CHAPITRE IV

SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON

I - INTRODUCTION

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique fondée sur la mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio ($10^7 - 10^6$ Hz ou $\lambda \approx 10^4$ cm avec des énergies $\approx 5.10^{-2}$ J.mol^{-1}) par un noyau atomique dans un champ magnétique fort. L'interaction se produit avec la composante magnétique plutôt qu'avec la composante électrique de la radiation électromagnétique.

Elle constitue l'une des plus puissantes méthodes de détermination de la structure des espèces aussi bien organiques qu'inorganiques. Elle est également utilisée dans la détermination quantitative des espèces absorbantes.

II - THEORIE

II.1 - Propriétés magnétiques des noyaux

Un noyau peut être considéré comme une particule sphérique chargée tournant autour d'un axe, de moment cinétique $\vec{\mathbf{P}}$. A ce moment cinétique, on associe un moment magnétique $\vec{\mu}$ colinéaire à $\vec{\mathbf{P}}$ et de facteur de proportionnalité γ, appelé **rapport gyromagnétique dépendant du noyau**, tel que $\vec{\mu} = \gamma \vec{\mathbf{P}}$. Les valeurs de $\vec{\mathbf{P}}$ et de $\vec{\mu}$ sont quantifiées. On écrit alors :

$\vec{\mathbf{P}} = \hbar \vec{\mathbf{I}}$, $\hbar = \dfrac{h}{2\pi}$ D'où $\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{\mathbf{I}}$, $\vec{\mathbf{I}}$: **vecteur spin nucléaire**.

Le nombre quantique de spin nucléaire I peut avoir une valeur égale à 0, 1/2, 1, 3/2… Il est déterminé par la constitution du noyau : soient Z le numéro atomique (le nombre de protons ou d'électrons), N le nombre de neutrons et A = Z + N le nombre de masse. Le tableau suivant donne les nombres quantiques de spin pour plusieurs noyaux.

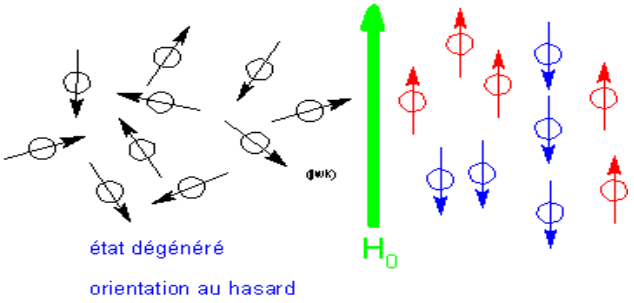
Détermination du nombre quantique de spin I selon la constitution du noyau

A impair	I est un demi entier	I=1/2 ^{1}H, ^{19}F, ^{13}C, ^{31}P I=3/2 ^{11}B, ^{23}Na I=5/2 ^{17}O, ^{27}AI
A pair et Z impair	I est un entier	I=1 ^{2}H, ^{14}N I=3 ^{10}B
A pair et Z pair	I est nul	I=0 ^{12}C, ^{16}O

Un noyau peut être étudié par RMN si le ***spin nucléaire*** **I** ***est non nul.***

II. 2 - Interaction spin nucléaire - champ magnétique

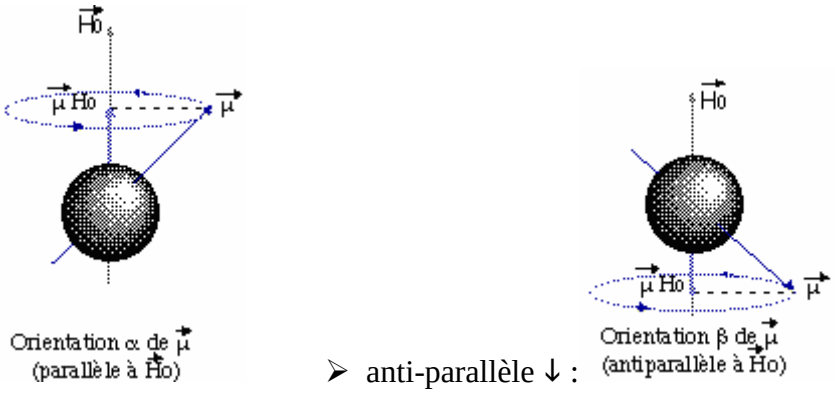
En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard. Par contre, plongés dans un champ magnétique $\vec{H}_0$, ces moments vont s'aligner selon la direction du champ imposé.



