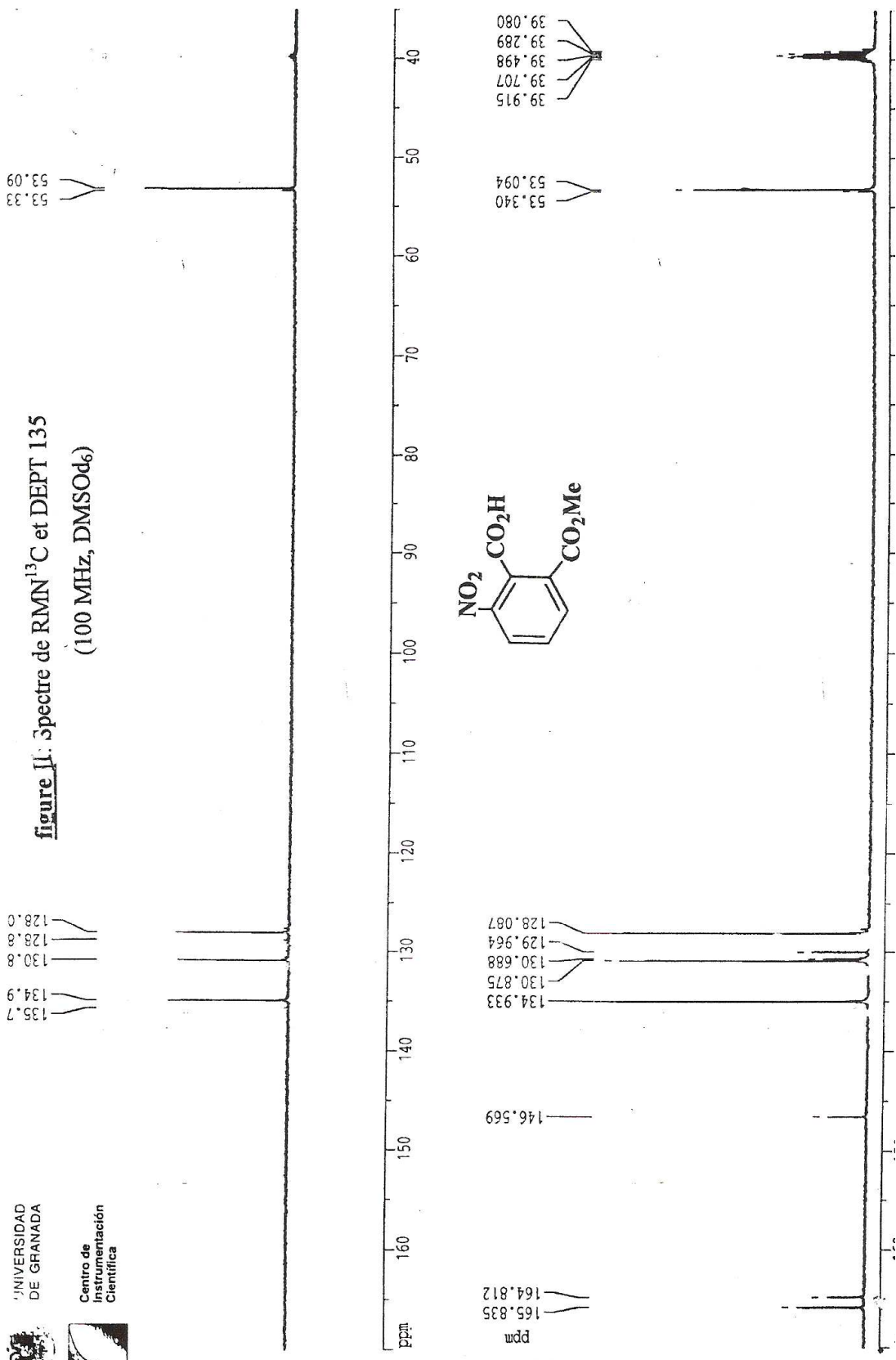
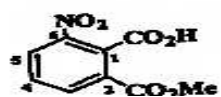
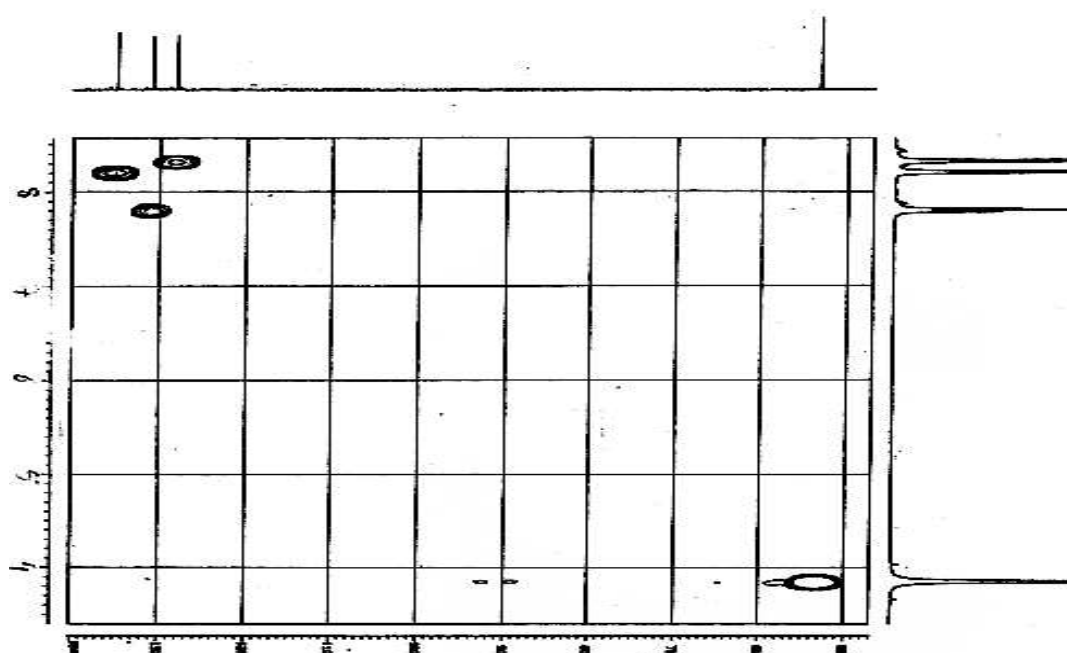


Figure III Spectre de RMN^{2D}¹H-¹³C (HMQC).



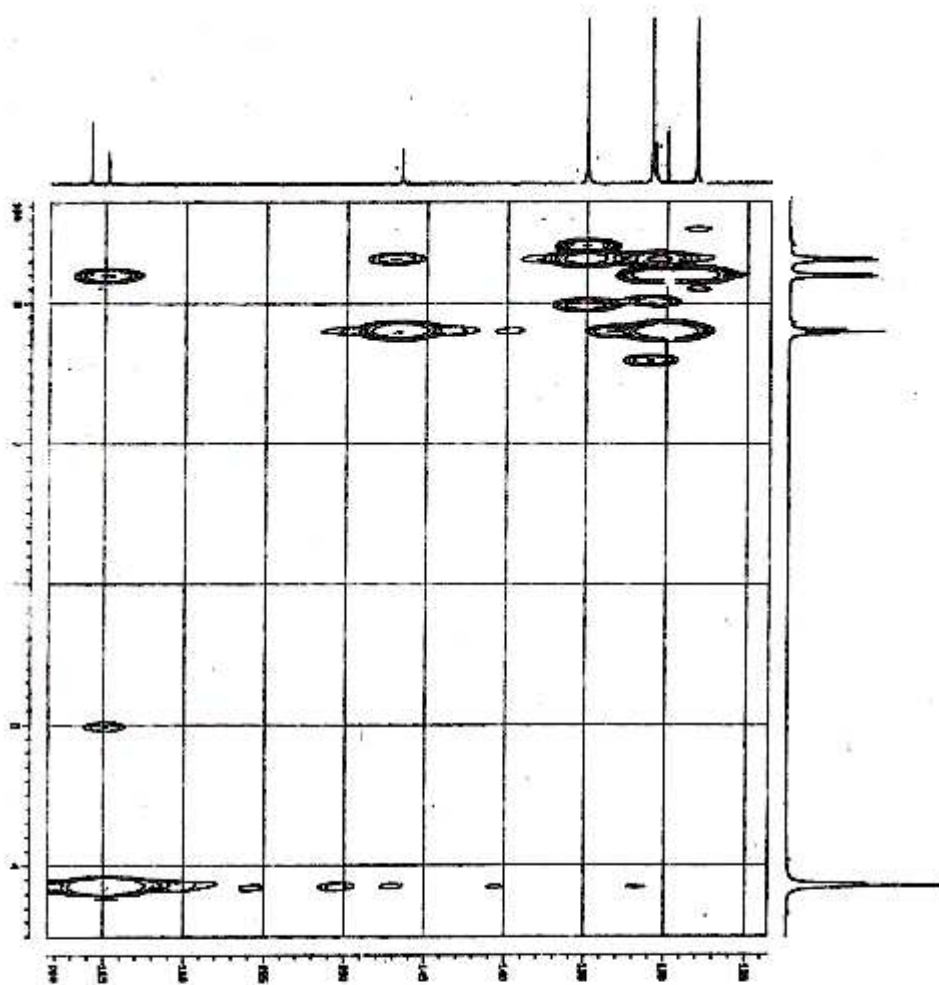
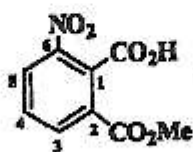
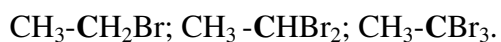


Figure IV : Spectre de RMN^{2D}¹H-¹³C (HMBC)



Année universitaire 2006/2007

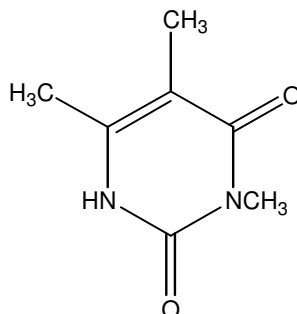
- I) a- Quel est l'influence des noyaux lourds sur les déplacements chimiques des carbones voisins ?
 b- Classer les déplacements chimiques des carbones en gras :



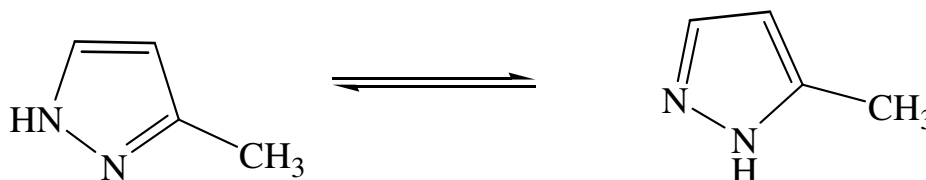
c-L'expérience SEFT est une technique courante de RMN¹³C d'attribution, mais elle reste limitée. Dire dans quel cas de problèmes. Quelle serait alors la technique la plus adéquate ?

d- La transition $n \rightarrow \pi^*$ joue un rôle très important dans la détermination des structures isomères, donner un exemple de votre choix.

II) Expliquer par quelle(s) technique(s) de RMN, peut-on attribuer les déplacements chimiques (δ_{1H} et δ_{13C}) sans ambiguïté du composé suivant :



IV) 1) L'alkylation par l'iodure de méthyle du 3 (5)- méthylpyrazole 1



1

a permis d'obtenir deux isomères de structure 2 et 3 leur spectre de RMN ^{13}C (SEFT) ont montré que les déplacements chimiques des carbones tertiaires (CH) sont :

105,20 et 137,80 ppm pour l'isomère 2; et 104,9 et 131,00 ppm pour l'isomère 3 donner leur structure en justifiant votre raisonnement.

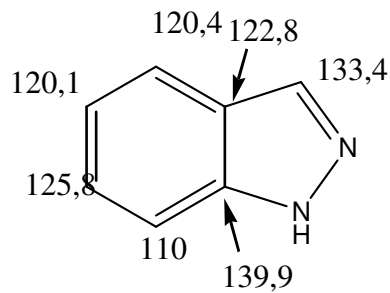
2) Le spectre de RMN ^{13}C de l'isomère 3 pris dans le $CDCl_3$ présente :
147,80 (Cq) ; 131,00 (CH) ; 104,90 (CH) ; 38,70 (CH3) ; 13,50 (CH3).
Attribuer ces différents déplacements chimiques

Examen de RMN 13 + RMN-2D (durée 1h 30 mn) 2007/08

I) Question de cours.

La contribution **paramagnétique** σ_p dans le déplacement chimique du ^{13}C joue un rôle très important dans les attributions des signaux, mais aussi dans l'identification des structures isomères. Discuter, en donnant des exemples, l'influence de la transition $n \rightarrow \pi^*$ et de la densité de charge de l'orbital Pz.

II) A partir déplacements chimiques du ^{13}C de l'indazole (schéma), prévoir quels seraient ceux du 6-nitroindazole. Les incréments dus au groupement NO_2 sont :



Le spectre de RMN¹³C du 6-nitroindazole, pris dans le DMSO-d₆ présente les déplacements chimiques suivants : 145.82 ; 138.50 ; 134.22 ; 126.04 ; 121.79 ; 114.70 ; 106.90.

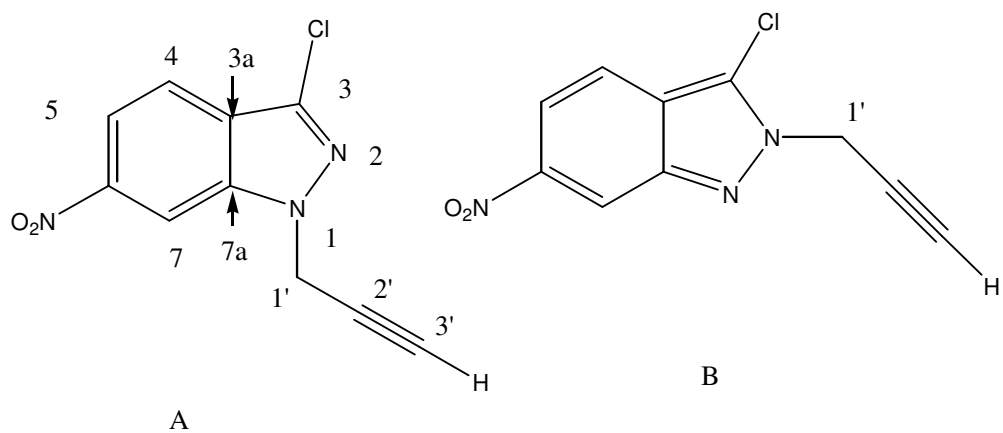
Attribuer ces déplacements en tenant compte des déplacements calculés précédemment.

III) Pour établir la structure du produit obtenu lors de l'alkylation du 3-chloro-6-nitroindazole par le bromure de propargyle, les auteurs ont réalisé une étude de RMN¹H, RMN¹³C découplé et de RMN-2D HETCOR ¹H-¹³C (voir les spectres ci-joints).

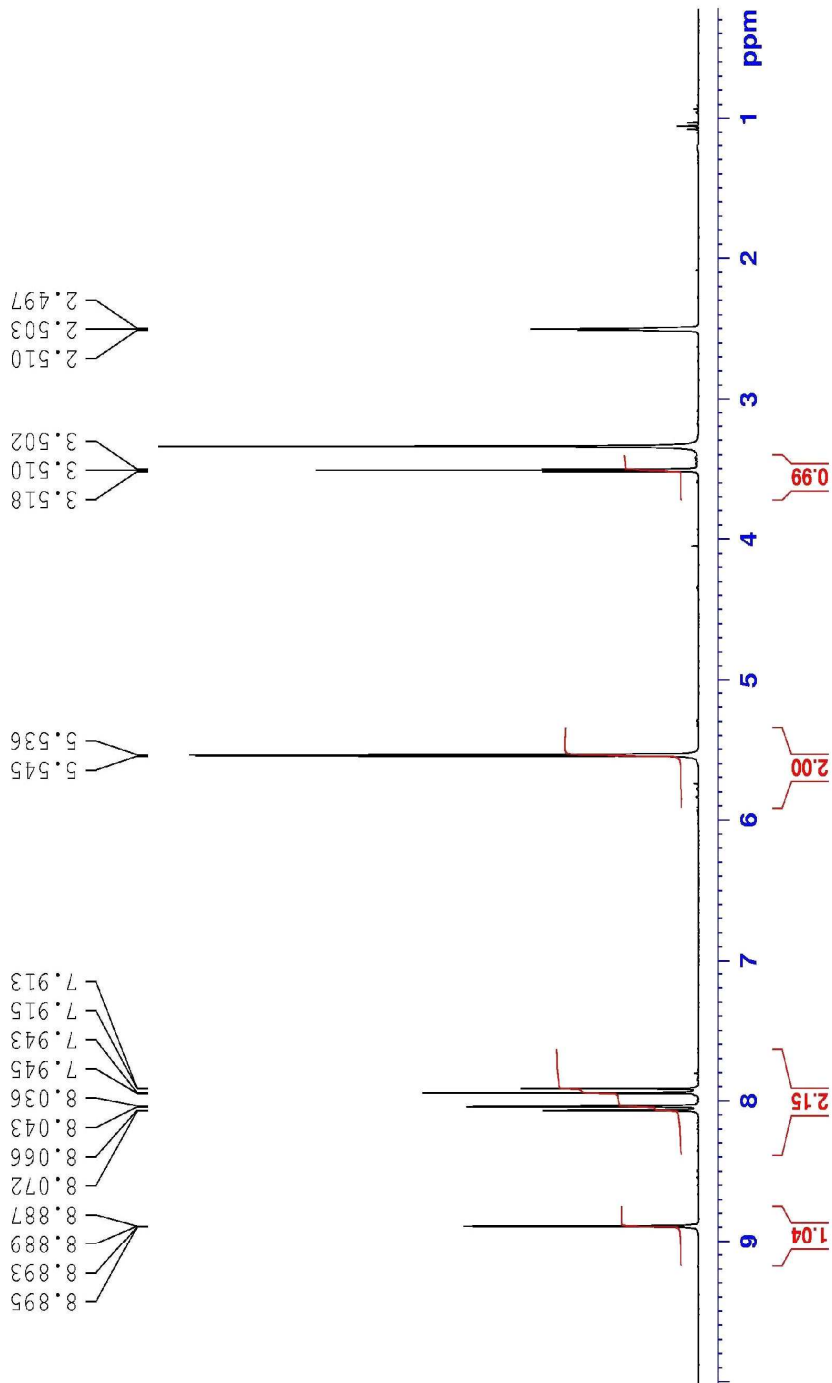
a- A partir de la HETCOR-2D et de la RMN¹H attribuer les déplacements chimiques des CH et de CH₂.

b- En utilisant les incréments dus au groupement NO₂ attribuer les carbones quaternaires. L'influence de l'atome de chlore sur les carbones de l'homocycle est négligeable devant celui de NO₂.

c- L'examen du spectre de RMN-2D selon la technique HMBC permet de constater que l'un des carbones quaternaire est fortement corrélé avec le groupe méthylène et avec le proton H₇. Quelle est la structure du produit alkylé obtenu ? Justifier votre réponse.