Orientation des spins nucléaires

Le moment magnétique pourra prendre (2I+1) orientations possibles ce qui correspond à (2I+1) niveaux énergétiques. Ces états correspondent aux différentes valeurs du nombre quantique magnétique m_I : m_I = I, I–1, I–2,… –I.

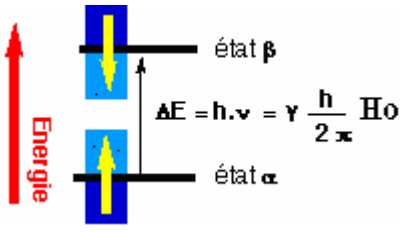
Donc pour le proton, on aura : $m_I = I = 1/2$ et $m_I = I - 1 = -1/2 = -I$. Le moment de spin est donc susceptible de prendre deux orientations par rapport au champ magnétique externe :



➢ parallèle ↑ : ➢ anti-parallèle ↓ :

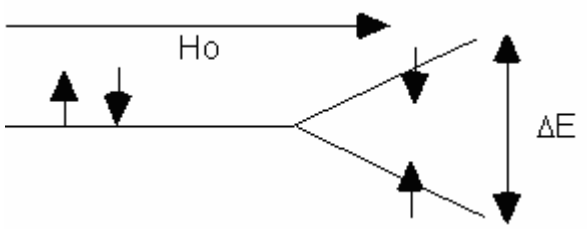
Orientations du moment magnétique par rapport à H_0

Ces deux états notés α et β correspondent à deux valeurs d'énergie $E = -\mu.H_0$ avec $\mu = \gamma \hbar \mathbf{I}$ pour I parallèle et $\mu = -\gamma \hbar \mathbf{I}$ pour I anti-parallèle au champ.



Etats énergétiques possibles pour H

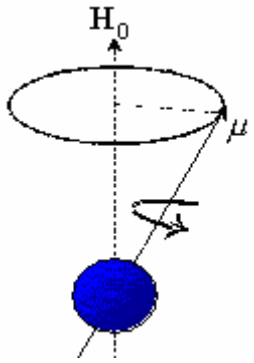
Evidemment, la différence d'énergie ΔE entre les deux états dépendra directement de la force du champ magnétique H_0 selon:



Proportionnalité de ΔE avec H_0

II.3 - Condition de résonance

Nous étudierons uniquement le cas de la RMN du proton appelée RMN^{1}H (I = ½). Le proton en rotation possède un mouvement de précession autour de l'axe du champ magnétique externe H_0.



Mouvement de précession d'un noyau dans un champ magnétique H_0

Ce mouvement de précession a lieu avec une vitesse angulaire ω_0 proportionnelle au champ imposé : $\omega_0 = \gamma.H_0$ où γ est le rapport gyromagnétique. D'autre part, $\omega_0 = 2\pi\nu_0$

$$\Rightarrow \qquad \nu_0 = \frac{\omega_0}{2\pi} = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

La fréquence de ce mouvement de précession est appelée fréquence de Larmor. Cette relation est la relation fondamentale de la RMN. En effet, il sera possible d'effectuer une transition entre les deux niveaux en fournissant au noyau l'énergie électromagnétique $h\nu_0 = \gamma.\frac{h}{2\pi}.H_0$ correspondant à la fréquence de Larmor. L'énergie nécessaire pour passer d'un niveau à l'autre est fournie par un champ $\vec{H}_1$ disposé perpendiculairement à $\vec{H}_0$. Elle se situe dans le domaine des ondes radio. Lorsque la transition a lieu, on dit qu'il y a **résonance** du noyau.

Après avoir absorbé l'énergie, les noyaux atomiques réémettront une radiation radiofréquence et retourneront à leur état initial de moindre niveau d'énergie. On dit qu'il y a relaxation de spin.

III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 - Appareillage

Il existe deux types de spectromètres RMN, le spectromètre à balayage ou à onde continue et le spectromètre impulsionnel ou à transformée de Fourier (FT-NMR).

III.1.1 - Appareil RMN à onde continue

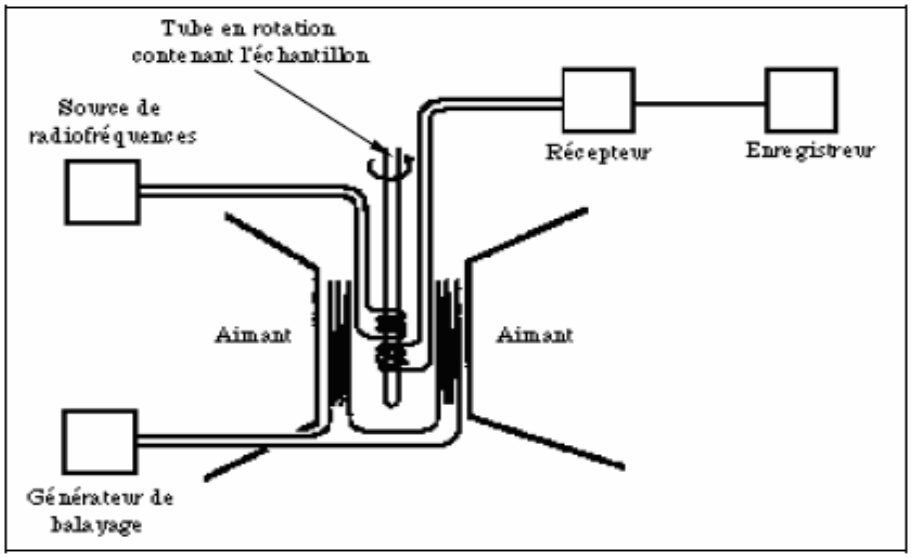
La RMN a lieu si l'échantillon subit l'action de deux champs magnétiques :

- un champ magnétique constant H_0
- un champ magnétique variable H_1

Le champ H_0 est fourni par un aimant et a pour rôle de séparer les états d'énergie du spin nucléaire. On adjoint généralement des bobines de compensations qui permettent d'homogénéiser le champ $\mathbf{H_0}$ au niveau de l'échantillon. L'échantillon à analyser est placé au centre de l'aimant (là où l'homogénéité du champ $\mathbf{H_0}$ est la meilleure), dans une sonde qui contient une bobine émettrice et un bobine réceptrice (la même bobine fait les deux actuellement).

Un émetteur de radiofréquence fournit le champ oscillant $\mathbf{H_1}$ à la fréquence de **Larmor** pour le noyau considéré. On fait varier la fréquence jusqu'à la résonance. Cette radiofréquence est envoyée sur la bobine émettrice de la sonde. On mesure au moment de la résonance une augmentation de courant qui traduit l'énergie absorbée $\mathbf{\Delta E}$ par l'intermédiaire de la bobine réceptrice et du récepteur. Le signal est alors amplifié par un Amplificateur.

Le signal ainsi obtenu peut être enregistré et l'on observe alors la raie de résonance correspondant à la transition RMN. Actuellement, tous les enregistrements sont faits par informatique.



Remarque : L'inconvénient principal de la technique à onde continue est qu'il faut beaucoup de temps pour enregistrer un spectre.

III.1.2 - Appareil RMN par transformée de Fourier

Les spectromètres RMN par transformée de Fourier utilisent une pulsation de radiation de radiofréquence pour provoquer le retournement des spins des noyaux atomiques dans le niveau d'énergie supérieur. Les noyaux atomiques dans tous les environnements locaux sont stimulés simultanément. Pendant la pulsation, un signal de RF est émis lorsque les noyaux atomiques retournent à leur état d'origine.