N6
UATRS CNRST
PROTON



```

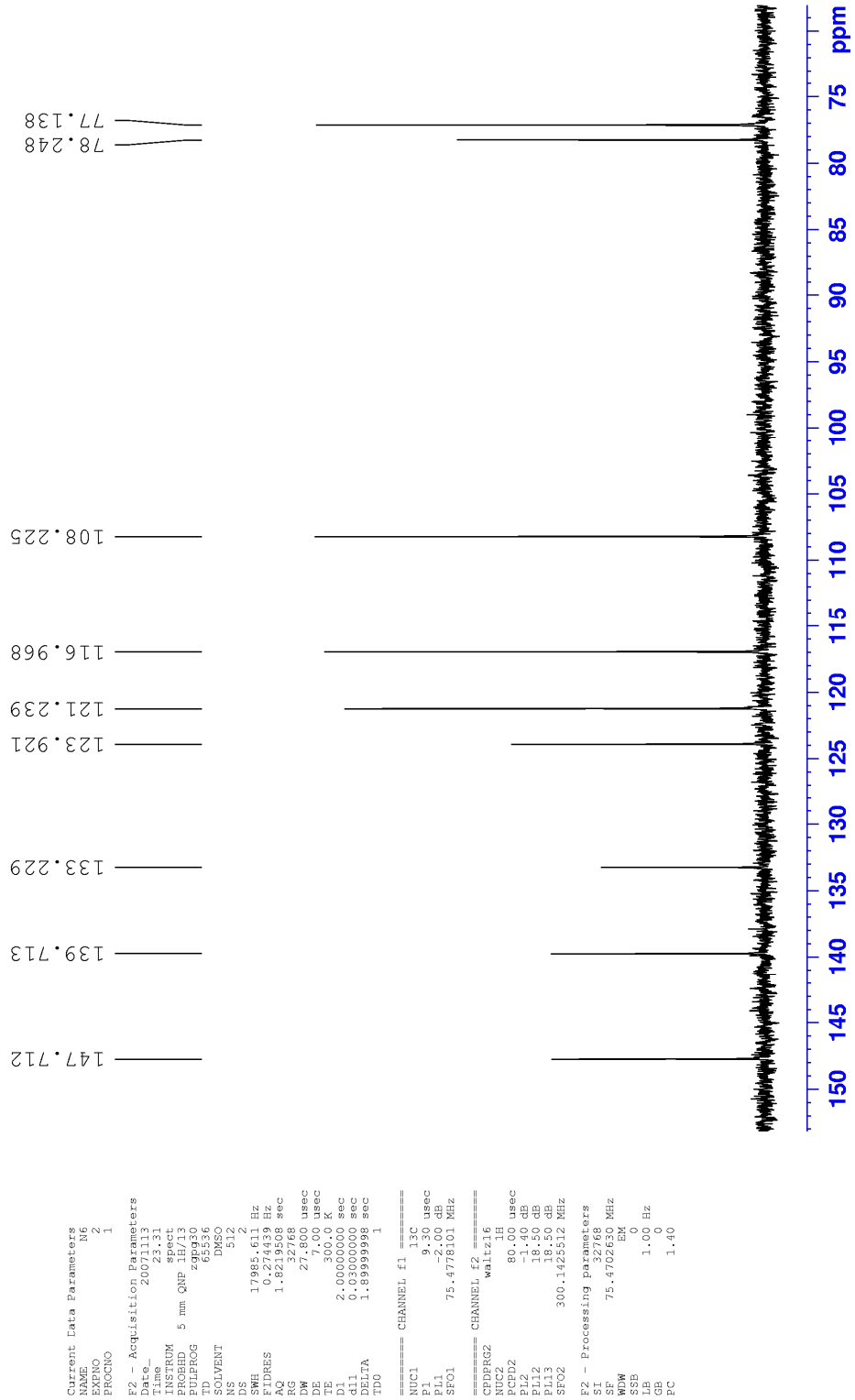
Current Data Parameters
NAME      N6
PROCNO   11
PROCDC   11

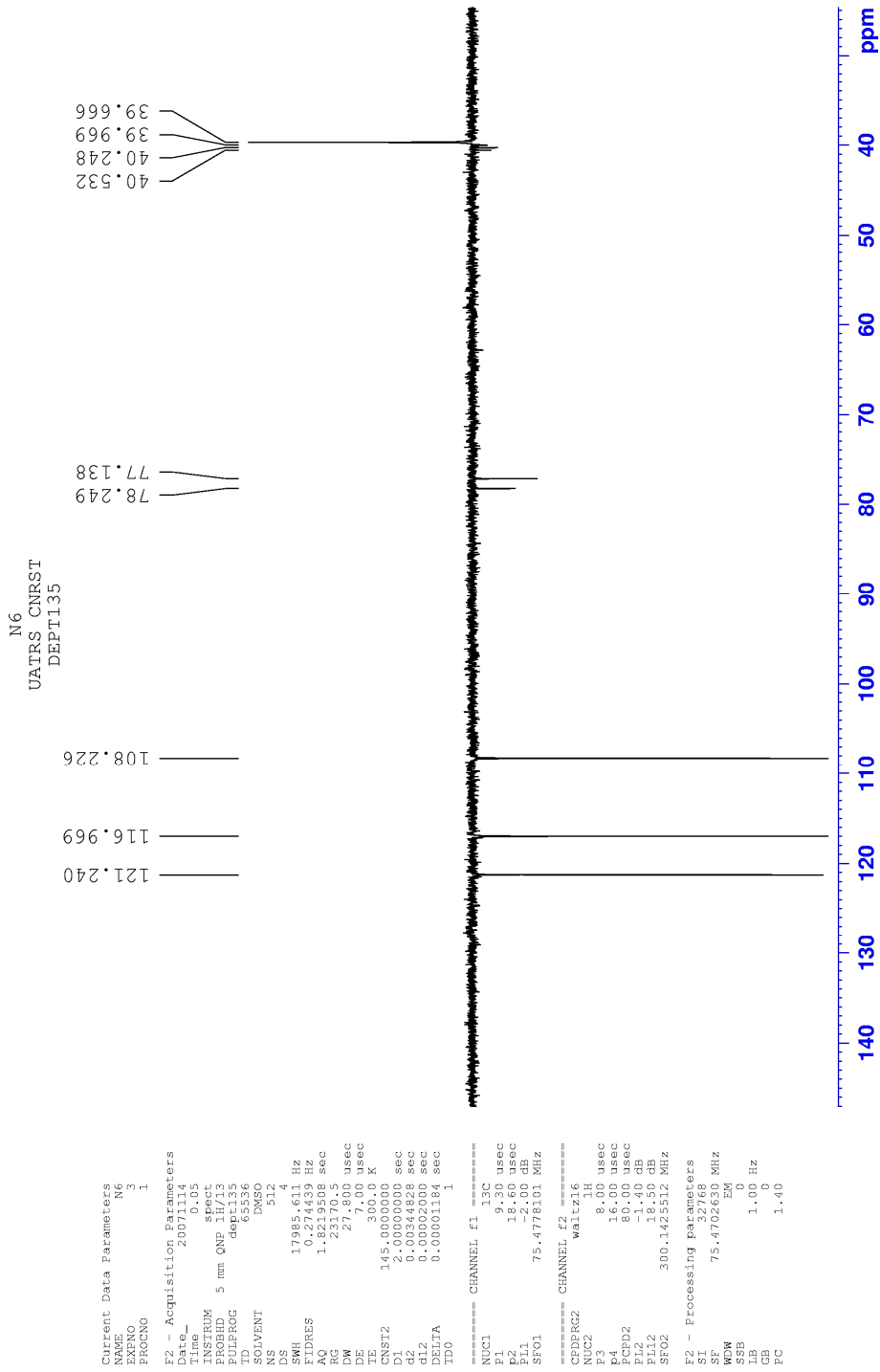
F2 - Acquisition Parameters
Date_    2007_113
Time     22:21
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H/13
PULPROG  zgpg30
TD       65536
AQ       6.5836
RG       327.6
NS       16
DS       2
SWH      6172.839 Hz
FIDRES   0.094190 Hz
RG2      3.3228 sec
RG3      228.0
AQ2      81.000 usec
DE       7.00 usec
TE       300.0 K
TD0      77.0000000 sec

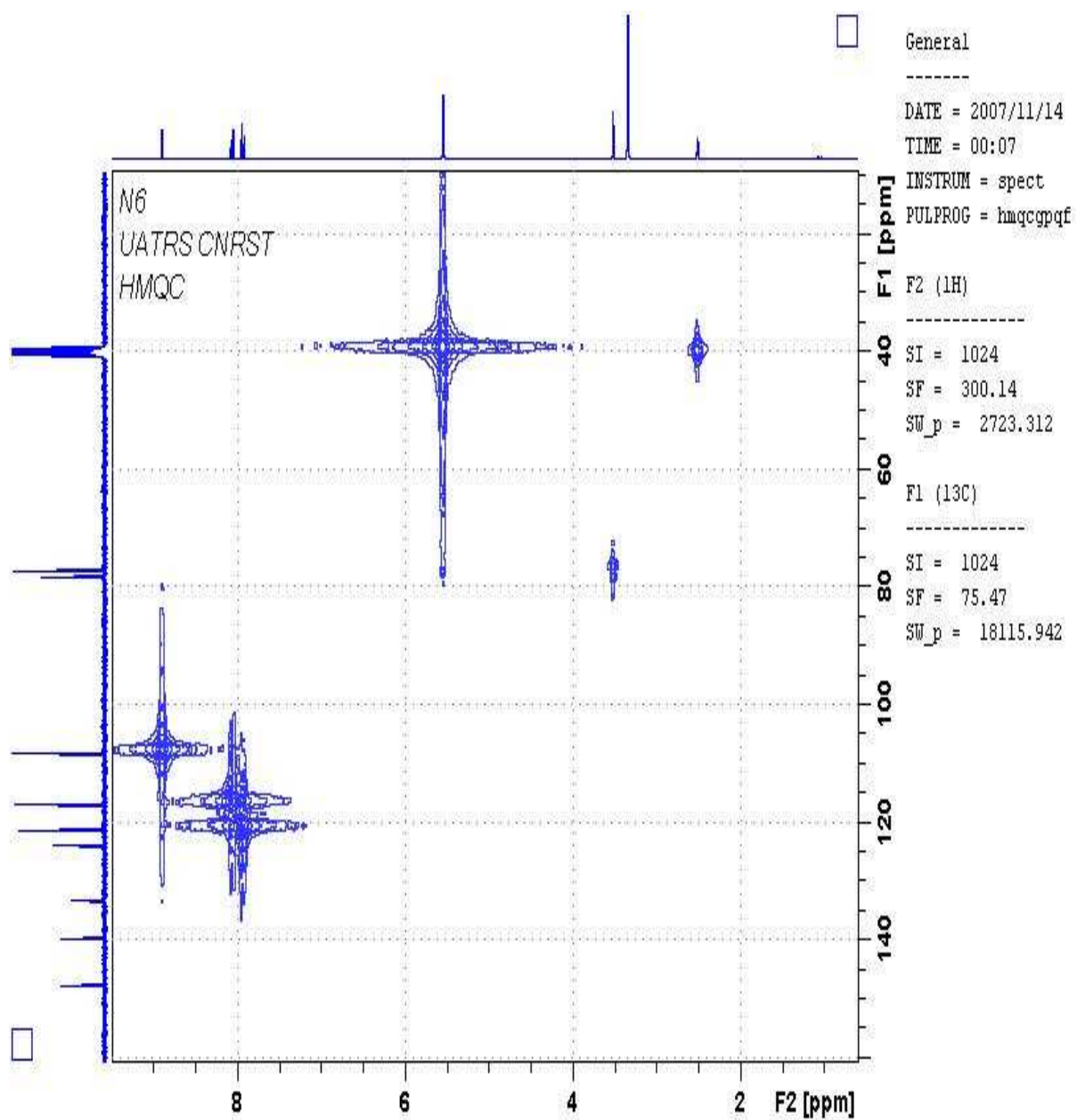
===== CHANNEL f1 =====
NUC1     H
P1       9.00 usec
PL1      -2.40 dB
SFO1     300.1418535 MHz

F2 - Processing parameters
SI       32768
SF       300.1400000 MHz
WDW      EM
SSB      0
GB       0.30 Hz
PC       1.00
    
```

N6
UATRS_CNRS1
C13

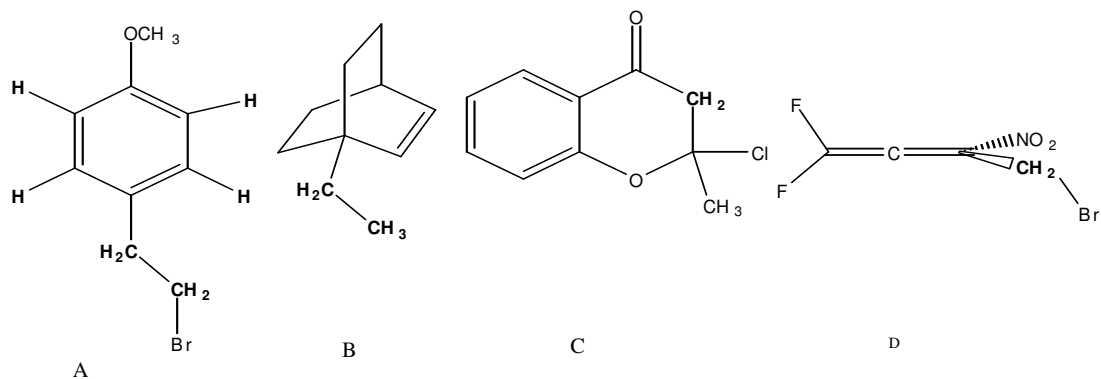






**Année universitaire 2012/2013 Master de chimie organique et bioorganique
 Contrôle final de RMN (1 heure 30mn)**

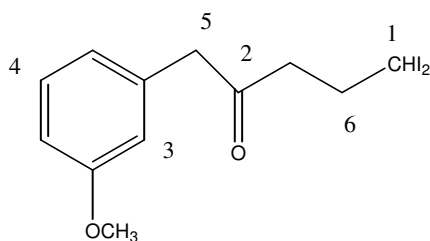
II) a- Quels sont les systèmes de spin des noyaux indiqués, et leur nombre de pics de RMN¹H attendu, dans les molécules suivantes :



Justifier votre réponse

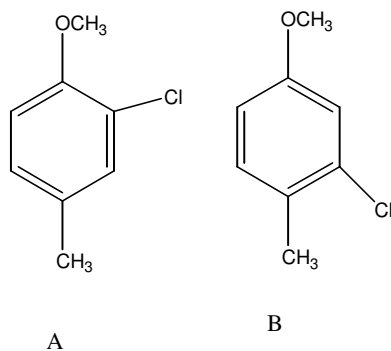
b - Quel sont les paramètres spectraux à rechercher dans le spectre de RMN¹H de la molécule A

II) Classer par ordre de déblindage croissant les déplacements chimiques des carbones 13 de la molécule suivante :

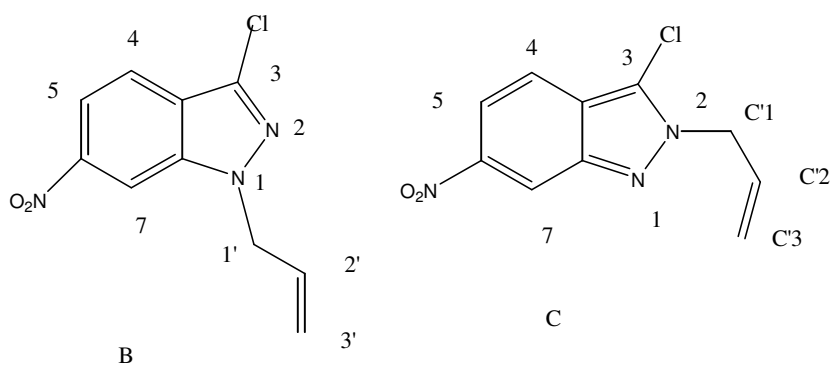


Justifier vos réponses.

III) Expliquer par quelle(s) techniques de RMN-2D peut-on distinguer entre les deux structures :



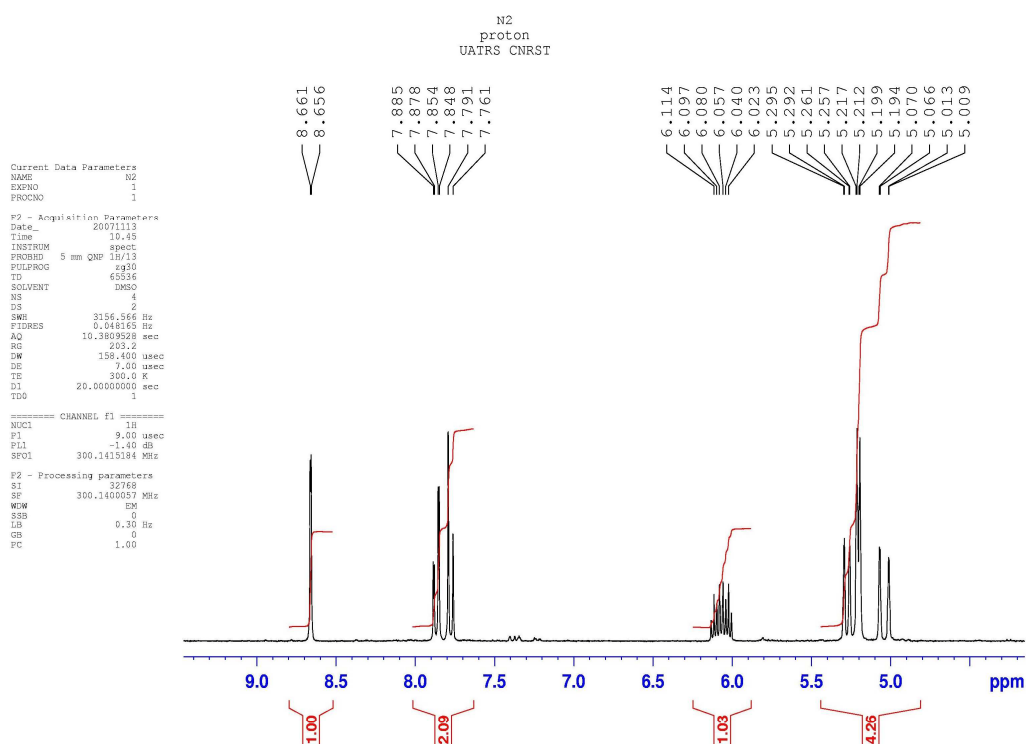
IV) L'alkylation du 3-chloro-6nitroindazole par le bromure d'allyle, a permis d'isoler deux produits isomères **B** et **C**. (voir schéma).



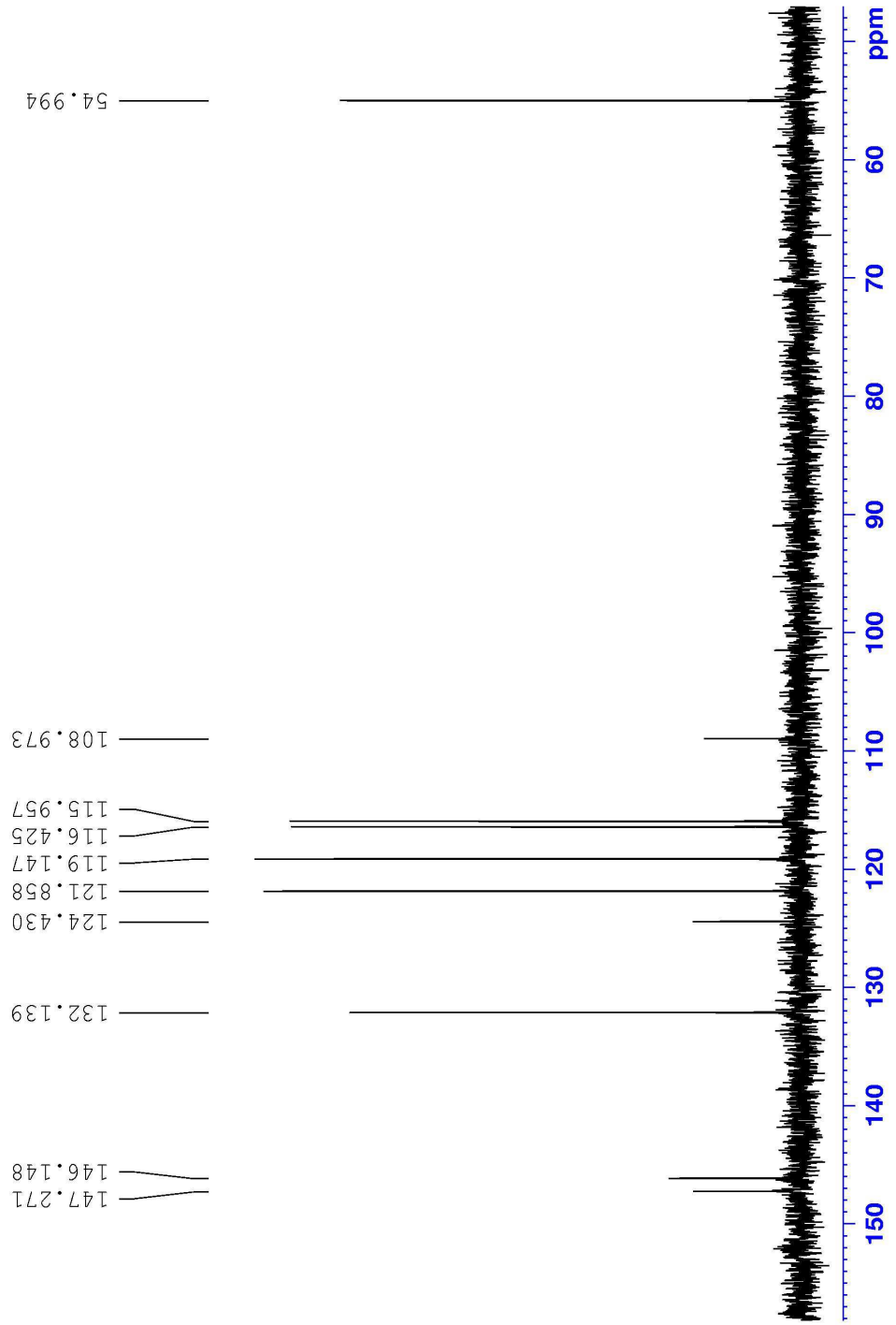
Schéma

Les spectres de RMN ^1H , ^{13}C et RMN-2D HMQC de l'un de ces deux isomères sont donnés ci-joint.

- 1) Attribuer les multiplets des protons aromatiques en se basant sur les valeurs des constantes de couplage et, en déduire les déplacements chimiques des carbones : C4, C5 et C7.
- 2) Attribuer les déplacements chimiques des carbones C1', C2' et C3' et en déduire les déplacements chimiques de RMN ^1H de la chaîne latérale. Justifier vos réponses.
- 3) L'examen du spectre de RMN-2D, pris selon l'expérience NOESY-2D, montre une corrélation entre l'un des protons aromatiques et le groupement méthylène CH₂. Quelle est alors la structure de l'isomère étudié?