Ce signal peut être détecté avec une bobine de récepteur radio qui est perpendiculaire au champ magnétique statique H_0. Le signal réceptionné est en fait l'évolution de l'aimantation en fonction du temps. Il est numérisé et enregistré dans un ordinateur pour traitement de données. Le résultat est ensuite converti en un signal de domaine de fréquence par une transformée de Fourier. Cela nécessite alors un calculateur très puissant pour effectuer dans un temps très court la transformation de Fourier pour obtenir les signaux fréquentiels.

Le spectre résultant est similaire au spectre produit par une expérience de balayage d'onde continue.

III.2 - Echantillonnage

III.2.1 - Echantillons

Pour l'étude des spectres RMN en solution, l'échantillon est dissous dans un solvant.

La quantité de produit nécessaire pour la RMN du proton est de 10 à 50 mg. L'échantillon est placé dans une tube en verre (appelé aussi probe) qui est mis en rotation au centre d'une bobine magnétique afin d'homogénéiser le champ dans l'échantillon.

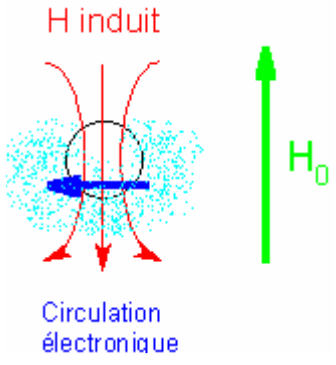
III.2.2 - Solvants

Le solvant choisi pour l'étude des spectres doit être dépourvu d'atomes d'hydrogène. En effet, les protons du solvant ne doivent pas masquer les protons de l'échantillon examiné. Le solvant le plus courant est le chloroforme deutérié ($CDCl_3$), suffisamment polaire pour dissoudre la plupart des composés. On utilise également le tétrachlorure de carbone CCl_4, l'acétone-d_6, le méthanol-d_4, la pyridine-d_5 ou l'eau lourde (D_2O)...

IV - DEPLACEMENT CHIMIQUE

IV.1 - Champ induit et constante d'écran

En fait, lorsqu'on soumet une molécule à un champ magnétique externe H_0, ce champ agit non seulement sur les spins nucléaires, mais en même temps il induit, dans un plan perpendiculaire à sa direction, une circulation des électrons autour du proton. D'où l'existence d'un champ magnétique induit h_i.



La fréquence de résonance d'un noyau est affectée par la présence des électrons environnants. En effet, d'après la théorie, un noyau soumis au champ magnétique $\vec{H}_0$ résonne à la fréquence ν_o. Le noyau d'un atome est protégé par son nuage électronique qui, en présence de $\vec{H}_0$, crée un champ $\vec{h}_i$, opposé et proportionnel à $\vec{H}_0$ tel que :

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

On appelle σ_i **constante d'écran**. Sa valeur dépend de la densité électronique autour du noyau "i". Le noyau "i" est alors soumis au champ local $\vec{H}_i$: $H_i = H_0(1 - \sigma_i)$. Pour chaque valeur de σ_i, on aura une fréquence de résonance ν_i telle que : $\nu_i = \gamma \frac{H_e}{2\pi}$. La relation de Larmor devient alors : $\nu_i = \gamma \frac{H_0}{2\pi}(1 - \sigma_i)$

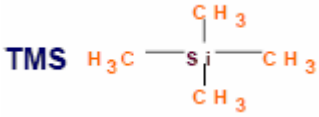
D'après cette formule, on remarque que plus la constante d'écran est grande plus le champ magnétique nécessaire à la résonance doit être élevé.

Si les protons ont le même environnement chimique, ils résonnent pour le même champ : ils sont dits **magnétiquement équivalents**. Les noyaux ayant des environnements différents, dits **magnétiquement différents** résonneront à des fréquences différentes.

Cette propriété est d'un intérêt fondamental pour le chimiste car elle permet en général de voir toutes les espèces de noyaux magnétiquement différents.