N2
13C
UATR5 CNRST



```

Current Data Parameters
NAME      N2
EXPNO    1
PROCNO   1

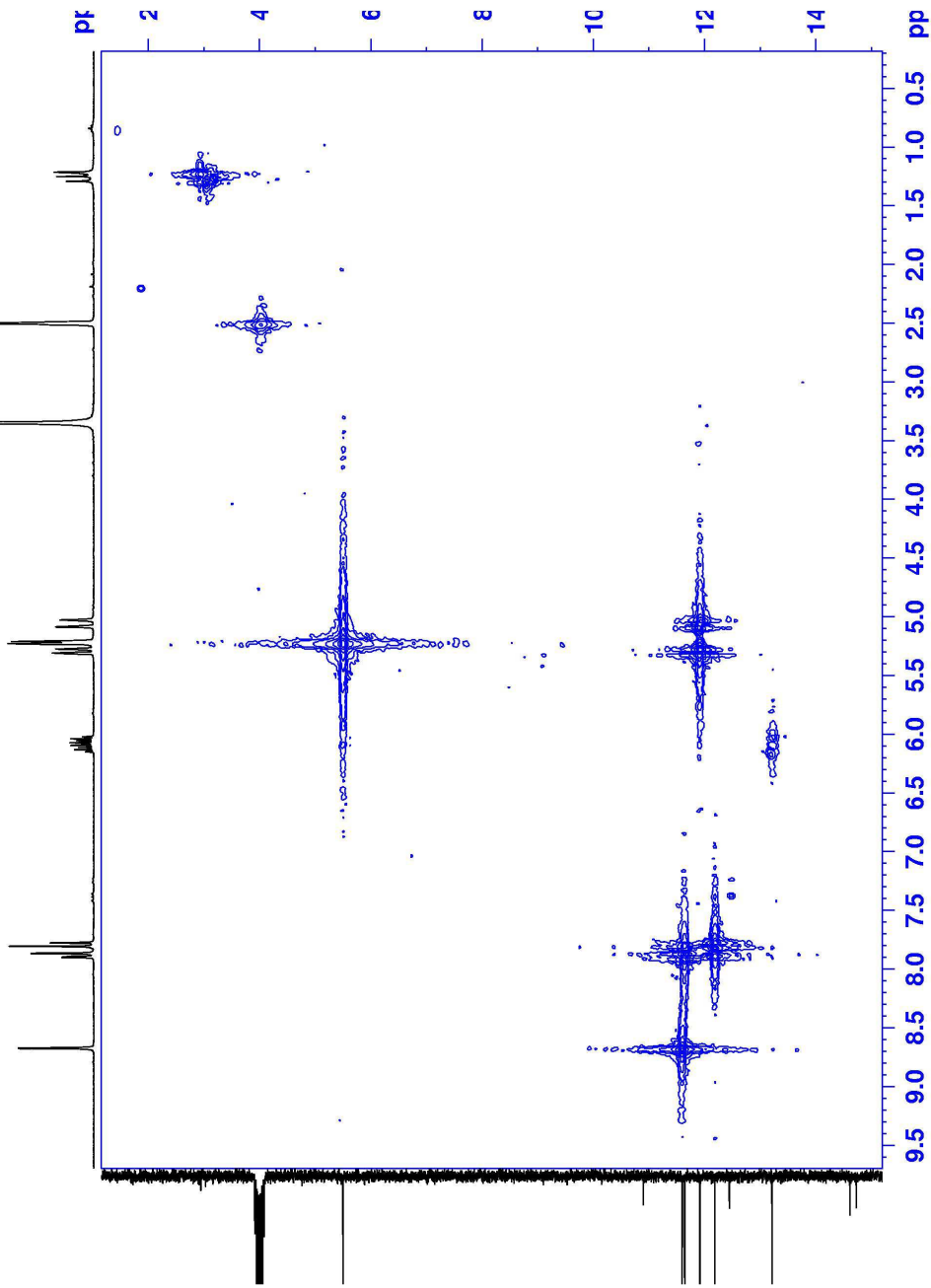
F2 - Acquisition Parameters
Date_    20071113
Time     11.08
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1
PULPROG  zgpg
F2F1RG   1
TD       131072
SOLVENT  DMSO
NS       256
DS       4
SWH      18115.944 Hz
FIDRES   0.1138214 Hz
AQ       3.6176372 sec
RG       20642.5
DW       27.600 usec
DE       7.00 usec
TE       300.0 K
NUC1     13C
NUC2     13C
DELTA    1.39999998 sec
TD0      1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1     13C
P1       91.30 usec
PL1      -2.00 dB
SFO1     75.4770553 MHz

===== CHANNEL f2 =====
CPDPRG2  waltz16
NUC2     13C
PCPD2    80.00 usec
PL2      -1.40 dB
PL12     18.50 dB
PL13     18.50 dB
SFO2     300.1415184 MHz

F2 - Processing Parameters
SI       131072
SF       75.4702630 MHz
WDW      EM
SSB      0
LB       1.00 Hz
GB       0
PC       1.40
    
```

N2
HMQC

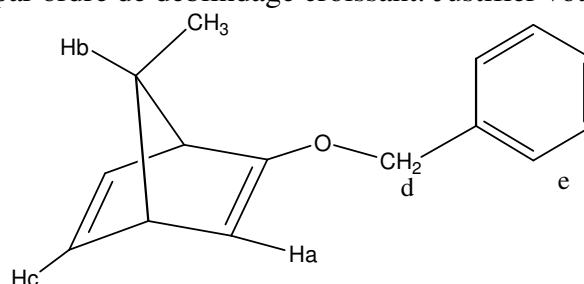


```
Current Data Parameters
=====
EXPNO          4
PROCNO         1
-----
F2 - Acquisition Parameters
=====
Date_          20070126
Time          11:35
INSTRUM       5 mm QNP 5PQCT
PROBHD       EULHMQC
PULPROG      HMQCOPM1
TD            1024
AQ           1.024
RG            16
NS           16
DS           16
DSB          3156.16 Hz
FIDRES       3.682584 Hz
AQ           0.1825016 sec
RG           260
DM           118.400 usec
TE           300.0 K
SOLVENT      DMSO
CNSF2        145.000000 MHz
D1           1.50000000 sec
d2           0.0034828 sec
d41          0.00000000 sec
d43          0.00000000 sec
D16          0.0031000 sec
DELTA        0.00000000 sec
INTEGRATION  0.00002760 sec
=====
===== CHANNEL f1 =====
NUC1          1H
P2           9.00 usec
PL1          -1.40 dB
SFO1         300.1412684 MHz
=====
===== CHANNEL f2 =====
NUC2         13C
P2           9.30 usec
PL2          -2.00 dB
SFO2         75.4776170 MHz
=====
GENP1 GRADIENT CHANNELS
GENP2 SINE 100
GENP3 SINE 50.00 %
GENP4 30.00 %
GENP5 30.00 %
GENP6 1000.00 usec
=====
F1 - Acquisition parameters
=====
SFO1         75.4776 MHz
FIDRES       70.768396 Hz
AQ           240.00 usec
RG           16
=====
F2 - Processing parameters
=====
SI           300.1393925 MHz
SF           75.4776170 MHz
AQ           0.00 Hz
SFO1         300.1393925 MHz
SFO2         75.4776170 MHz
PC           1.40
=====
F1 - Processing parameters
=====
SI           75.4776170 MHz
SF           300.1393925 MHz
PC           1.40
=====
```

Année universitaire 2008/2009 Premier Contrôle continue de la RMN du proton

I)

1- Classer les protons a-d par ordre de déblindage croissant. Justifier votre réponse.

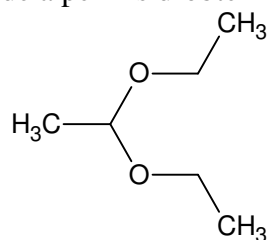


2- Quels sont les facteurs qui influencent la valeur de 3J ?

Décrire brièvement les arguments qu'apporte la valeur de 3J dans la détermination de certaines structures isomères. Donner deux exemples de votre choix.

3) Donner de votre choix un système : AB, AB₂, ABX et AA'XX'.

II) L'action de l'éthanol sur l'acétaldéhyde a permis d'obtenir le diéthylacétal correspondant :



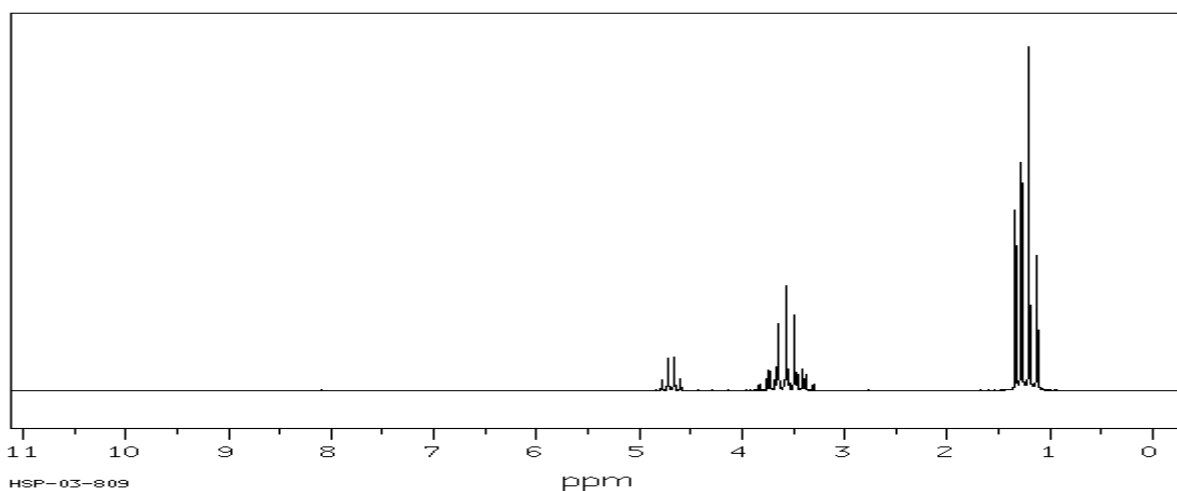
Les différents signaux de son spectre de RMN¹H (voir ci-joint) sont :

Hz	ppm	Int.
427.81	4.777	30
422.50	4.718	95
417.13	4.658	97
411.81	4.599	33
335.81	3.750	61
333.56	3.725	56
328.63	3.670	69
326.38	3.645	196
321.63	3.592	31
319.19	3.564	304
316.75	3.537	22
312.19	3.486	221
309.69	3.458	46
305.25	3.409	64
302.69	3.380	47
119.69	1.337	525
114.38	1.278	664
107.75	1.204	1000
100.69	1.125	393

1) Trouver les constantes de couplage 3J et dites pourquoi elles n'ont pas la même valeur.

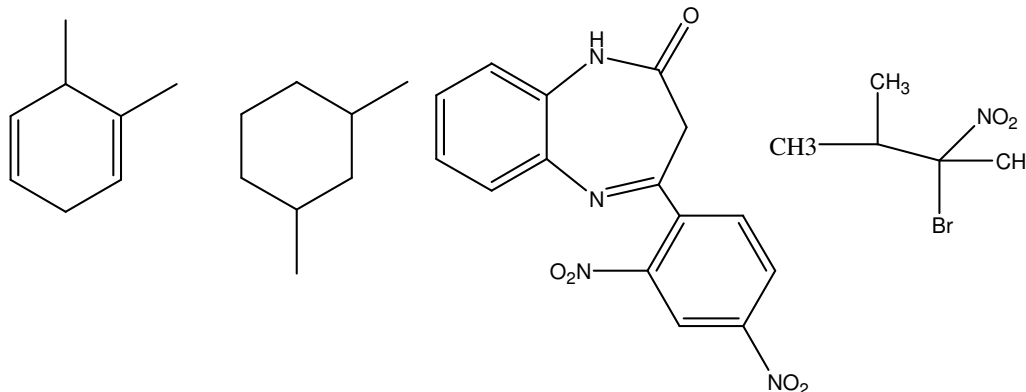
2) les protons méthylènes sont-ils diastéréotopes? Si oui quel est leur système de spin et leur nombre de pics? Justifier vos réponses.

3) Attribuer, en les justifiant, les différents signaux.



Année universitaire 2008/2009 Deuxième contrôle continu

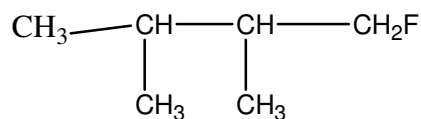
I- donner le nombre de signaux des spectres de RMN¹³C totalement découplés, des composés suivants.



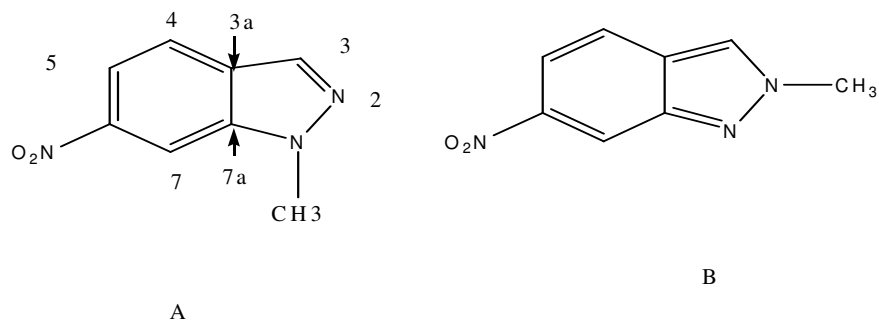
II- En tenant compte des incréments dus aux substituants du tableau :

	α	β	γ
F	70,1	7,8	-6,8
CH ₃	9,1	9,4	-2,5

et aux valeurs de base du butane ($\delta_{C1} = 13$ ppm ; $\delta_{C2} = 24,8$ ppm), calculer les déplacements chimiques du composé suivant :



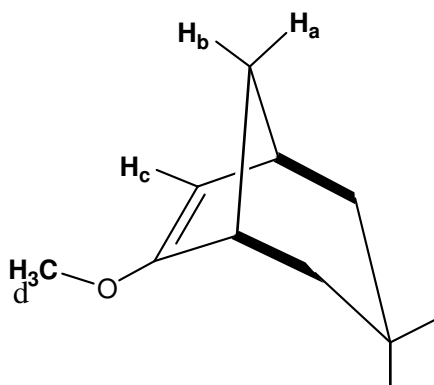
III- Décrire comment, et par quelles techniques de RMN peut-on distinguer entre les deux structures ?



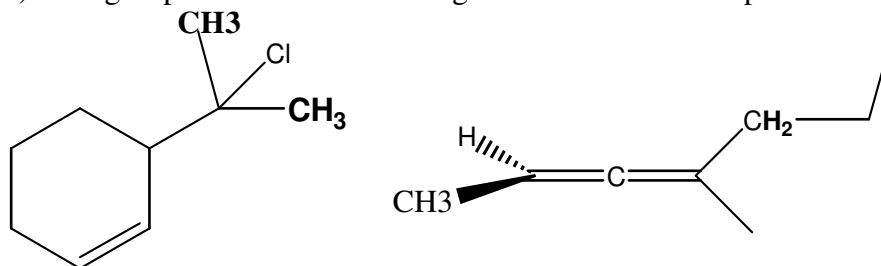
Année universitaire 2008/2009 Examen de RMN durée 1 heure 30mn

I

- 1) Discuter les effets des substituants en α et en β sur la constante de couplage 2J .
- 2) L'ordre d'un spectre dépend-t-il du rapport : $J_{ij}/\nu_0\delta$? A partir de quelle valeur de ce rapport, un système de deux spins est de type AB ? Expliquer comment peut-on passer d'un système AB à un système AX.
- 3) Classer par ordre de déblindage croissant les protons **a,b,c et d** .Justifier.

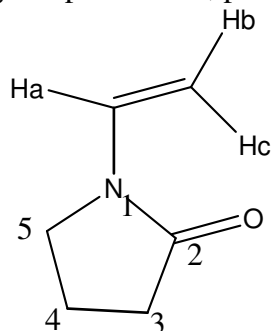


- 4) Les groupements en caractères gras sont-ils diastéréotopes ou énantiotopes. Justifier.



II)

- 1) Le spectre de RMN¹H du 1-vinyl-2- pyrrolidone, pris dans le DMSO₆:



Présente les paramètres suivants :

δ (ppm) en gras

7,85 (q ; J=16,12Hz ; J=9,2Hz), **4,45**(d ; J=9,2Hz), **4,42**(d ; J=16,1) ;

3,52(t ; J=8,1Hz) ; **2,49**(t ; J=8,1Hz), **2,13**(quintuplet; J= 8,1Hz).

a/ Expliquer pourquoi la constante de couplage $^2J_{bc}$ n'a pas été observée.

b/ Attribuer, en les justifiant, les différents déplacements chimiques.

2) Sur la base des effets électroniques, attribuer les différents déplacements chimiques de son spectre de RMN¹³C découplé.

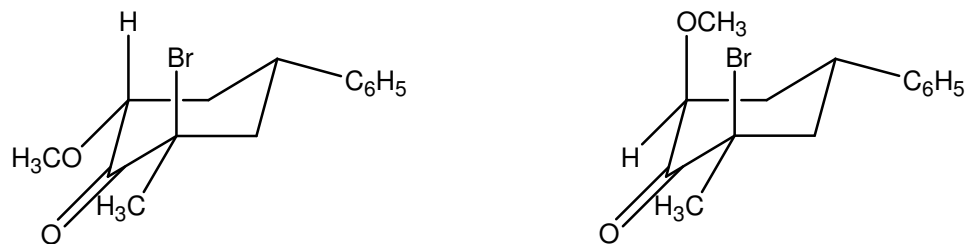
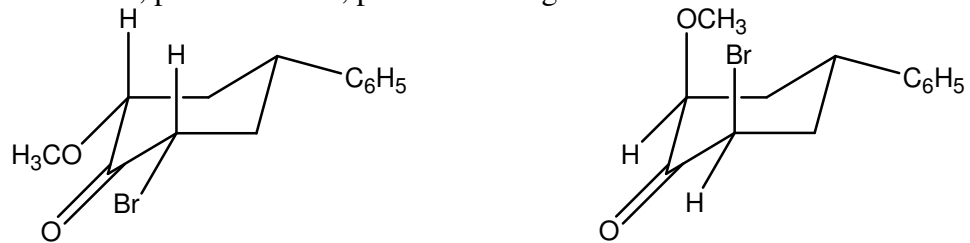
On donne δ (ppm) **173.24 ; 129.2 ; 94.22 ; 44.50 ; 31.28 ; 17.32**

3) Quel serait l'allure de son spectre de RMN¹³C enregistré selon la technique **Dept 135°**.

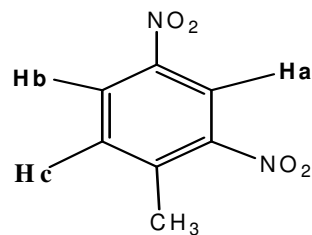
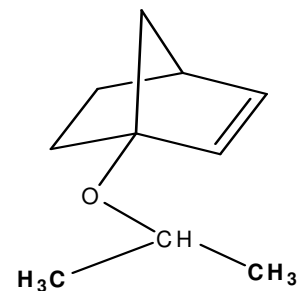
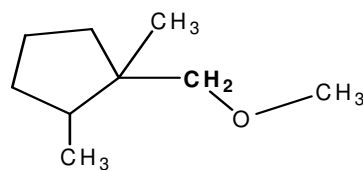
4) Quel serait l'allure de son spectre de **RMN-2D ¹H-¹³C** enregistré selon la technique **HMQC**.

Année universitaire 2009/2010 Premier Contrôle continue de la RMN du proton

4) Expliquer comment, par la RMN¹H, peut-on distinguer entre les deux structures?



5) Quel est le nombre de pics le plus probable des groupements indiqués :



$J_o > J_m > J_p \neq 0$

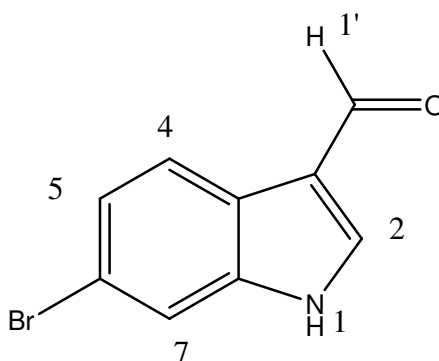
II) Le spectre de RMN¹H du 6-bromoindole-3-carboxaldehyde pris dans le DMSO-d₆ à 400 MHz figure I a donné les signaux suivants:

Hz	ppm	int
4879.98	12.207	5
3980.00	9.955	1000
3327.19	8.323	977
3219.03	8.052	303
3218.76	8.051	296
3210.61	8.031	320
3210.34	8.030	319
3090.28	7.730	325
3089.82	7.729	336
3088.45	7.725	336
3087.99	7.724	325
2952.38	7.385	309
2950.55	7.380	291
2943.96	7.364	291
2942.13	7.359	278

Le signal à **12,207** ppm a disparu lorsqu'on a ajouté quelques gouttes de **D₂O**.