IV.2 - Mesure du déplacement chimique

La position des différentes raies est déterminée à partir de la valeur de la constante d'écran σ_i par rapport à une **référence**. Dans le cas du proton, on utilise le tétraméthylsilane $Si(CH_3)_4$:



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

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

Comme $H_{ref} = H_0 - \sigma_{ref} H_0$ ⇨ $\sigma_{ref} = \frac{H_0 - H_{ref}}{H_0}$;

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

D'où : $\delta_i = \frac{H_i - H_{ref}}{H_0}$ ou $\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0}$

δ_i est de l'ordre du millionième. Par commodité, on l'exprime en partie par million (**ppm**).

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

Le déplacement chimique du TMS pris comme référence est égal à zéro.

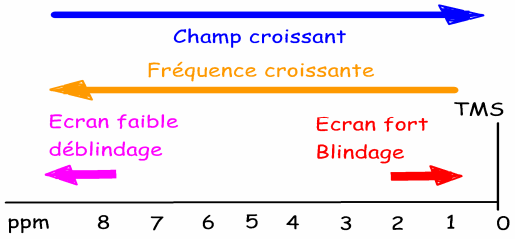
δ possède un caractère intrinsèque caractéristique de l'environnement du proton. On pourra ainsi identifier des groupes de protons à partir de la valeur de δ.

V - FACTEURS INFLUENCANT LE DEPLACEMENT CHIMIQUE

V.1 - Terminologie

Si un signal sort à un champ voisin de celui du TMS, on dira qu'il sort **à champ fort**. Comme ceci est la conséquence d'un **fort effet d'écran**, on dit qu'il y a **blindage**... ou que le signal est blindé !

Inversement, si un signal sort à un déplacement chimique élevé, cela résulte d'un **faible effet d'écran**. On dit que le signal sort **à champ faible**. On dit qu'il y a **déblindage** ou que le signal est déblindé.



De plus,

- si dans une molécule plusieurs noyaux ont le même environnement électronique, ils auront la même constante d'écran σ donc même fréquence de résonance. Ces noyaux sont dits **isochrones**.
- si dans une molécule des noyaux ont des environnements différents, ils auront des constantes d'écran σ différentes et résonneront à des fréquences différentes. De tels noyaux ont dits **anisochrones**.

Il y a autant de fréquences de résonance que de types de noyaux isochrones.

Exemple **:** La molécule CH_3CO_2H donnera deux fréquences de résonance : une pour les 3 H du CH_3 et une pour H de CO_2H.

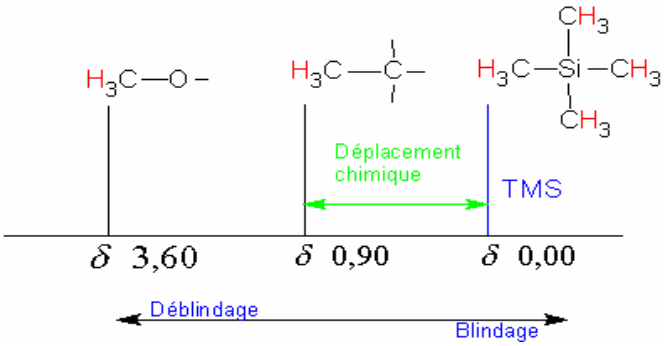
V.2 - Facteurs affectant le déplacement chimique

Le déplacement chimique dépend de l'environnement électronique du noyau de l'hydrogène, c.à.d. de l'électronégativité, de l'hybridation, des effets électroniques des atomes portant l'hydrogène et de la nature des groupes fonctionnels voisins.

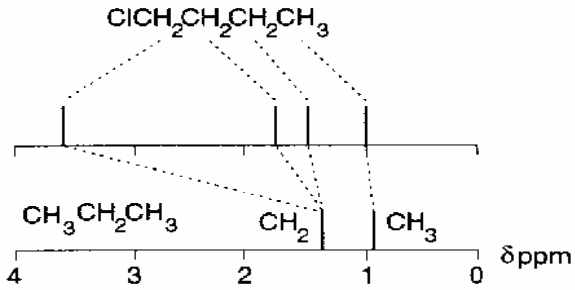
V.2.1 - Effets inductifs

Les éléments électronégatifs directement attachés à un carbone porteurs d'hydrogène entraînent un déplacement de la densité électronique loin des protons. Plus l'électronégativité augmente, plus ces protons seront déblindés.

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



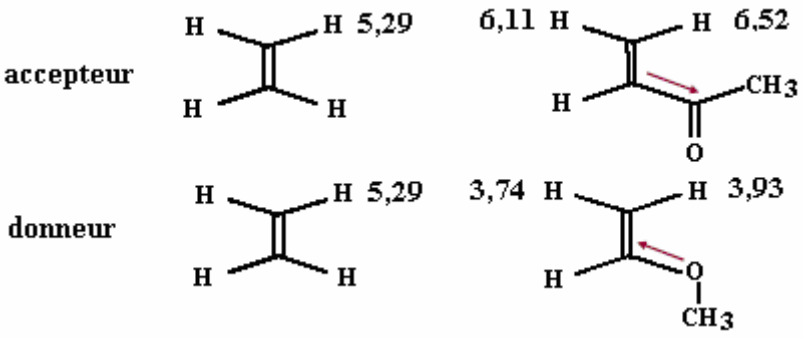
L'effet inductif ne se limite pas à l'atome directement lié à H, il est propagé par les liaisons et son effet est plus faible à mesure que le nombre de liaisons interposées augmente.



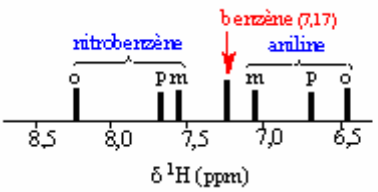
Remarque : On observe des effets similaires par allongement de la chaîne carbonée.

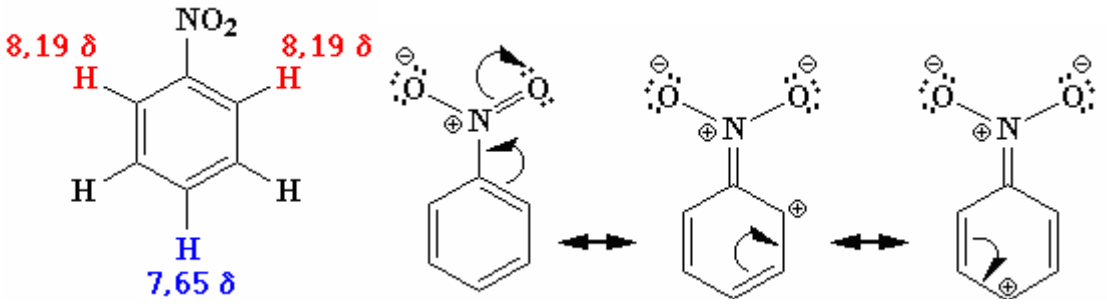
V.2.2 - Effets mésomères

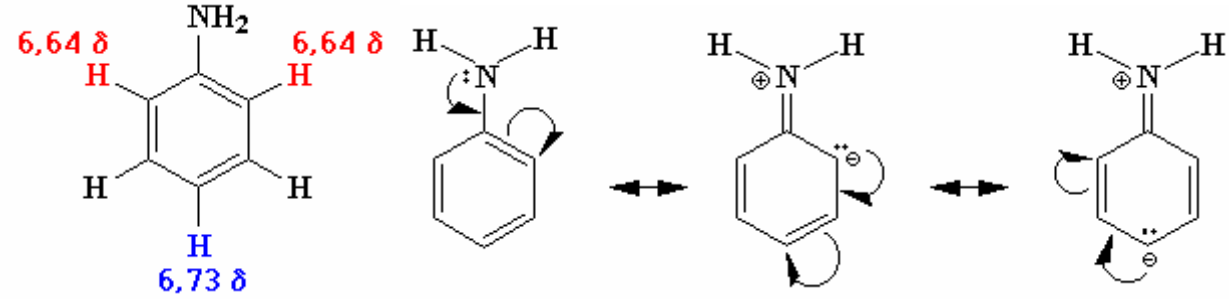
L'effet d'un groupe mésomère accepteur est de réduire la densité électronique du proton résonant; δ augmente. C'est l'inverse pour un groupe donneur.