- 1) Compte tenu du nombre de signaux de l'homocycle, déduire les couplages existants? Justifier vos réponses. Le couplage $J_{H_1H_2}$ est nul.
- 2) Trouver les paramètres spectraux des différents noyaux. Justifier vos réponses

Figure I



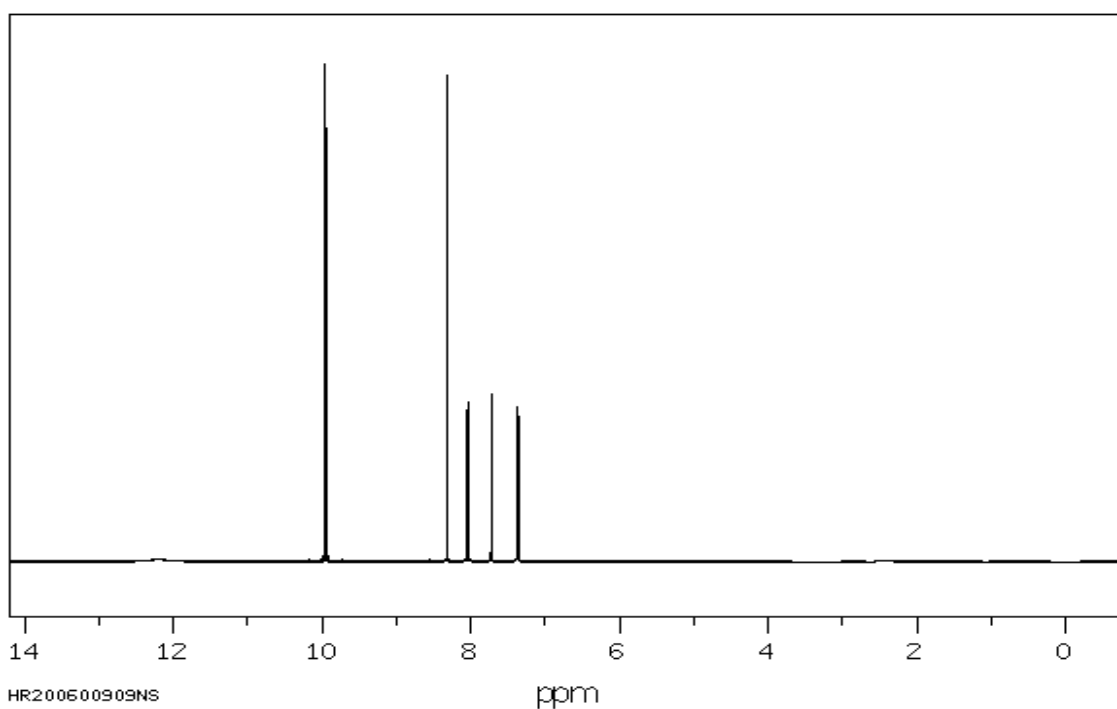
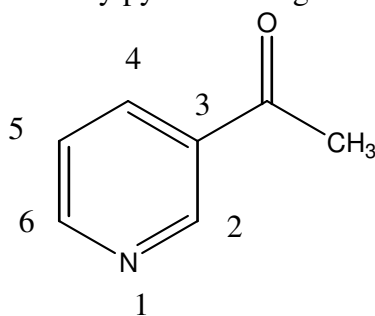


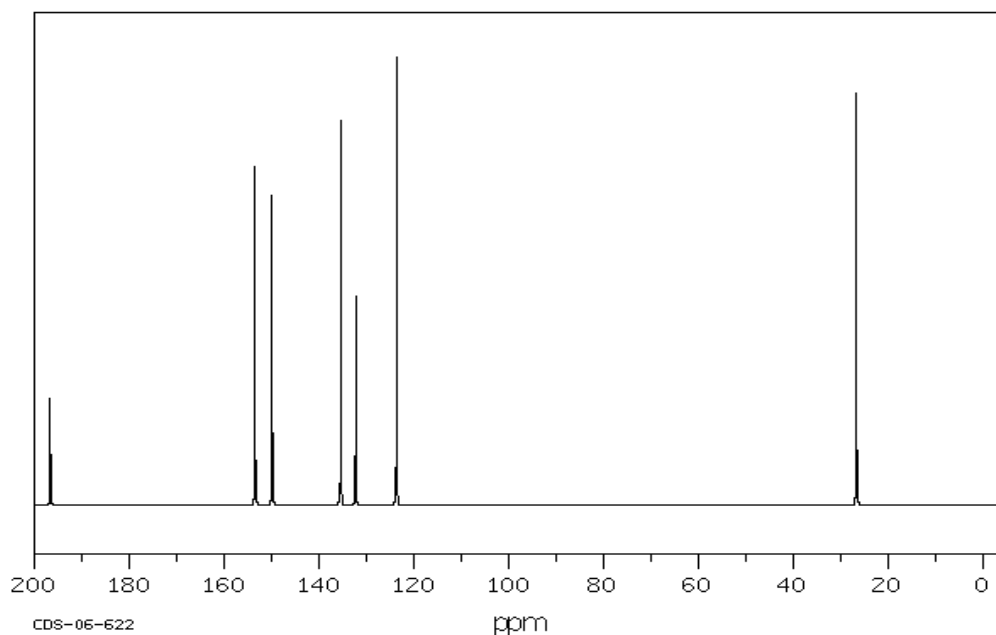
Figure I

Année universitaire 2009/2010 Deuxième contrôle continu (durée une heure)

Le spectre de RMN¹³C découplé du 3- acetylpyridine enregistré dans le CDCl₃ :



est donné ci-joint



$\delta(\text{ppm})$: **196.68 ; 153.50 ; 149.90 ; 135.40 ; 132.27 ; 123.63 ; 26.68.**

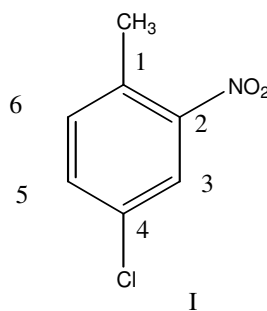
Le spectre de RMN¹³C DEPT 135, enregistré dans le même solvant, a donné les déplacements chimiques suivants:

$\delta(\text{ppm})$: **153.50 ; 149.90 ; 135.40 ; 123.63 ; 26.68.**

- 1) Peut-on distinguer les signaux des C_q des autres signaux dans le spectre RMN¹³C découplé? Justifier votre réponse.
- 2) En se basant sur l'effet attracteur de l'acétyle et sur la transition $n \rightarrow \pi^*$ attribuer, en les justifiant, les différents déplacements chimiques des signaux.
- 3) Quel effet aurait l'addition de quelques gouttes d'acide sur les déplacements chimiques des carbones C₂ et C₆. Justifier votre réponse
- 4) L'attribution des carbones C₂ et C₆ sur la base des effets électroniques, ne peut se faire sans ambiguïté. Proposer une technique sûre de RMN-2D. Expliquer.

Année universitaire 2009/2010 Examen de RMN durée deux heures

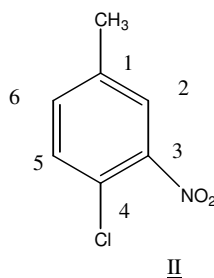
I- La nitration du parachlorotoluène par le mélange sulfonitrique dans l'acide sulfurique a permis d'isoler un produit majoritaire pouvant avoir la structure I:



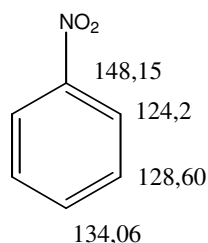
Son spectre de RMN¹H pris dans le CDCl₃ à 90 MHz (voir figure I) présente les caractéristiques suivantes.

Hz	ppm	Int.
713.69	7.969	164
711.56	7.946	192
675.13	7.539	75
673.00	7.515	61
666.88	7.447	173
664.69	7.422	174
656.75	7.334	234
648.44	7.241	130
230.00	2.569	1000

- 1) Trouver les paramètres spectraux des différents protons. On supposera que le spectre est du premier ordre.
- 2) Le système de spins des protons aromatiques constitue-t-il un système ABX? Si oui décrire brièvement la méthode à suivre pour le résoudre.
- 3) En fait, une autre structure isomère II (voir schéma) est envisageable. Proposer une technique de RMN¹H permettant d'enlever l'ambiguïté entre ces deux structures.



II- 1) À partir des déplacements chimiques du ¹³C du nitrobenzène (schéma),



prévoir ce que seraient ceux du 4-chloro-2-nitrotoluène. Les incréments dus aux groupements Chlore et au méthyle sont :

Position	α	o	m	p
Cl	6,4	0,2	1	-2
CH ₃	9,3	0,6	00	-3,1

Le spectre de RMN¹³C (figure II) a donné les déplacements suivants :

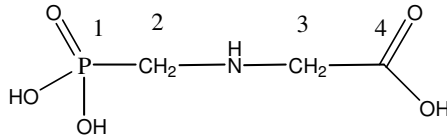
δ (ppm) : 149.48; 133.90; 133.05; 132.47; 132.08; 124.69; 19.93

Peut-on les attribuer sans commettre d'erreurs. Si non quelle(s) technique(s) faudra-t-il utiliser pour élucider ce problème d'attribution ? Expliquer.

III- Les spectres de RMN¹H et de RMN¹³C du glyphosate (fig III et VI) pris dans le D₂O ont donné les résultats suivants:

RMN¹H

Hz	ppm	Int.
1585.56	3.967	1000
1307.12	3.270	508
1294.39	3.238	511

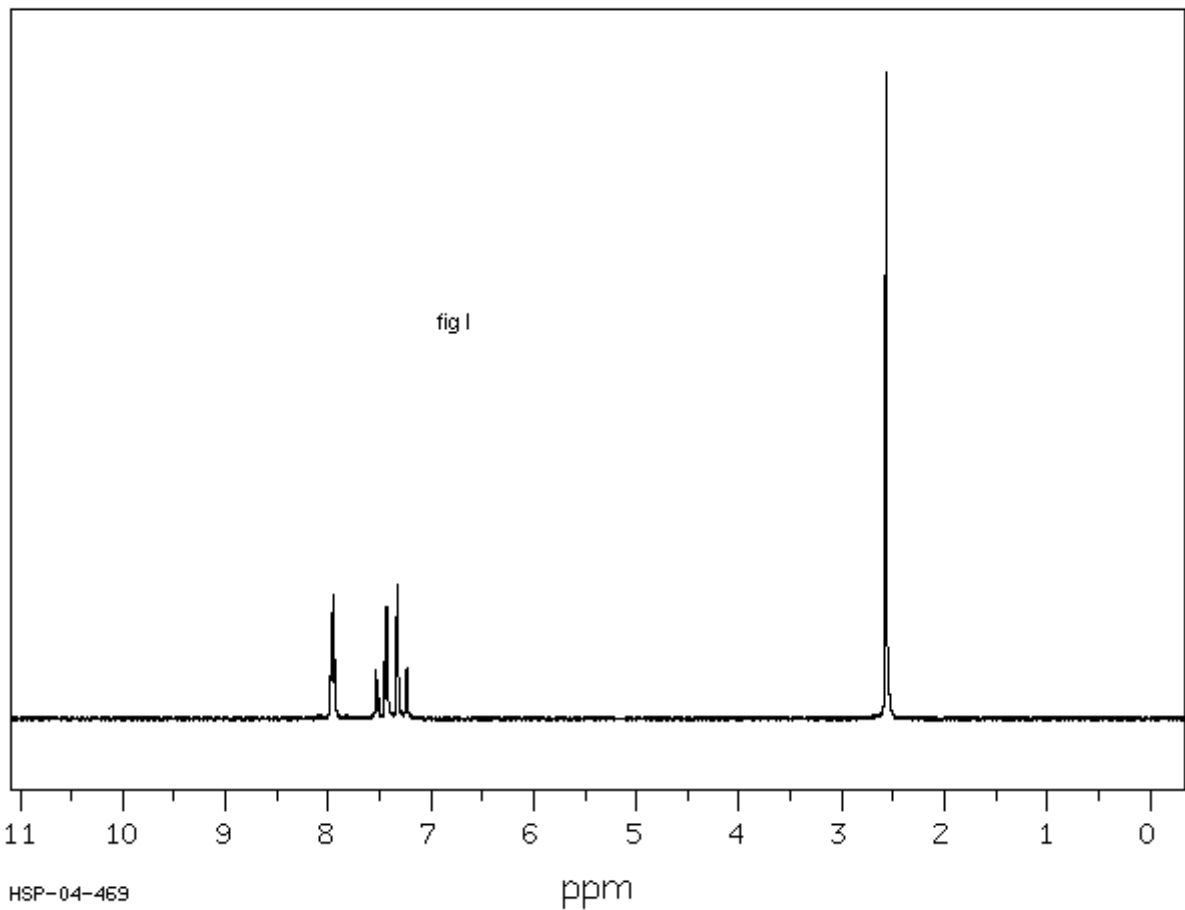


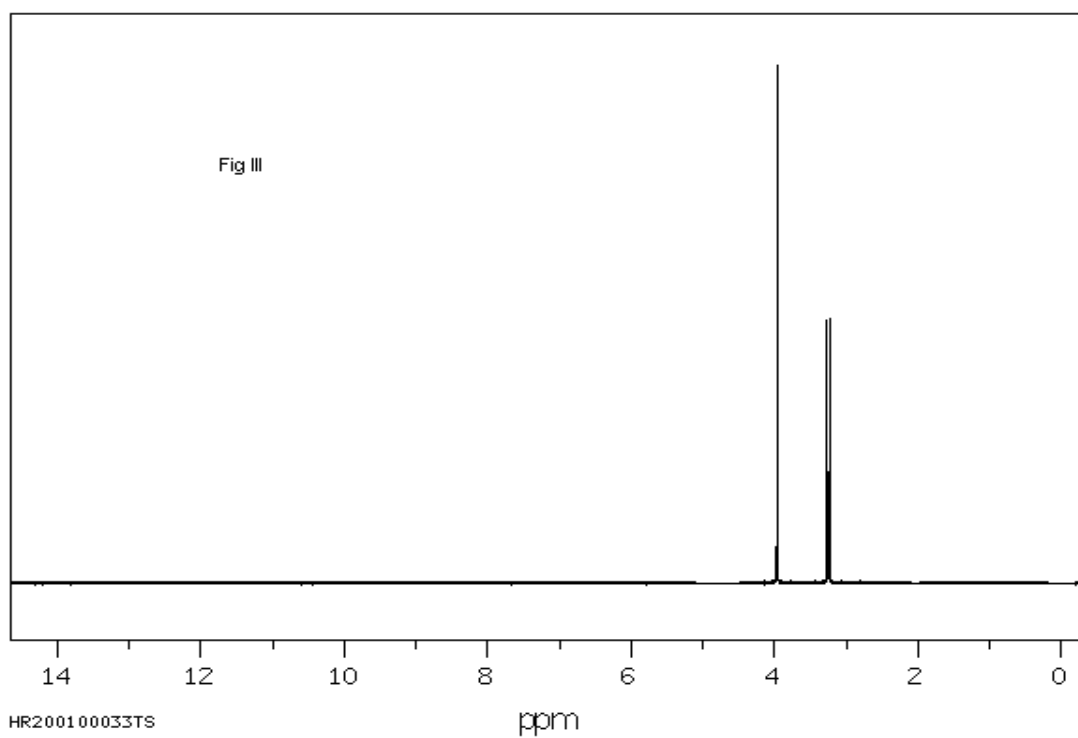
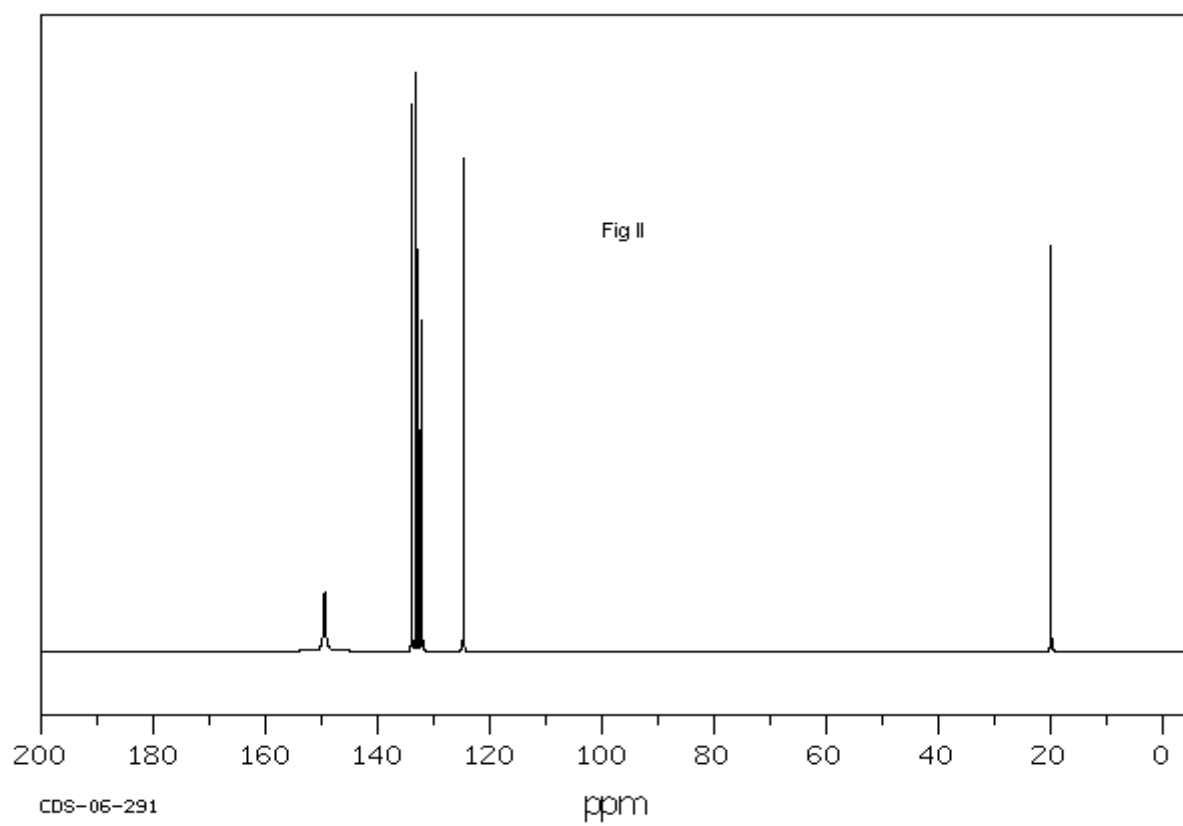
glyphosate

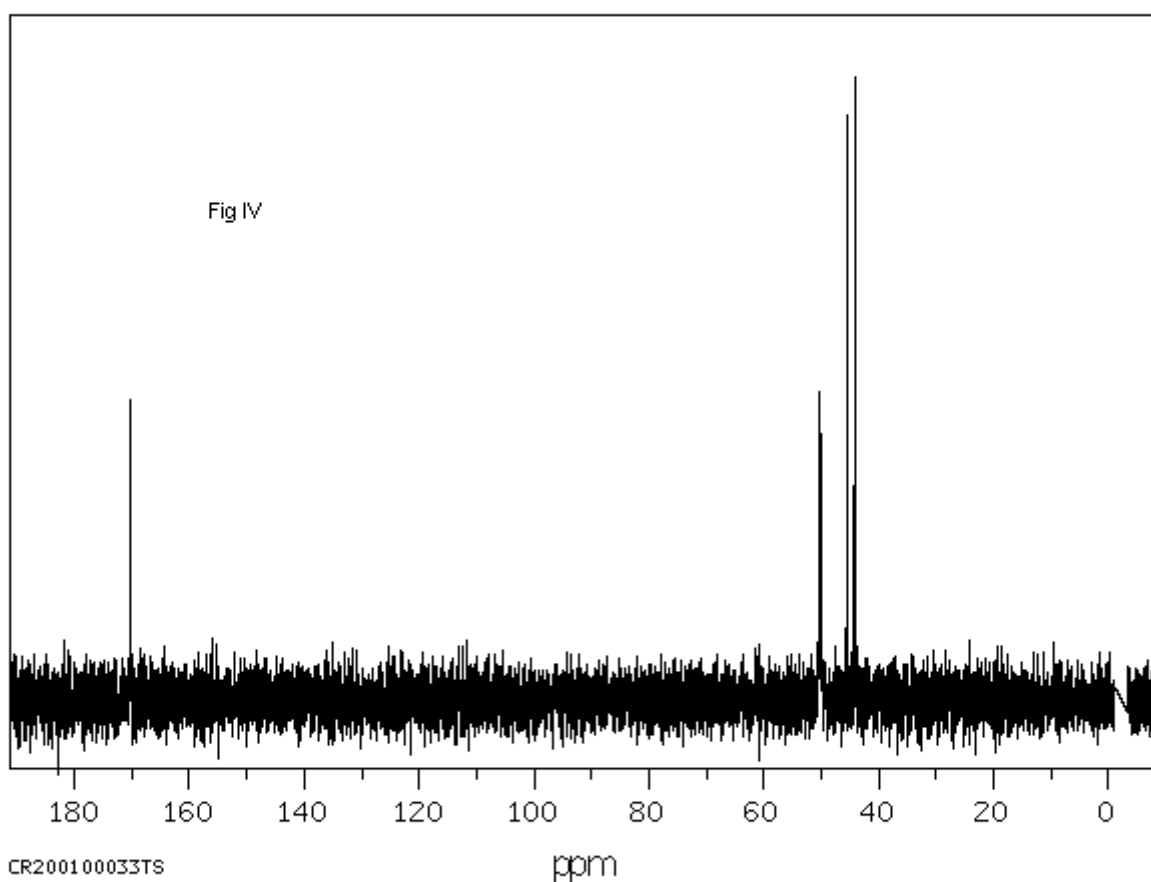
RMN ¹³C

$\delta(\text{ppm})$: 170.22; 50.17 ; 45.57 ; 44.20

Sachant que les OH et le NH n'apparaissent pas dans le spectre, quels sont les paramètres spectraux des noyaux ¹H et ¹³C ?







Année universitaire 2009/2010 Examen de RMN durée une heure 30 mn

I) Questions de cours :

- 6) Quel est le principe de la technique dite d'inversion récupération ? Donner une application.
- 7) Quand doit-on utiliser la **COSY 45** ? même question pour la **COSY DQF**.
- 8) De quel type d'interaction dépend l'effet **NOE** ? Donner une application en RMN unidimensionnel

II) Problème :

A) Le spectre de RMN¹H dans le **D₂O** du cis-4-hydroxy-L-proline (fig I) présente 4 groupes de protons A, B, C et D. D'après l'intégration A et B correspondent chacun à un proton et C et D chacun à deux proton.

- 1) Quel est le système de spins des protons :
 - a) en positions 4 et 5
 - b) en positions 2 et 3
 - c) en positions 2, 3 et 4. Justifier vos réponses.
 - d) En déduire les multiplicités, théoriquement attendu, des CH et des CH₂.
- 2) L'étalement du spectre présente un multiplet de sept pics pour A, un quartet pour B, un multiplet de 10 pics pour C et un multiplet de 17 pics pour D. Attribuer A, B, C et D.

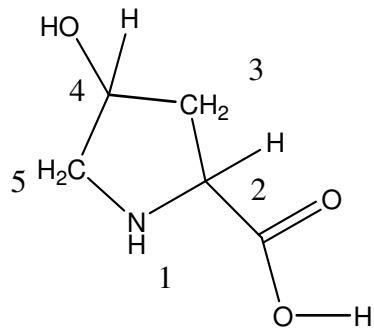
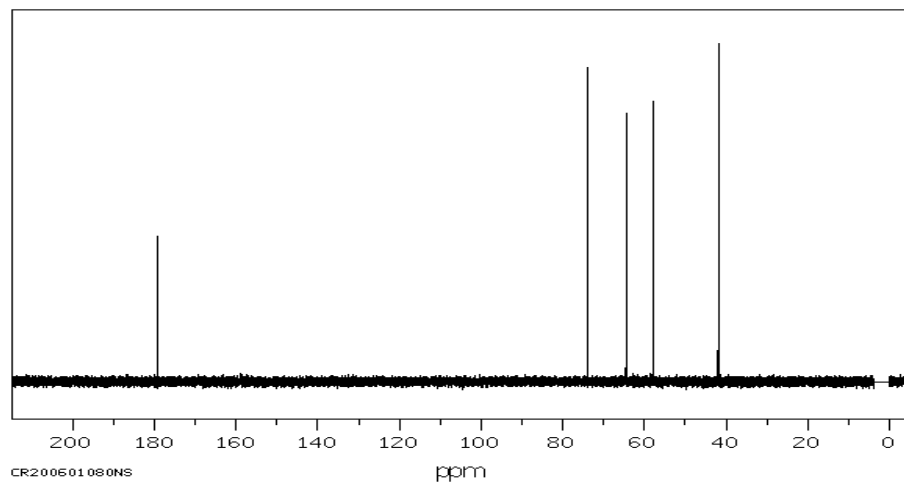
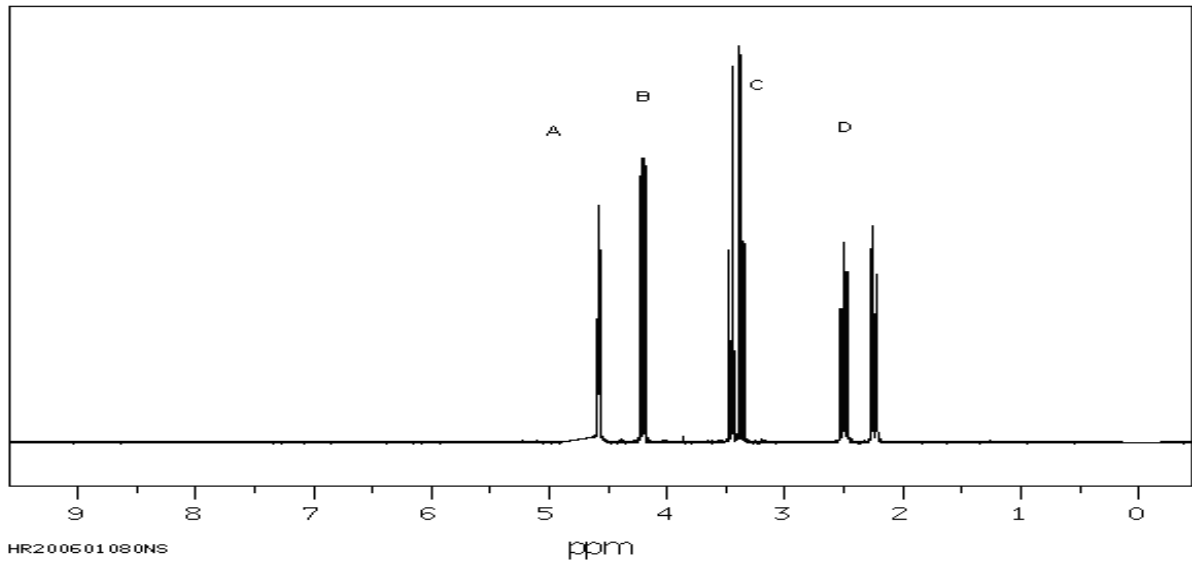


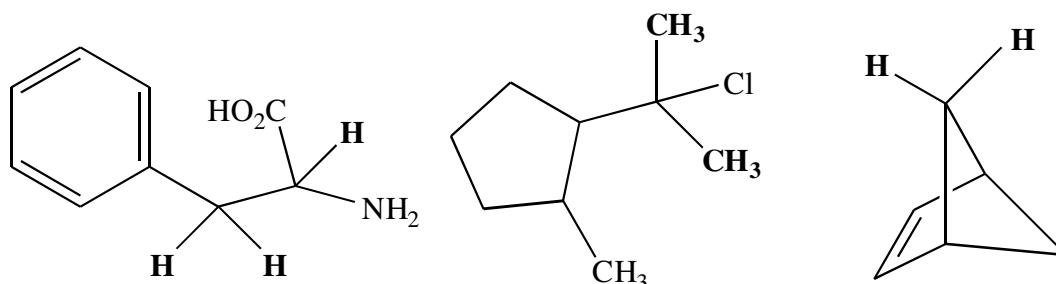
Figure I

B) Le spectre de RMN¹³C découplé pris dans le D₂O, présente les signaux suivants :
 $\delta(\text{ppm})$: 179.21 ; 73.91 ; 64.48 ; 57.69 ; 41.90.

- 1) Attribuer, en les justifiant, les différents déplacements chimiques ¹³C.
- 2) Donner l'aspect du spectre de RMN 2-D enregistré selon la technique HMQC ou HSQC



Master de chimie fondamentale et appliquée
Contrôle final de RMN (durée 1H 30 mn)



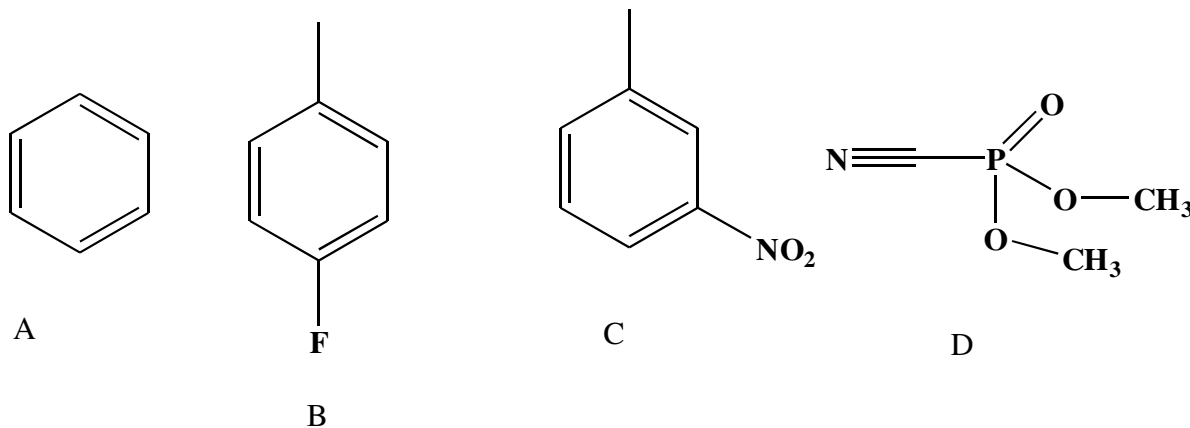
- a- Quels sont les systèmes de spin des noyaux en gras, dans les molécules suivantes :

b- Quel est le nombre de raies le plus probable pour chacun de ces groupes:
 Justifier votre réponse.

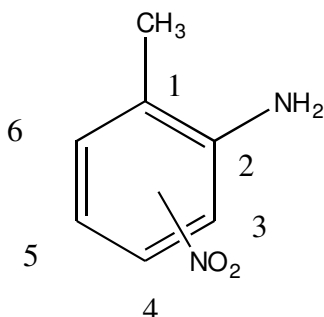
- Quel est le nombre de signaux RMN¹³C des molécules suivantes:

a- dans un spectre de RMN¹³C découplé .

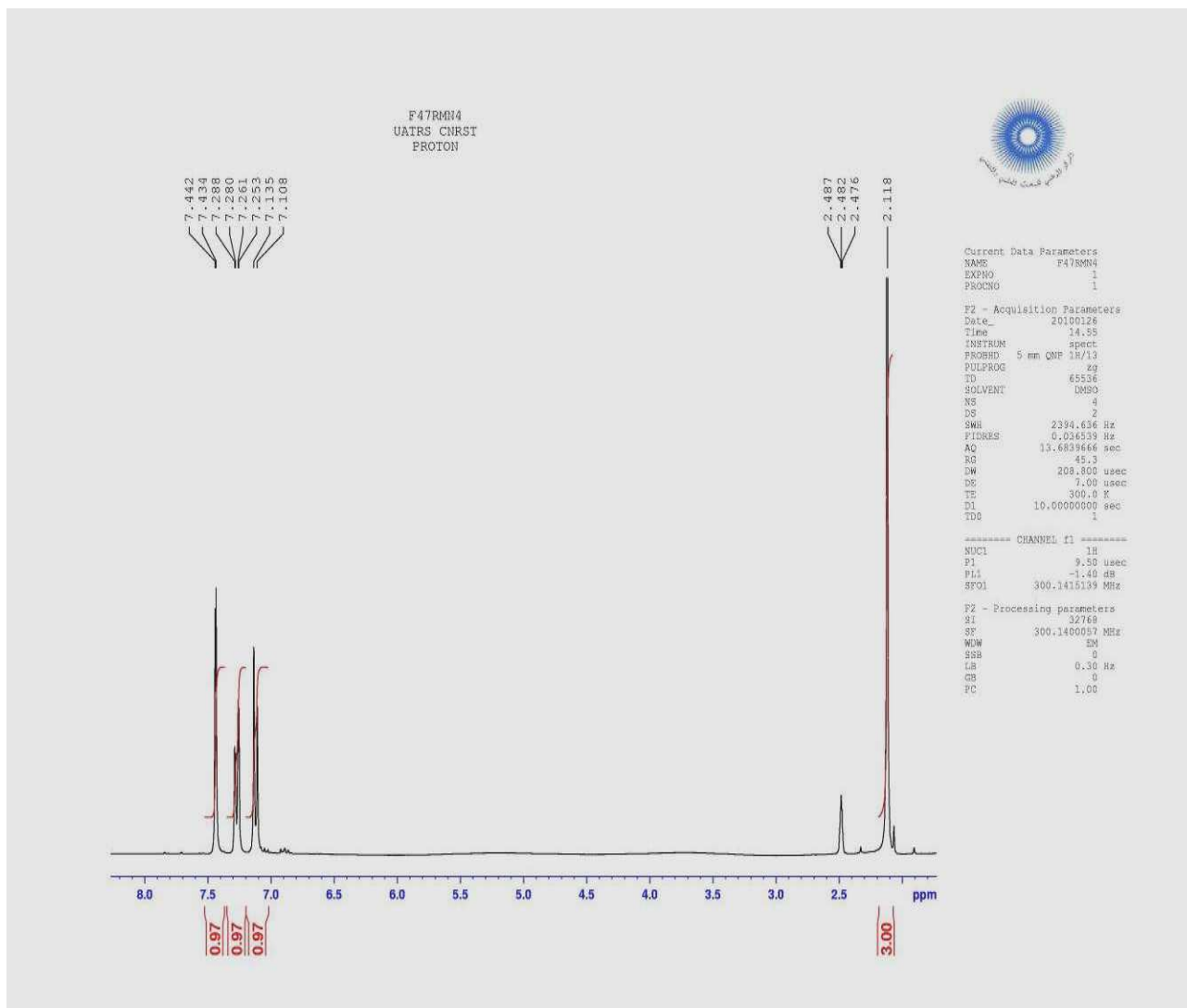
b- dans un spectre de RMN¹³C DEPT 135. Justifier les réponses.



III Le but des expériences réalisées dans cet exercice est de déterminer la structure exacte d'un nitro orthotoluidine (schéma 1)



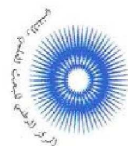
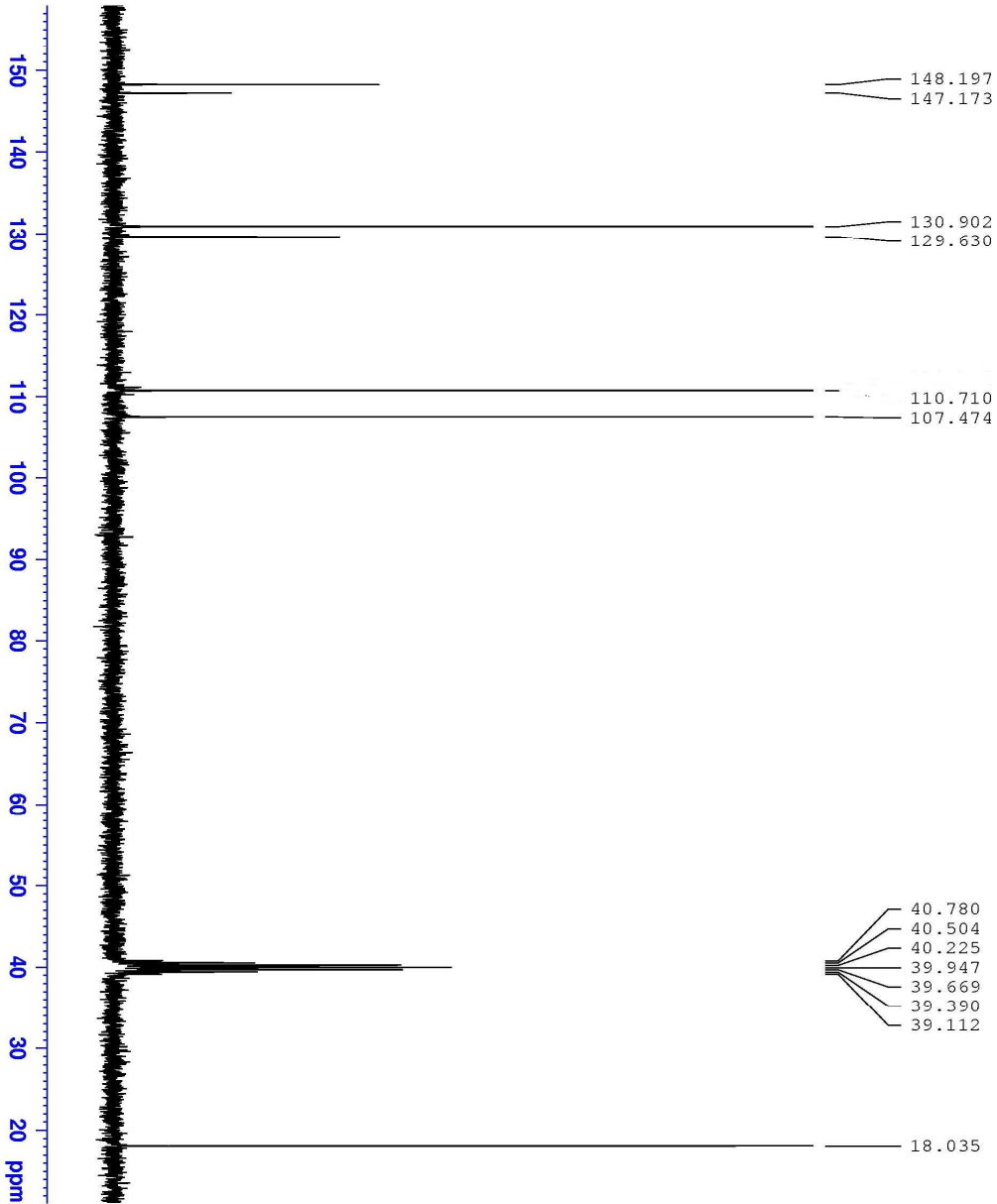
- Le spectre de RMN¹H est enregistré sur un appareil de RMN à 300 MHz, dans le DMSO-d₆. Déterminer les paramètres spectraux de RMN¹H des différents protons et en déduire les structures isomères possibles.



Spectre de RMN¹H

- A partir du spectre HMQC déduire aussi les déplacements chimiques des différents C-H. et celui de C1. Justifier votre réponse pour δ_{C1} .
- L'examen du spectre hmbc montre des corrélations entre le proton couplé de manière ortho avec le carbone du CH₃ mais aussi avec les deux carbones les plus déblindés. Quelle est alors la structure ?
- Sur la base des corrélations des protons du méthyle avec les carbones quaternaires, attribuer les déplacements chimiques des carbones liés aux groupements NH₂ et NO₂.

F47RMN2
UATRS CURST
13C



```

Current Data Parameters
NAME      F47RMN2
EXPNO     1
PROCNO    1

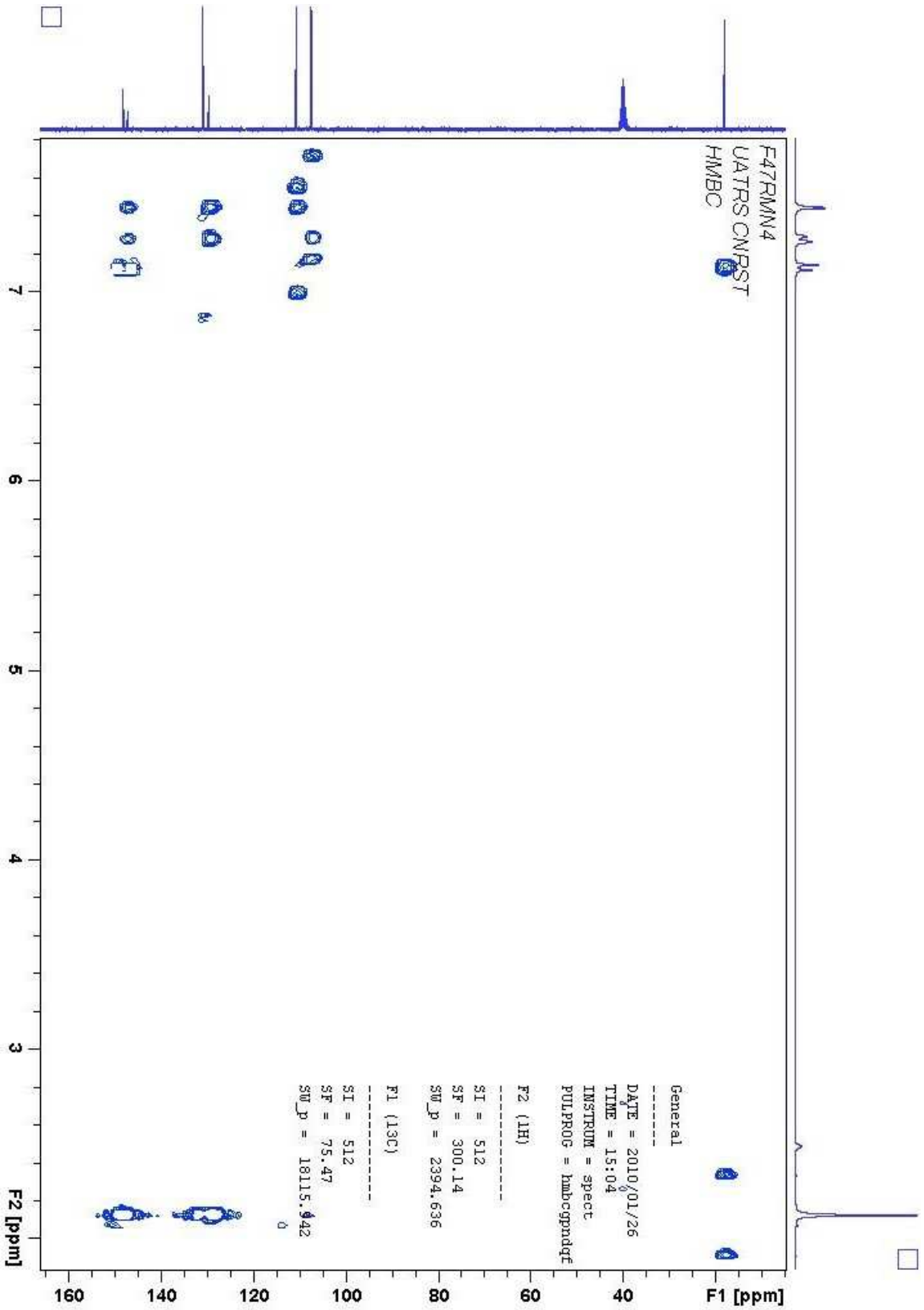
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20100126
Time      15.01
INSTRUM   spect
PROBHD    5 mm QNP 1H/13
PULPROG   zgpg
TD         65536
SOLVENT   DMSO
NS         54
DS         4
SWH        18115.941 Hz
FIDRES     0.276427 Hz
AQ         1.6088936 sec
RG         20642.5
DW         27.600 usec
DE         7.00 usec
TE         300.0 K
D1         1.56000000 sec
d11        0.03000000 sec
DELTA     1.39399998 sec
ID0        1

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       13C
P1         9.00 usec
PL1        -2.00 dB
SFO1       75.4785647 MHz

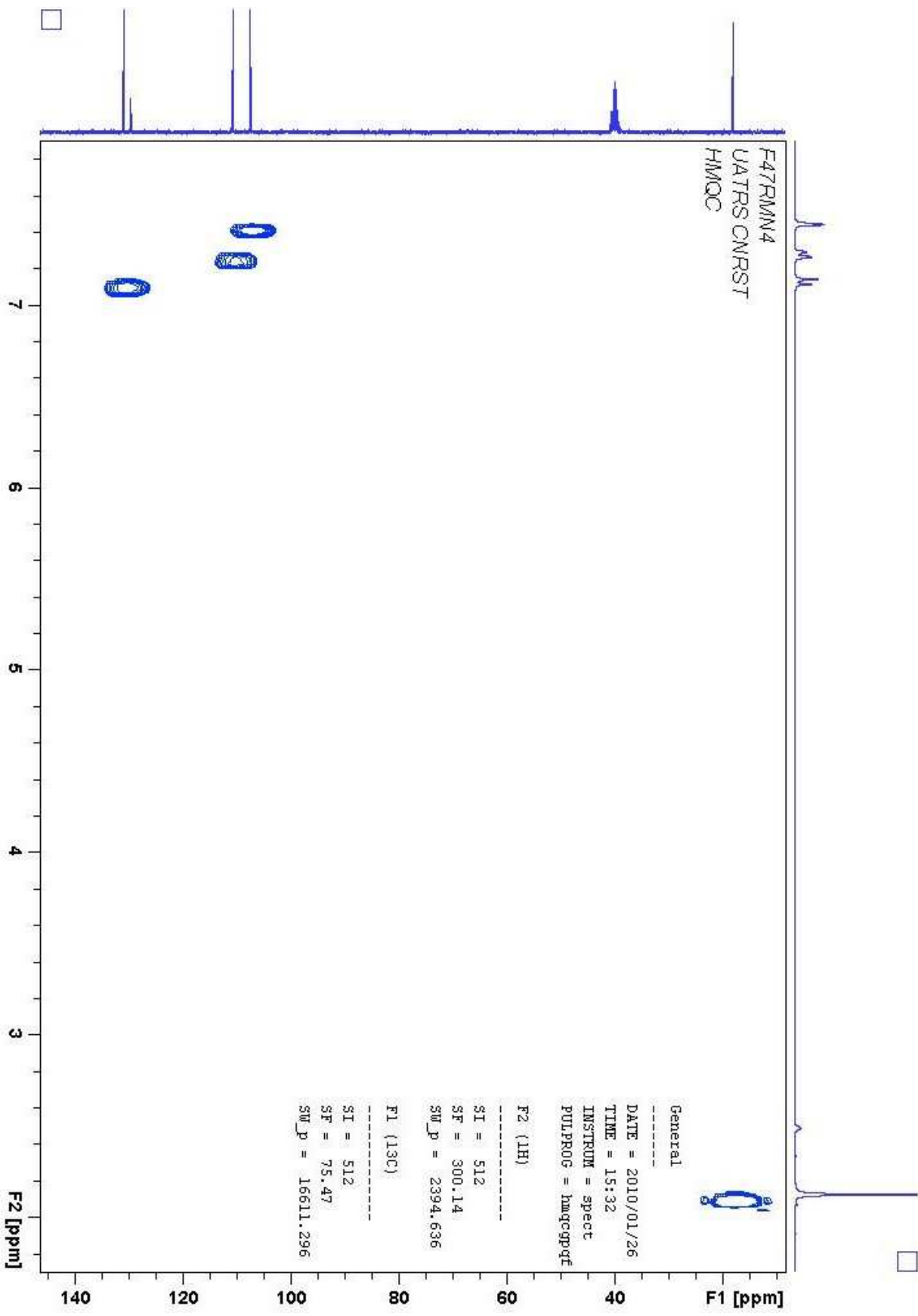
===== CHANNEL f2 =====
CPPPRG2    waltz16
NUC2       1H
PCPD2      80.00 usec
PL2        -1.40 dB
PL12       19.00 dB
PL13       19.00 dB
SFO2       300.1415139 MHz

F2 - Processing parameters
SI         131072
SF         75.4702650 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         1.00 Hz
GB         0
SB         0
FC         1.40
  