Pour les dérivés monosubstitués du benzène, un groupement électroattracteur induit un déblindage des protons du cycle aromatique. Inversement, un groupement électrodonneur induit un blindage des protons en position ortho et para. Les protons en position ortho sont les plus affectés ; les protons en méta sont les moins affectés :

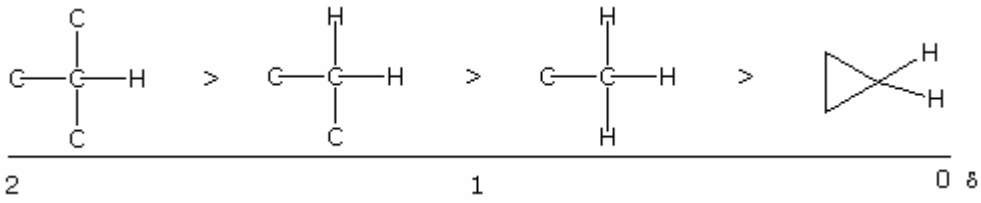






V.2.3 - Effet d'hybridation - Anisotropie magnétique des liaisons

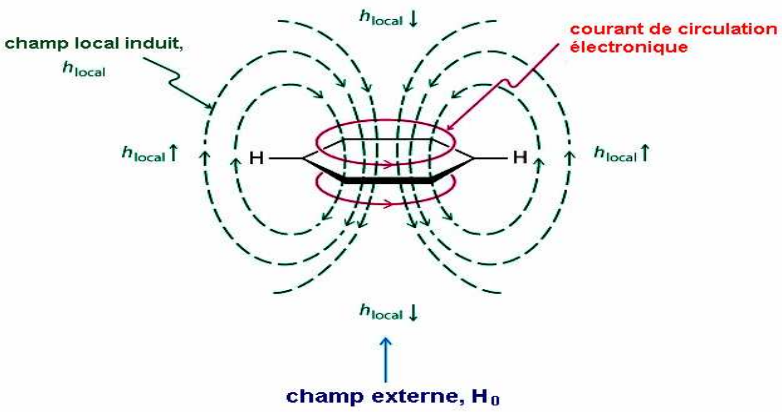
Sans tenir compte des effets inductifs et mésomères, les protons attachés à des carbones sp^3 résonnent à 0 - 2 ppm.



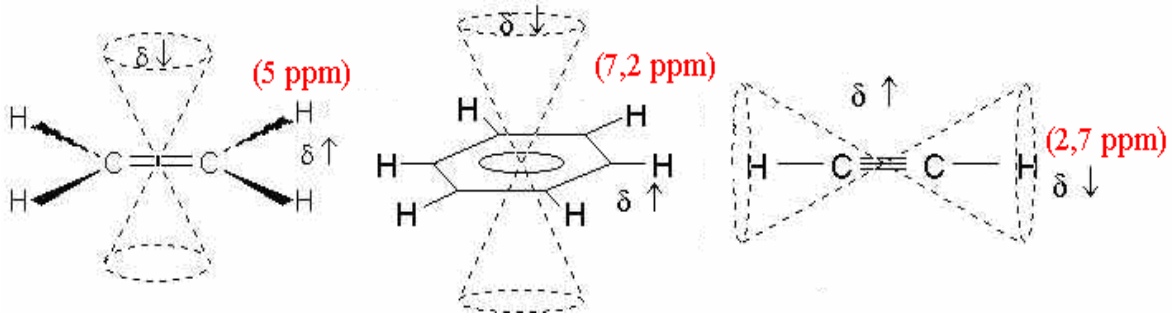
Les protons attachés à des carbones sp^2 résonnent à des champs plus faibles comparés aux protons sur des carbones sp^3. Le déplacement par rapport au TMS dépend du type de carbone sp^2.

Les hydrogènes acétyléniques (sp) résonnent entre 2 et 3 ppm.

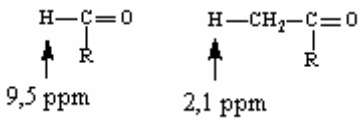
Pour tous ces types de protons, les valeurs de δ différentes sont expliquées par l'anisotropie des liaisons chimiques. Celle-ci provient de la non-homogénéité de la densité électronique autour des atomes liés et à l'effet de petits champs magnétiques induits par circulation des électrons.