```

Spectre de RMN¹³C



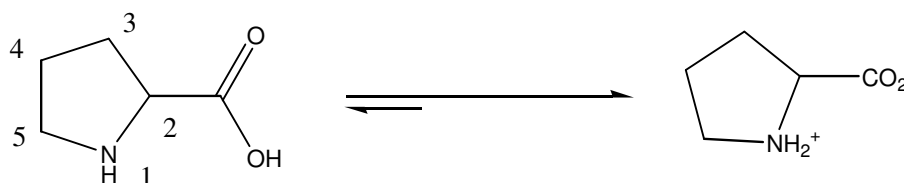
Spectre hmbc



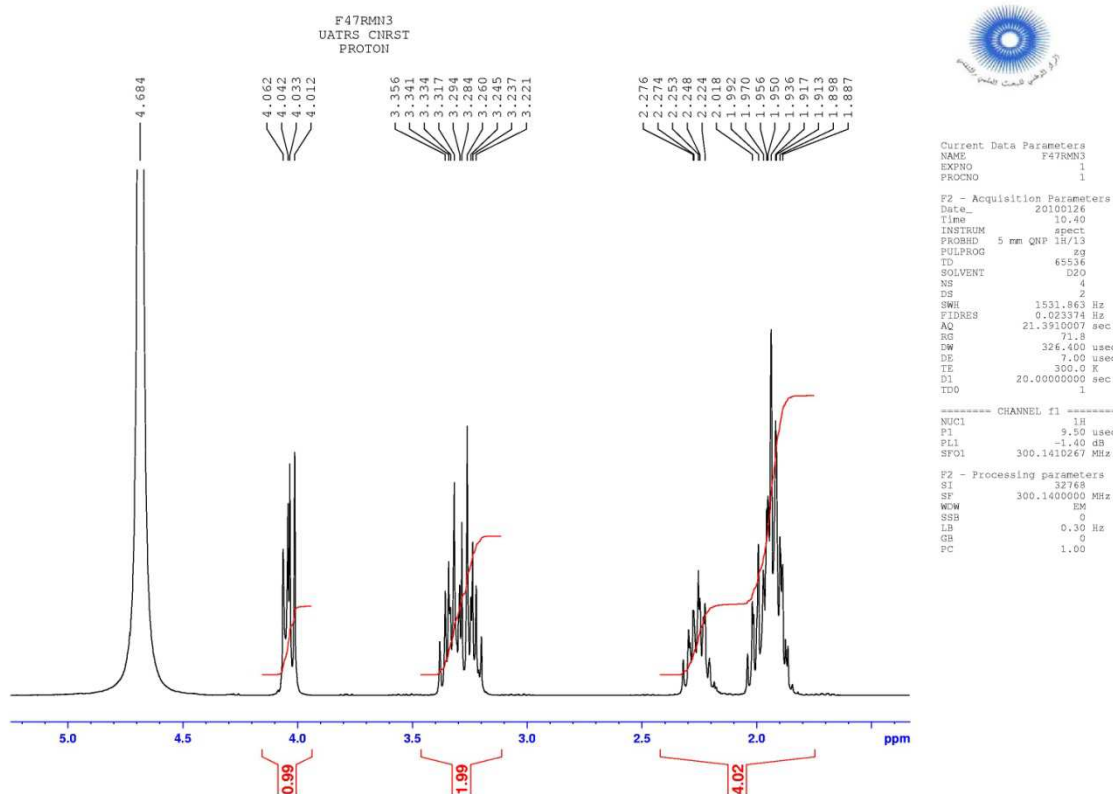
Spectre HMQC

Année universitaire 2015/2016 Master chimie fondamentale et appliquée
Contrôle final de RMN¹H (durée 1 H)

La L-proline est un acide aminé de structure semi-développée:

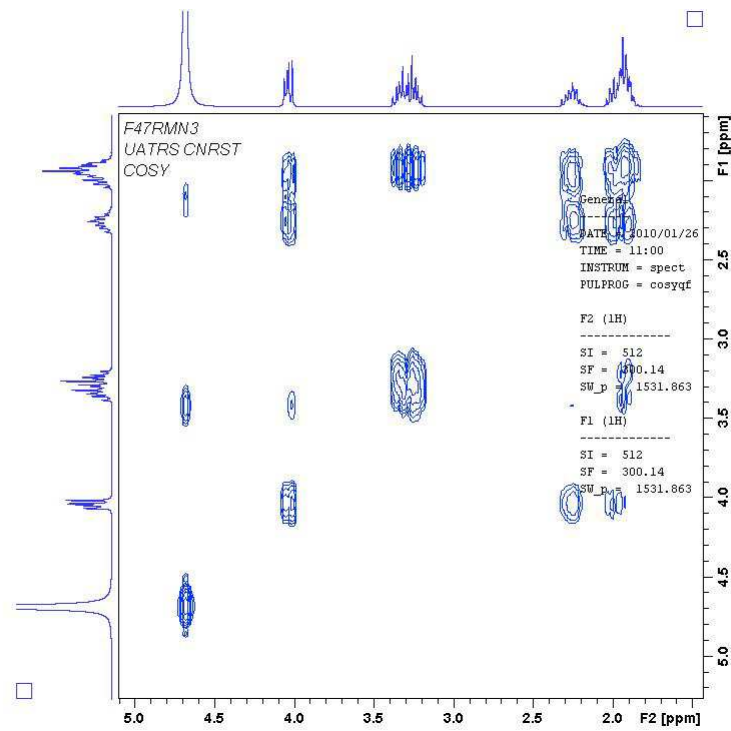


- 1- Quel est le système de spin des protons des positions 2 et 3? Et quelle est la multiplicité du proton en position 2? donner son déplacement. Justifier la réponse.

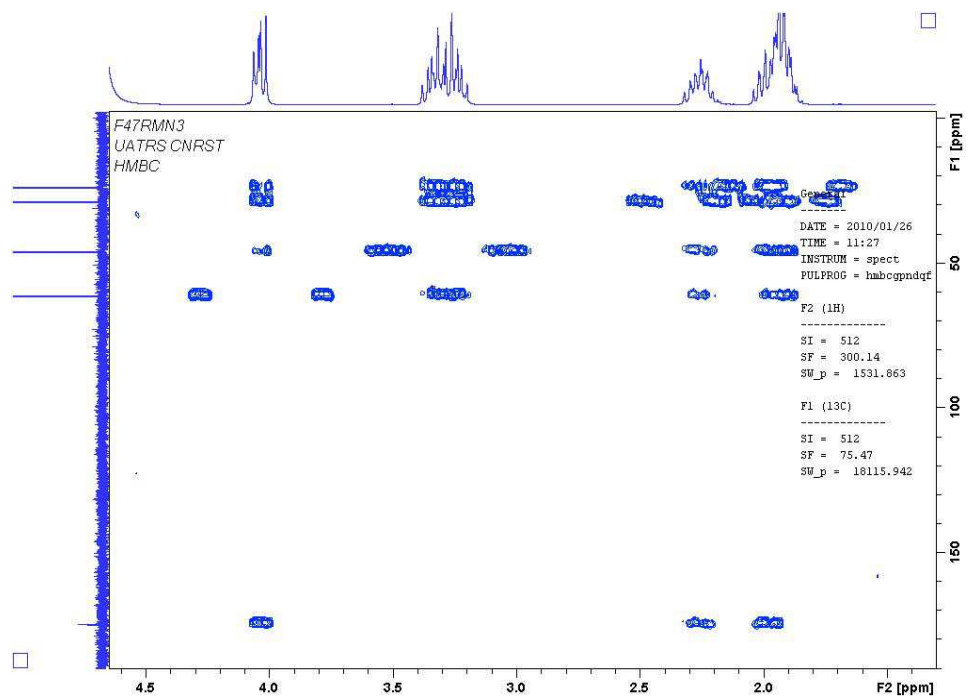


Spectre de RMN¹H à 300 MHZ pris dans le CDCl₃

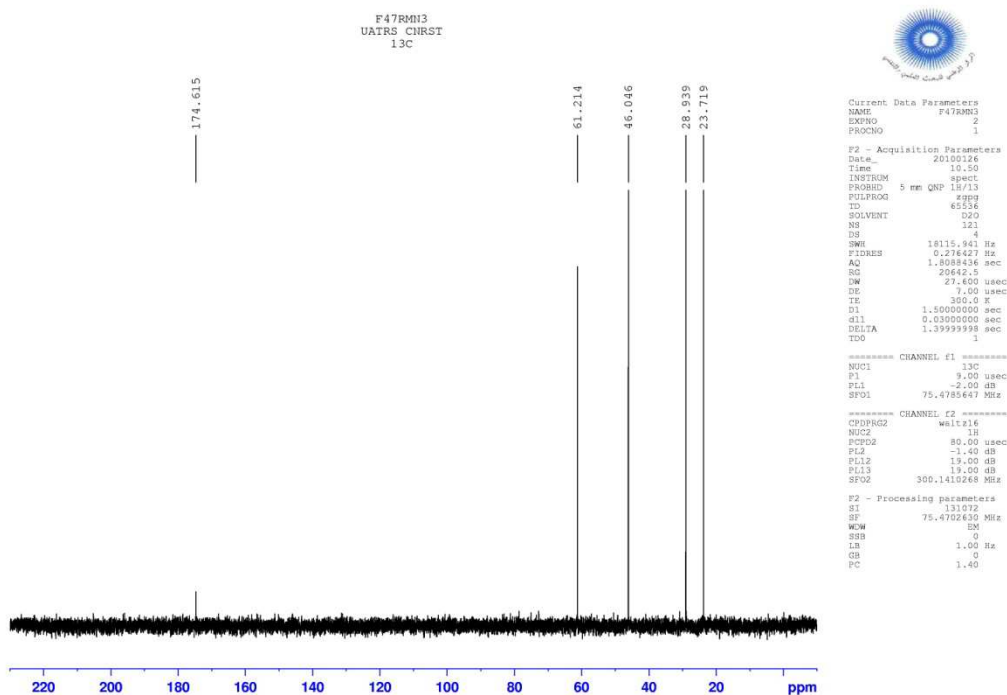
- 2- L'examen du spectre COSY H-H 90, ci-joint, montre que deux noyaux hydrogènes de deux groupes méthylènes ne sont pas équivalents. Donner leur déplacement chimique et expliquer pourquoi.
- 3- A l'aide du spectre hmbc et du spectre RMN¹³C découplé, attribuer les déplacements chimiques des carbones: COOH ; C₂ et C₅.
- 4- Proposer une technique sûre pour attribuer les déplacements chimiques des carbones C₃ et C₄. Expliquer.



Spectre COSY H-H 90



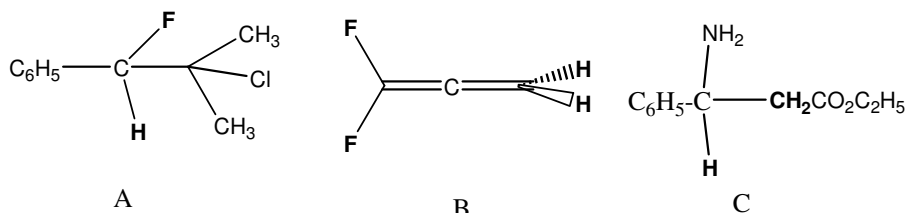
Spectre HMBC



Spectre de RMN¹³C pris dans le CDCl₃

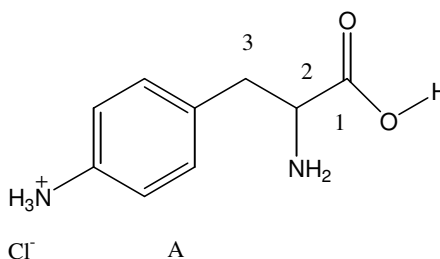
Année universitaire 2016/2017 Master de chimie Fondamentale et appliquée
Examen de rattrapage de RMN durée 2h

I) (3pts) a- Quel est le système de spin des groupements indiqués dans les composés suivants ?



b- Quels est le nombre de pics en RMN¹H dans chaque cas? Justifier vos réponses.

II) (6 pts) On considère le Chlorhydrate du 4-amino-L-phénylalanine A

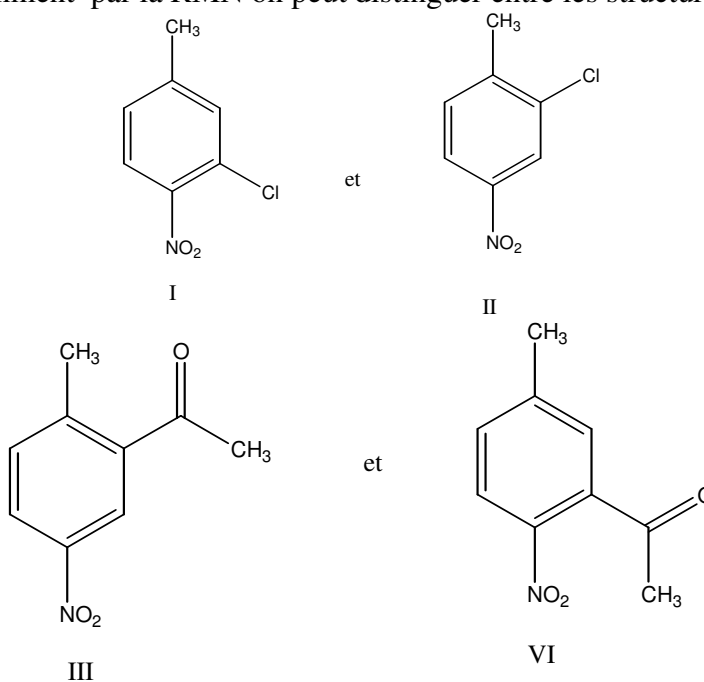


1) Quel est le système de spin des protons aromatiques, et le système de spins des protons aliphatiques en positions 2 et 3 ? Justifier la réponse.

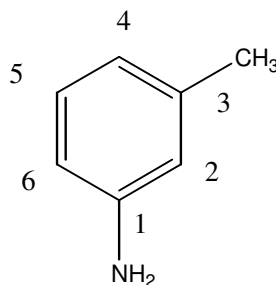
2) Proposer une solution pour le dernier système, sachant que le spectre de la partie aliphatique présente les données suivantes :

<u>Hz</u>	<u>ppm</u>	<u>Intensités</u>			
			1299.80	3.253	254
1609.99	4.029	249	1294.07	3.239	242
1604.25	4.015	307	1281.49	3.207	259
1602.78	4.011	369	1274.29	3.189	249
1596.92	3.996	276	1267.09	3.171	111
1314.33	3.289	105	1259.77	3.153	107
1308.47	3.275	107			

III (3pts) Expliquer comment par la RMN on peut distinguer entre les structures suivantes ?



VI) (3pts) - A partir de la valeur de base du benzène (**128,5 ppm**) et des incréments dus aux groupements NH_2 et CH_3 ; calculer les déplacements chimiques du composé suivant :



Les incréments sont :

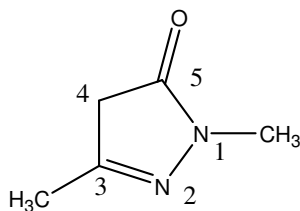
	α	β	γ	p
NH_2	19,2	-12	1,3	-9,6
CH_3	9,3	0,6	0	-3,1

- Le spectre de RMN¹³C découplé, de ce composé pris dans le DMSOd₆ présente les déplacements chimiques suivants :

$\delta(\text{ppm})$: 146.5; 138.96; 129.11 ; 119.28 ; 115.89; 112.23 ; 21.36.

Quels sont les déplacements chimiques que l'on peut attribuer sans commettre d'erreurs. Justifier la réponse.

II) (5pts) Le spectre de RMN¹³C du **1,3-diméthyl-5-pyrazolone** découplé présente les déplacements chimiques suivants :



1,3-diméthyl-5-pyrazolone

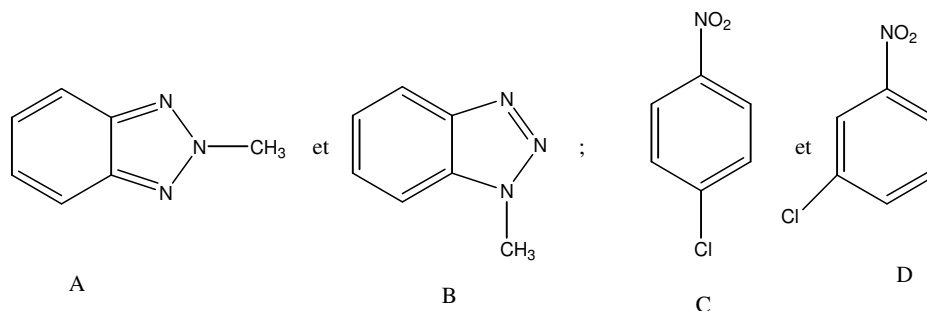
$\delta(\text{ppm})$: 172.30 ; 155.46 ; 41.43 ; 31.04 ; 16.85.

Le spectre de RMN¹³C, selon la technique dept 135°, présente le signal à 41,43 ppm en phase négative.

- 1) Attribuer, en les justifiant, les signaux des différents carbones
- 2) Le déplacement chimique de C₃ serait-il blindé ou déblindé, par addition de quelques gouttes d'acide ? Justifier.
- 3) On substitue un atome d'hydrogène en position 4 par un atome d'iode. Le carbone ainsi substitué serait-il plus ou moins blindé que celui du composé de départ ? Justifier.

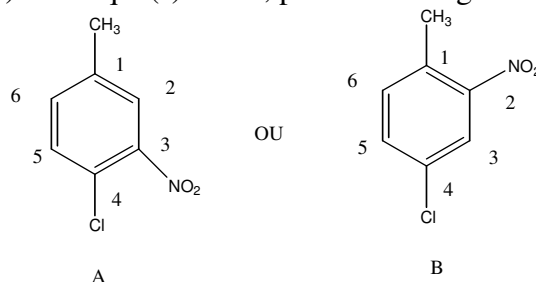
Année universitaire 2015/2016 Master de chimie fondamentale et appliquée
rattrapage de RMN (durée 1H 30 mn)

I a) **3pts** Peut-on par la RMN unidimensionnelle distinguer entre les structures suivantes?

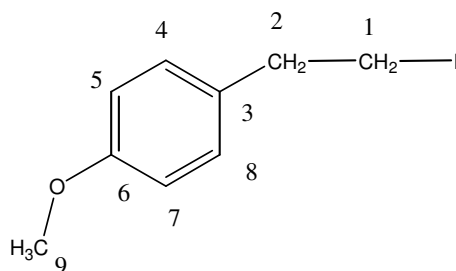


Justifier la réponse.

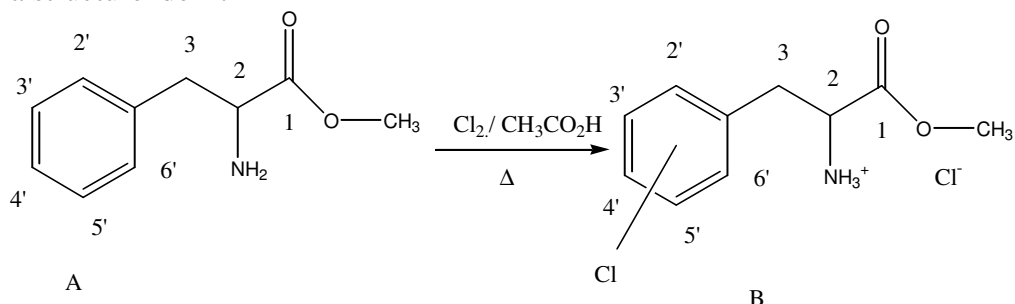
b) **2pts** Expliquer, par quelle(s) technique(s) RMN, peut-on distinguer la structure A de B?



c) **3pts** Classer par ordre de déblindage croissant les déplacements chimiques des carbones de la molécule suivantes :



II- La chloration du methyl-2-amino-3-phenylpropanoate **A** a permis d'isoler un seul composé monochloré sur le noyau aromatique, sous forme de chlorhydrate. Le but de cette étude RMN est d'identifier la structure de **B**.



- 1) **1pt** Quel est le système de spin des protons des positions 2 et 3 et quel est leur nombre de signaux attendu? Justifier la réponse.
- 2) **4 pts** Résoudre ce système (On donnera une seule solution) et donner aussi les déplacements chimiques des autres protons aliphatiques.
- 3) **2pts** Quel est, selon l'aspect des signaux des protons aromatiques, leur système de spin? Proposer alors une structure pour **B**. Justifier la réponse.

III- Pour confirmer ou infirmer cette structure, on examine les données spectrales de RMN¹³C découplé et DEPT135° suivantes :

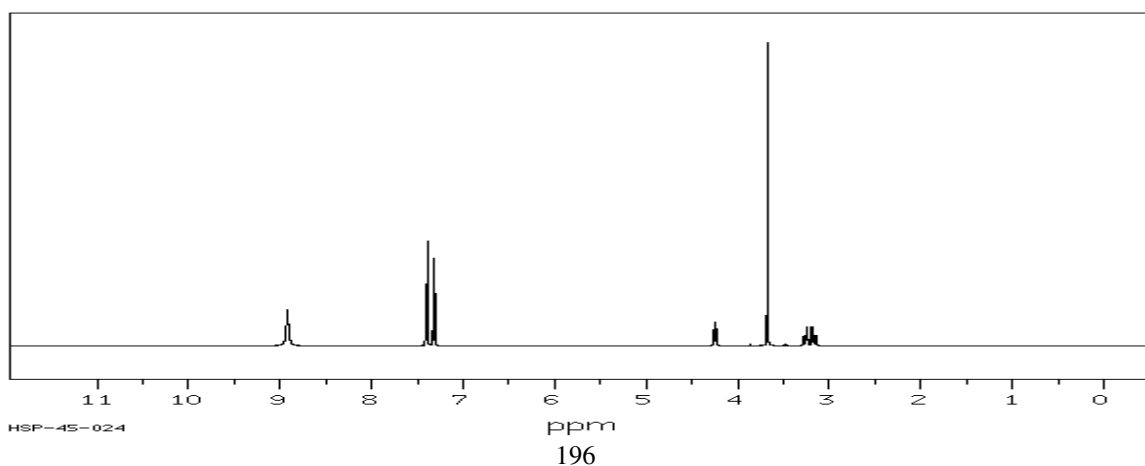
RMN¹³C découplé (DMSOd₆):

δ (ppm): 169.02; 133.90; 131.91; 131.26; 128.38; 53.10; 52.44; 34.91.

RMN¹³C DEPT 135° (DMSOd₆):

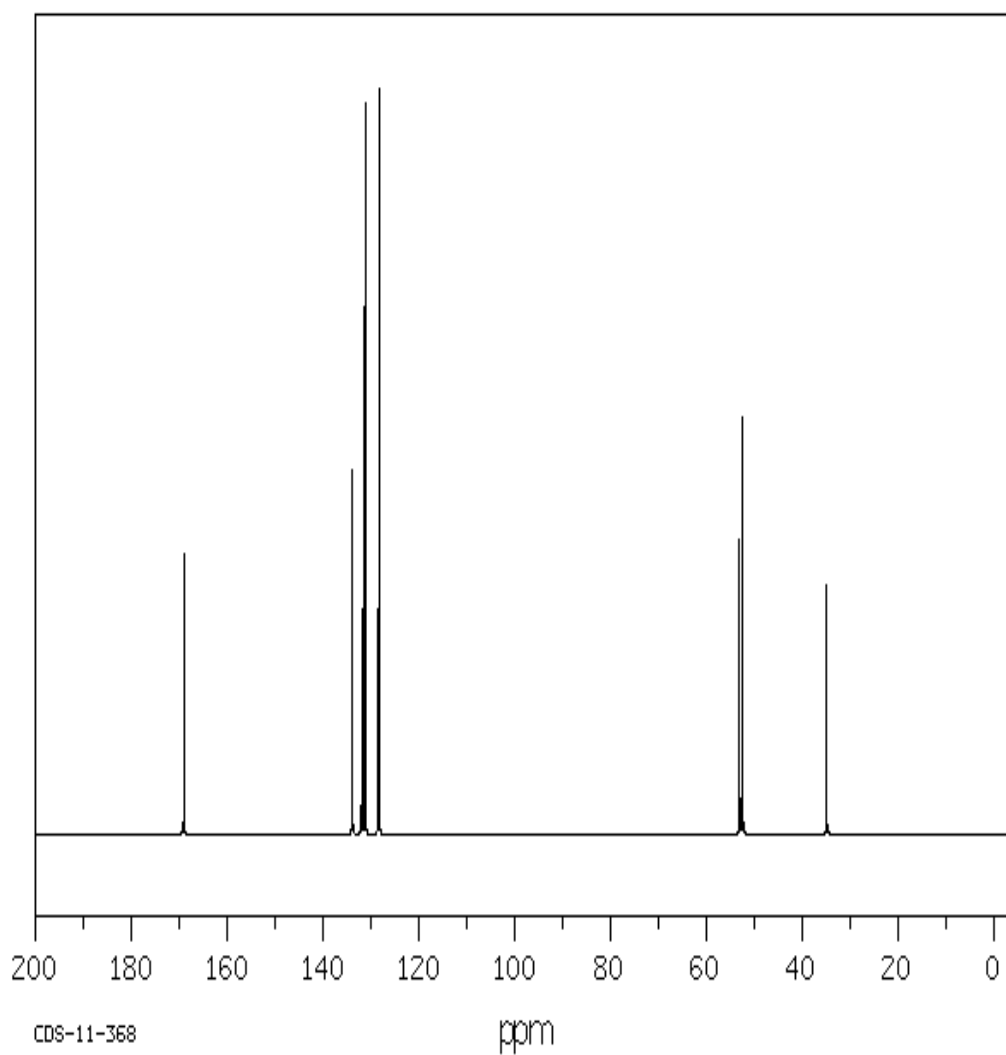
δ (ppm) : 131.26; 128.38; 53.10; 52.44; 34.91.

- 1) **2pts** Sur la base des données spectrales de RMN¹³C confirmer ou infirmer la structure proposée précédemment. Justifier la réponse.
- 2) **3pts** Attribuer les déplacements chimiques des différents carbones compte tenu des effets électroniques ; inductifs et mésomères. Justifier la réponse.



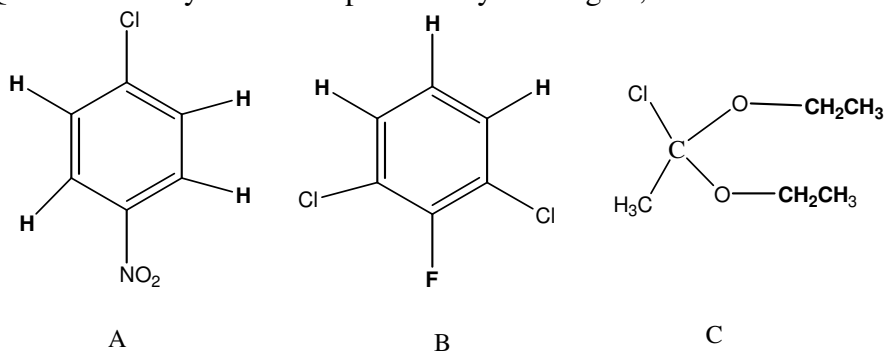
Spectre de RMN¹H de **B** pris dans le DMSOd6 à 400 MHZ

Hz	ppm	Int.			
3564.61	8.920	119	1704.25	4.265	52
2960.51	7.408	205	1698.61	4.251	69
2958.53	7.403	73	1696.93	4.247	78
2953.95	7.392	95	1691.28	4.232	56
2951.97	7.387	347	1468.81	3.676	1000
2949.52	7.381	52	1312.71	3.285	32
2929.99	7.332	49	1307.22	3.271	33
2927.55	7.326	288	1298.68	3.250	63
2925.57	7.321	86	1293.18	3.236	59
2920.99	7.309	69	1274.41	3.189	64
2919.01	7.304	174	1266.94	3.171	63
			1260.38	3.154	36
			1253.05	3.136	33



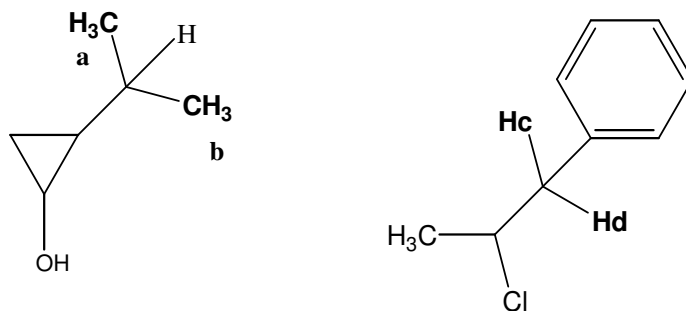
Spectre de RMN¹³C de **B** pris dans le DMSOd6

I (4 pts) a- Quels sont les systèmes de spin des noyaux en gras, dans les molécules suivantes :



Justifier votre réponse.

b- Les groupes indiqués en gras sont-ils magnétiquement équivalents? Quel est le nombre de pics le plus probable pour chacun de ces groupes:



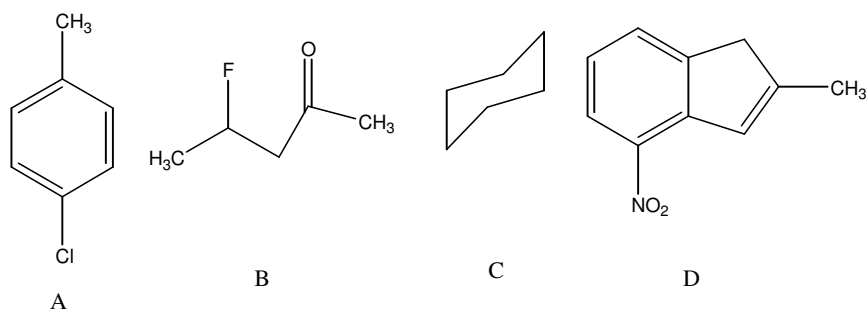
Justifier votre réponse.

II (4 pts) La partie AA' d'un système AA'XX'(AA'BB') aromatique présente les données suivantes:

Hz	ppm	Int.
732.81	8.183	32
730.13	8.153	261
728.38	8.133	101
723.44	8.078	99
721.56	8.057	344
719.19	8.031	60

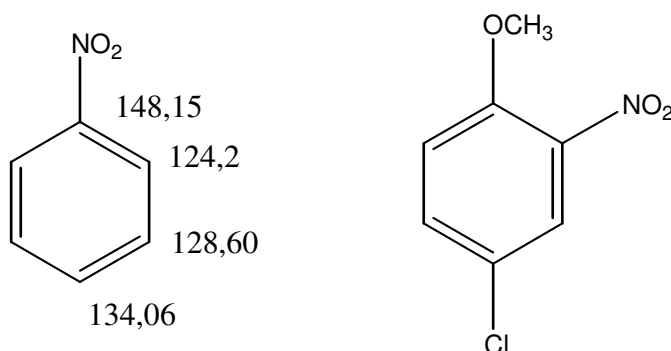
Quels sont les paramètres spectraux de cette partie ?

III (6 pts) a) Quel est le nombre de pics dans les spectres de RMN¹³C découplés et dans les spectres DEPT 135 des composés suivants:



Justifier la réponse.

b) À partir des déplacements chimiques du ^{13}C du nitrobenzène (schéma),



4-Chloro-2-Nitroanisole

prévoir ce que seraient ceux du 4-Chloro-2-Nitroanisole. Les incréments dus aux groupements Chlore et au méthoxyle sont :

Position	α	β	γ	p
Cl	6,4	0,2	1	-2
O-CH ₃	30,2	-14,7	0 ; 9	-8,1

Le spectre de RMN ^{13}C a donné les déplacements suivants :

$\delta(\text{ppm})$: 149.48;133.90;133.05;132.47;132.08;124.69;19.93

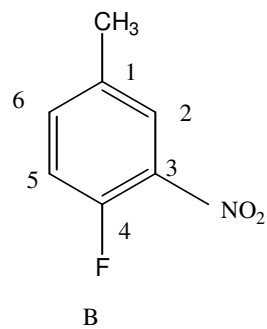
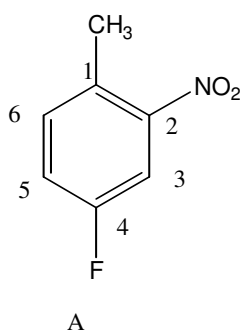
Peut-on les attribuer sans commettre d'erreurs. Si non quelle(s) technique(s) faudrait-il utiliser pour élucider ce problème d'attribution ? Expliquer.

VI) (6 pts) La nitration du 4-fluorotoluène par le mélange sulfonitrique dans l'acide sulfurique concentré ; a permis d'isoler un produit majoritaire pouvant avoir la structure A ou B. On se propose sur la base de son spectre RMN ^{13}C , pris dans le CDCl_3 à 25,6 MHz, d'identifier la structure de ce produit.

1-Sur la base des signaux de son spectre de RMN ^{13}C , quelles sont les différentes constantes hétéronucléaires $^n\text{J}_{\text{C-F}}$. Calculer leurs valeurs.

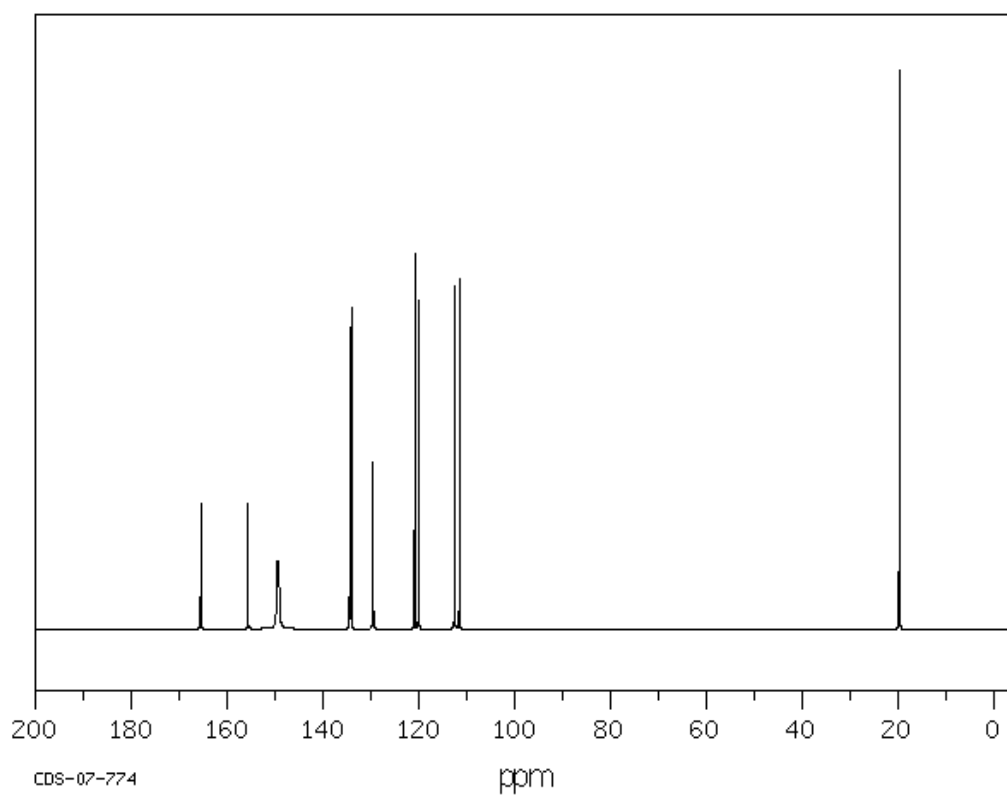
2-Sachant que, la valeur de la constante de couplage diminue lorsque le nombre de liaisons augmente en déduire la structure du produit nitré. Justifier la réponse.

3-Attribuer les déplacements chimiques des carbones qui ne posent pas d'ambiguïtés. Pour les autres proposer d'autres techniques pour attribuer leur déplacement chimique de ^{13}C .



δ (ppm)

165.52; 155.64; 149.54; 149.22; 134.40; 134.10; 129.67; 129.52; 120.86; 120.03; 112.56;
111.52; 19.75.



Produit nitré du 4-Fluoro-toluène

Annexe :

- QUELQUES DÉPLACEMENTS chimiques de proton selon le site web

<http://www.rocler.qc.ca/pdubreui/RMN/tableau/tableau.html>

	15	14	13	12	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
	δ															
TMS	0,00															
-CH ₂ - cyclopropane	0,22															
CH ₃	0,23															
CH ₃ -C (saturé)	1,00 - 0,80															
-CH ₂ - (saturé)	1,35 - 1,20															
-CH- (saturé)	1,65 - 1,40															
CH ₃ -X (X=F, Cl, Br, I, OH, OR, OAr, N)	2,00 - 1,00															
CH ₃ -C=C-	1,90 - 1,60															
CH ₃ -C=O	2,60 - 2,00															
CH ₃ -Ar	2,50 - 2,25															
CH ₃ -S	2,80 - 2,10															
CH ₃ -N	3,00 - 2,10															
H-C≡C- (non conjugué)	2,65 - 2,45															
H-C≡C- (conjugué)	3,10 - 2,80															
CH ₃ O	4,00 - 3,30															
ArNH ₂ , ArNHR, Ar ₂ NH	4,30 - 3,30															
ROH (dans solvant inerte)	5,20 - 3,00															
CH ₂ =C (non conjugué)	5,00 - 4,60															
CH=C (acyclique non conjugué)	5,80 - 5,20															
CH=C (cyclique non conjugué)	5,70 - 5,20															
CH ₂ =C (conjugué)	5,90 - 5,30															
CH=C (acyclique conjugué)	7,20 - 5,50															
CH=C (cyclique conjugué)	6,80 - 5,70															
ArOH (sans liaison H intra)	7,70 - 4,50															
H-N-CO	8,50 - 5,50															
Ar-H	8,20 - 6,65															
RCHO	9,80 - 9,60															
RCHO (a,b insaturé)	9,65 - 9,50															
ArCHO	10,00 - 9,70															
.....	RCOOH (dimère dans un solvant non polaire) 13,20 - 11,00															
.....	ArOH (si liaison H intramoléculaire) 15,50 - 10,50 ..															

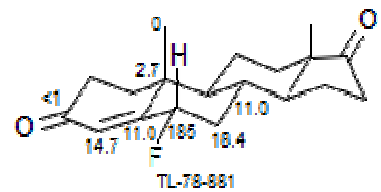
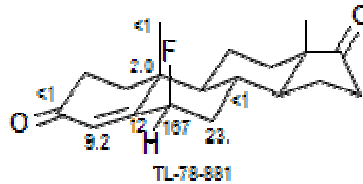
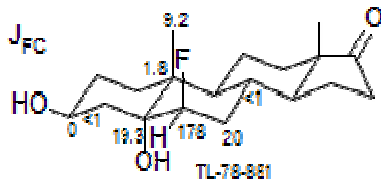
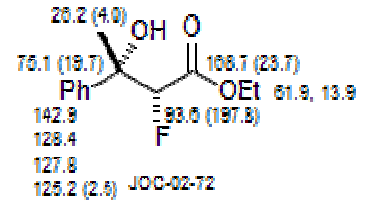
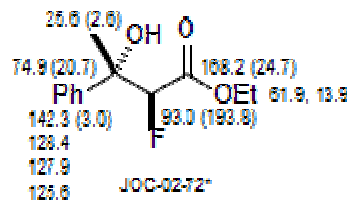
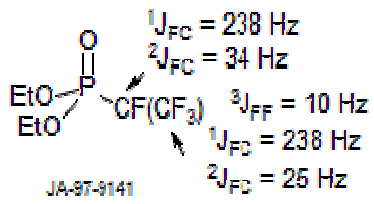
- quelques données de RMN d'après : **Organic Chemistry Info**

www.chem.wisc.edu/areas/organic/index-chem.htm

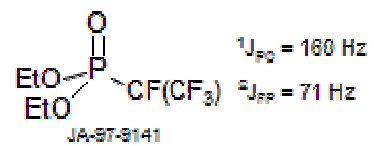
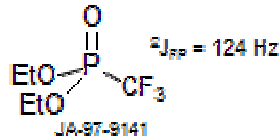
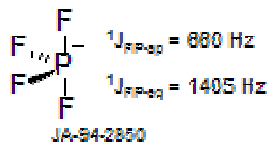
Fluorine-Proton Coupling

Type	Range	Examples
	$^2J_{\text{HF-gem}}$ 40-60 Hz	 $^2J_g = 48.2$ $^3J_v = 3.7, 6.2$ JA-73-182 $^2J_g = 56$ $^3J_e = 13.2$ $^3J_t = 1.3$ JOC-70-678
	$^3J_{\text{HF-ax}}$ $^3J_{\text{HF-ae}}$	 $^3J_{\text{Fax-H}} = 10.6$ JOC-88-4887 $^2J_{\text{HF-gem}} = 84.0$ $^3J_{\text{HF-trans}} = 6.2$ $^2J_{\text{HF-gem}} = 62.2$ $^3J_{\text{HF-ax}} = 19.4$
	$^3J_{\text{HF-ee}}$ $^3J_{\text{HF-ea}}$	 JOC-86-1860 JOC-86-1860
	$^3J_{\text{HF-trans}}$ 10-50 Hz	 $^3J_{\text{HF}} = 20.3$ JA-72-34 $^3J_{\text{HF-o}} = 0.6$ $^3J_{\text{HF-t}} = 34.0$ JA-72-34
	$^3J_{\text{HF-cis}}$ 0-20 Hz	 $^3J_{\text{HF}} = 3.0$ JA-72-34 $^3J_{\text{HF-cis}} = 19.0$ $^3J_{\text{HF-ax}} = 89.7$ $^3J_{\text{HF-eq}} = 14.7$ $^4J_{\text{HF-cis}} = 11.6$ $^4J_{\text{HF-trans}} = -3.3$ $^2J_{\text{HF-gem}} = 60.0$ (all couplings available) JOC-89-2525
	$^2J_{\text{HF-gem}}$ 70-90 Hz	 $^2J_{\text{HF}} = 72.0$ JA-72-34 $^2J_{\text{HF}} = 75.1$
	$^3J_{\text{HF-o}}$ 7-12 Hz $^4J_{\text{HF-m}}$ 3.5-8 Hz $^6J_{\text{HF-p}}$ 0-3	 $^6J_o = 8.9$ $^5J_m = 5.69$ $^5J_p = 0.22$ TL-87-4836 Reich (Morshauer) $^3J_{\text{HF-o}} = 9.5$ $^4J_{\text{HF-m}} = 3.6$ $^6J_{\text{HF-p}} = 6.2$
	J_{ax} -214 (d 69.0, t 18.8)	JOC-70-33
	J_{ax} -236 (d 68.0, t 8.0)	JOC-70-33
	J_{ax} -214 (d 65.0, d 22.5)	JOC-70-33
	J_{ax} -2315 (d 66.5, d 12.0) J_{ax} 7.5	JOC-70-33

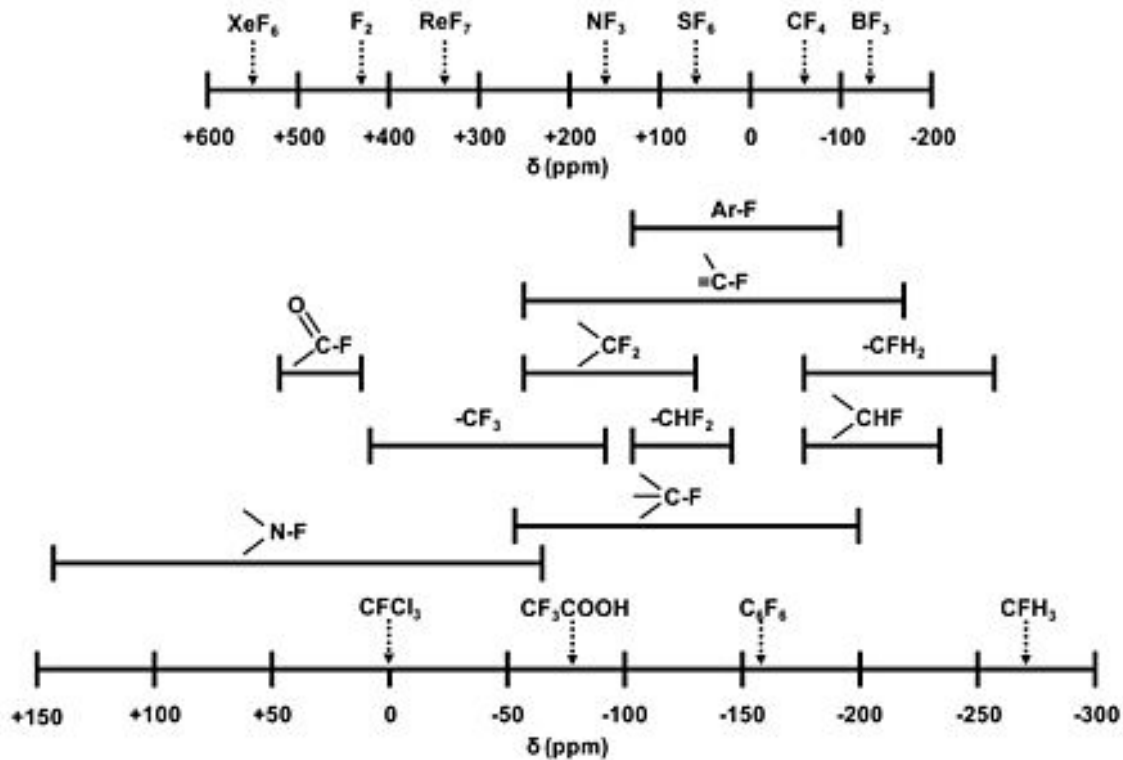
Fluorine-Carbon Coupling



Fluorine-Phosphorus Coupling

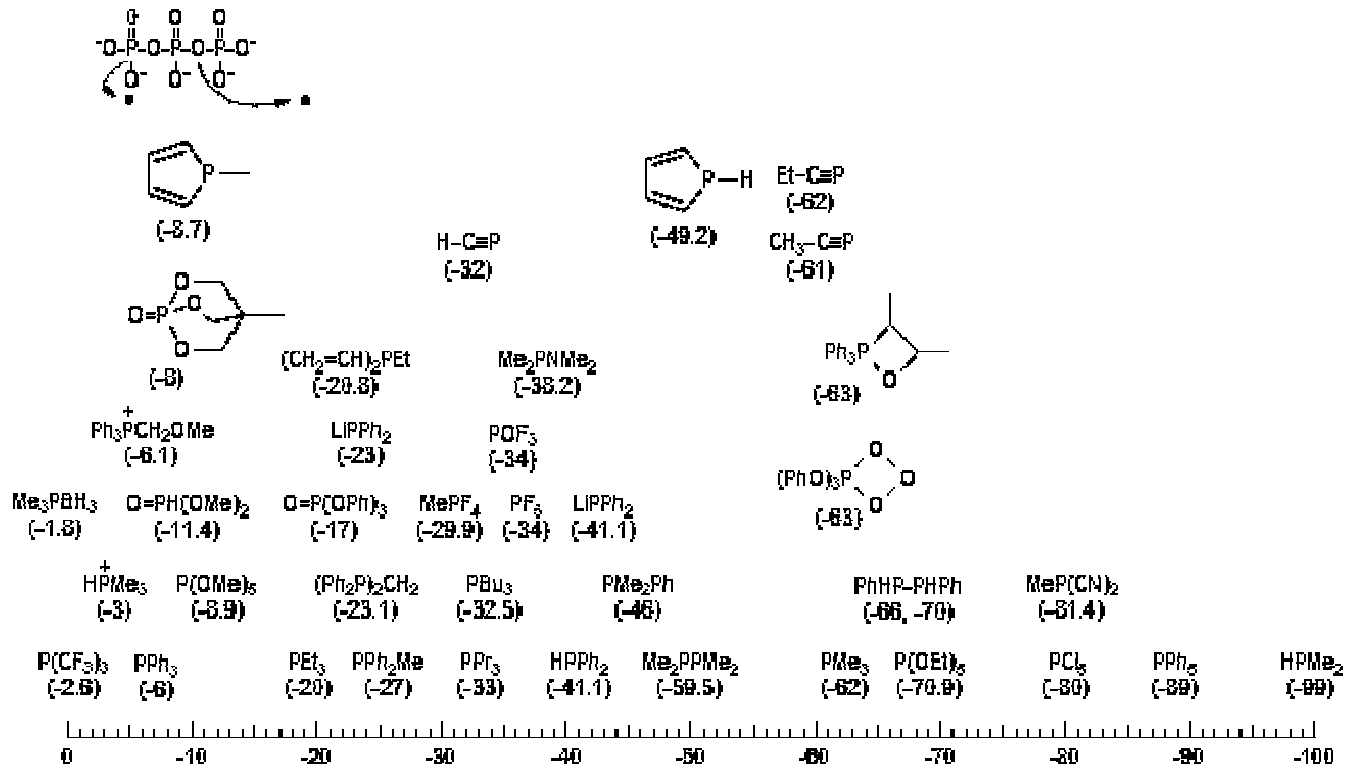
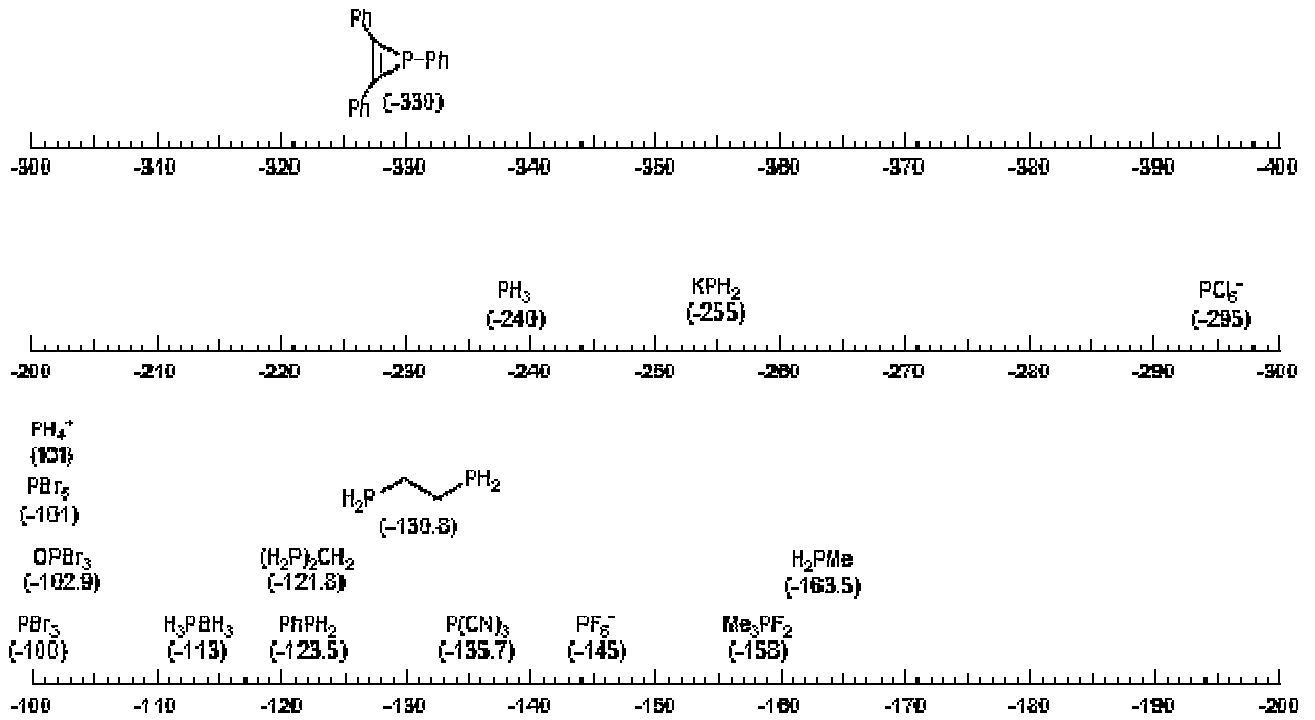


Déplacements chimiques de la RMN¹⁹F

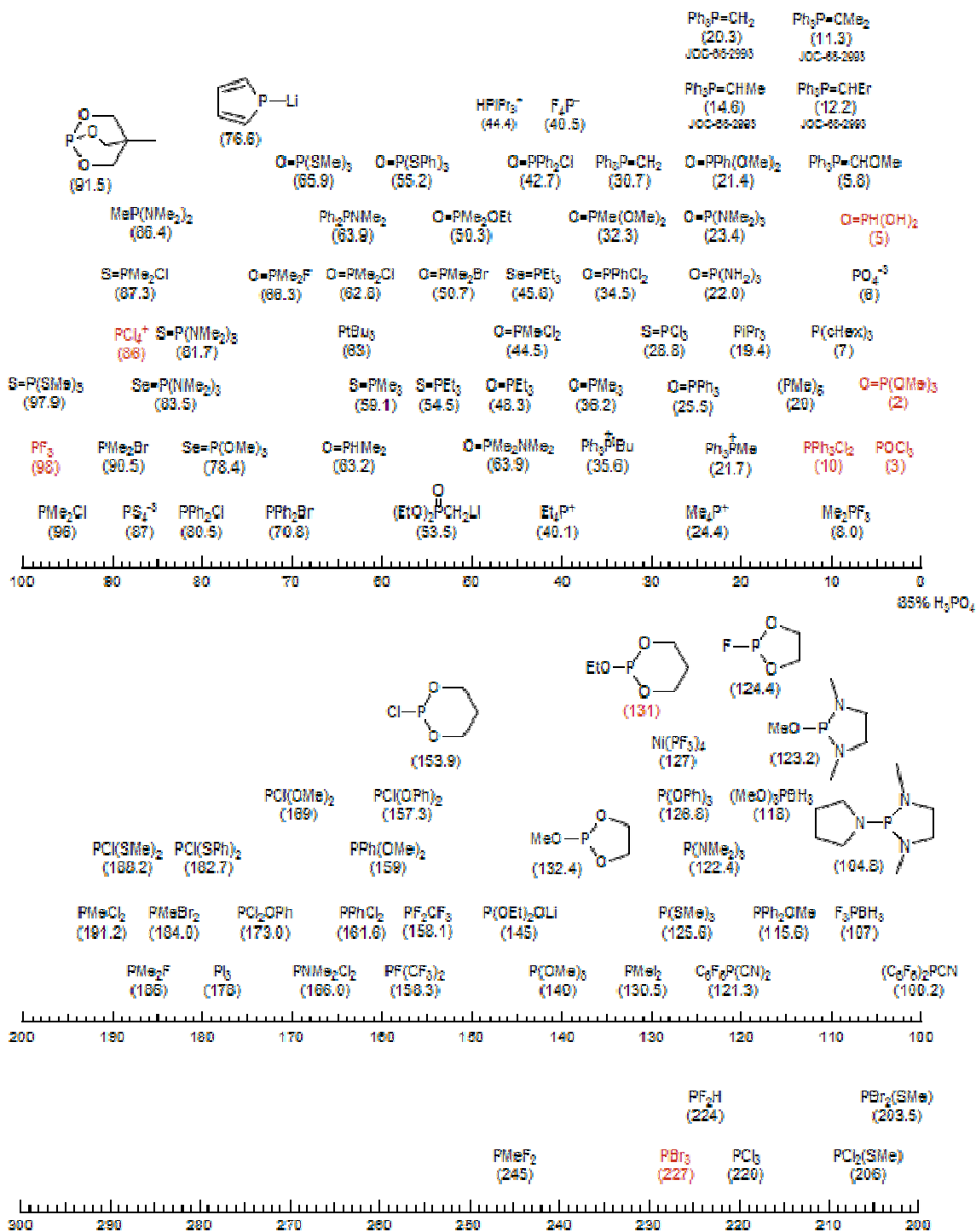


Déplacements chimiques de la rmn³¹P

³¹P Shifts -400 to 0 ppm



³¹P Shifts 0 to 300 ppm



NUCLEAR SPIN, I

H		X	I = 1/2	X	I = 1/2 and I > 1/2											He	
Li	Be	X	I > 1/2					B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg							Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

NMR Solvents

Solvent	Formula	¹ H shifts	¹³ C shifts	mp °C	bp °C
Acetic Acid-d ₄	CD ₃ COOD	2.0, 11.7	20.0, 180.0	16.6	117.9
Acetone-d ₆	CD ₃ COCD ₃	2.09	29.9, 206.7	-94.7	56.1
Acetonitrile-d ₃	CD ₃ CN	1.94	1.4, 118.7	-43.8	81.6
Benzene-d ₆	C ₆ D ₆	7.16	128.4	5.5	80.1
Carbon Disulphide	CS ₂	none	192.8	-11.6	46.3
Carbon Tetrachloride	CCl ₄	none	96.7	-23.0	76.8
Chloroform-d	CDCl ₃	7.24	77.23	-63.5	61.3
Dichloromethane-d ₂	CD ₂ Cl ₂	5.32	54.0	-95.1	40.8
Diethyl Ether (-100 °C)	(CH ₃ CH ₂) ₂ O	?	66.51	-116.3	34.6
Dimethyl Ether (-100 °C)	CH ₃ OCH ₃	3.2	60.08	-138.5	-23
N,N-Dimethyl formamide-d ₇	Me ₂ NCHO	2.95, 2.75, 8.03	29.8, 34.9, 163.2	-61.?	153.?
Dimethyl Sulfoxide-d ₆	CD ₃ SOCD ₃	2.50	39.5	18.6	189.0
1,4-Dioxan	(OCH ₂ CH ₂) ₂	3.53	66.7	11.8	101.4
Ethanol-d ₆	CD ₃ CD ₂ OD	1.11, 3.56, 5.19	17.3, 57.0	-117	78.3
Methanol-d ₄	CD ₃ OD	3.31, 4.78	49.2	-97.8	64.6
Nitrobenzene	C ₆ D ₅ NO ₂	7.5, 7.7, 8.1	123, 129, 135	5.7	210.8
Nitromethane-d ₃	CD ₃ NO ₂	4.3	57.3	-28.6	101.2
Pyridine-d ₅	C ₅ D ₅ N	7.22, 7.58, 8.74	123.9, 135.9, 150.2	-41.6	115.3
1,1,2,2-Tetrachloroethane	CHCl ₂ CHCl ₂	?	75.5	-43.8	146.3
Tetrahydrofuran-d ₈	C ₄ D ₈ O	1.73, 3.58	25.4, 67.6	-108.5	65.4
Tetrahydrofuran -100 °C	C ₄ H ₈ O		?, 67.96		
Toluene-d ₈	C ₆ D ₅ CD ₃	2.09, 6.98, 7.00,	20.4, 125.5, 128.3, 129.4,	-94.9	110.6

Trichlorofluoromethane	CFCl ₃	7.09 none	137.9 117.6	-111	23.7
Trifluoroacetic Acid-d ₄	CF ₃ COOD	11.5	116.6, 164.2	-15.3	72.4
Trifluoroethanol-d ₃	CF ₃ CD ₂ OD	3.88, 5.02	61.5, 126.3	-15.3	72.4
Water	D ₂ O	4.8	none	0.0	100.0
Solvent	Formula	¹H shifts	¹³C shifts	mp °C	bp °C

More detail, actual spectra,

NMR Chemical Shifts of Common Laboratory Solvents as Trace Impurities, Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, *62* 7512 - 7515. DOI

Tables des matières

Les principes de base de la RMN (première partie)	3
Principe d'un spectromètre de RMN	7
Les spectres de résonance magnétiques du proton	9
RELATION ENTRE LES DEPLACEMENTS CHIMIQUES LES CONSTANTES DE COUPLAGE ET LES STRUCTURES	20
Couplage spin- spin et structure	34
Spectre de RMN ¹ H au second ordre	45
Analyse directe du système AB	51
Règles générales pour traiter les systèmes de spins	54
Système ABX	57
Le système AB ₂ (A ₂ B)	63
Systèmes à quatre spins AA'XX' et AA'BB'	64
SPECTRE DE RMN ¹ H ET SYMETRIE MOLECULAIRE	67
Influence de la chiralité sur le spectre de RMN ¹ H	69
L'influence dynamique des molécules sur les spectres de RMN	74
INTERACTION DE PSEUDOCONTACT Réactifs de déplacements chimiques	
Lanthanides shifts reagents (LSR)	81
Annexe I Examens de RMN ¹ H	86
Les principes de base de la RMN (suite)	104
Effets de relaxation	107
Spectroscopie par impulsion	109
Expérience d'écho de spin	110
La résonance magnétique nucléaire du carbone 13	112
Sélection de multiplicité par l'expérience d'écho de spin hétéronucléaire (SEFT, APT)	118
La technique DEPT	120
Déplacements chimiques	122
Corrélation empirique entre déplacements chimiques et structure	126
Constante de couplage et structure	129
Spectroscopie de RMN à deux dimensions RMN-2D	133
La spectroscopie d'écho de spin à deux dimensions : Séparations des paramètres spectraux (J,δ).	135
L'expérience Cosy (corelated spectrscopy) – Corrélation bidimensionnelles du déplacement chimique ¹ H ¹ H	139
Corrélation hétéronucléaire	146
Annexe II Examen de RMN ¹³ C et bidimensionnelle	150
Annexe III Divers	203

#####