Ceci crée autour du noyau des cônes d'anisotropie magnétique provoquant pour les protons un déplacement qui dépend de la position du noyau étudié (orientation et distance) par rapport à ces zones. Selon cette position, un effet de blindage ou de déblindage est observé.



L'effet diminue d'autant plus que le noyau observé est plus éloigné du cône d'anisotropie.



V.2.4 - Autres effets (solvant, liaison hydrogène)

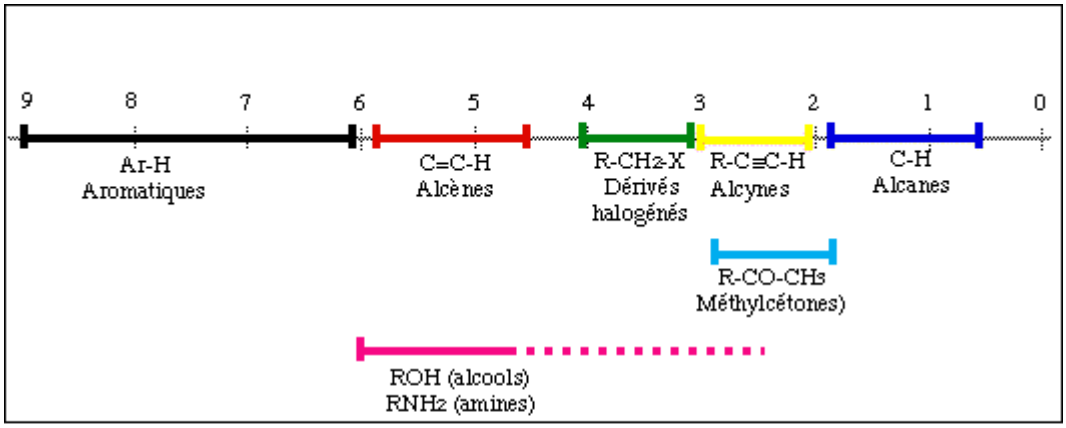
a - Solvants : Le changement de solvant provoque des glissements de δ. De telles variations sont très utiles pour les interprétations spectrales.

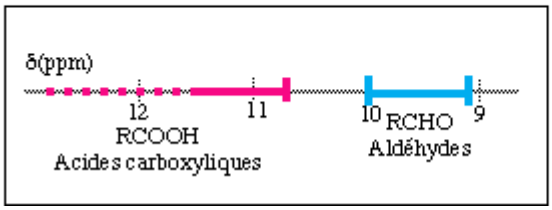
b - Liaison hydrogène : Les déplacements chimiques de protons attachés aux groupes NH, OH et SH montrent un important effet de concentration et de température en raison de l'aptitude de ces protons à former des liaisons hydrogène. Par changement de la concentration, δ diminue avec la dilution pour des liaisons hydrogène intermoléculaires alors que les liaisons hydrogène intramoléculaires sont pratiquement non affectées. Les deux types sont affectés par les variations de température.

Les signaux dus à des protons attachés à des atomes électronégatifs de ce type sont plus facilement détectables par des échanges au deutérium. La solution du composé est agitée quelques minutes avec D_2O et le spectre est réenregistré. Les signaux dus à ces protons vont disparaître.

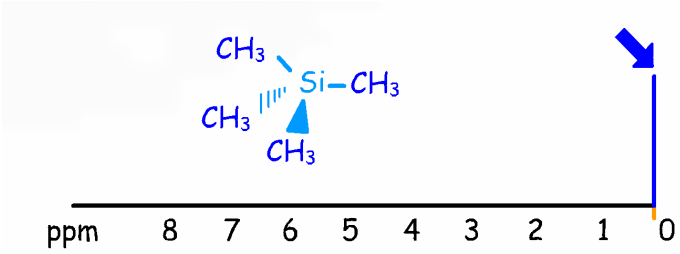
VI - TABLES DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES

On a pu ainsi établir des tables de corrélation empiriques des déplacements chimiques en fonction des structures chimiques.

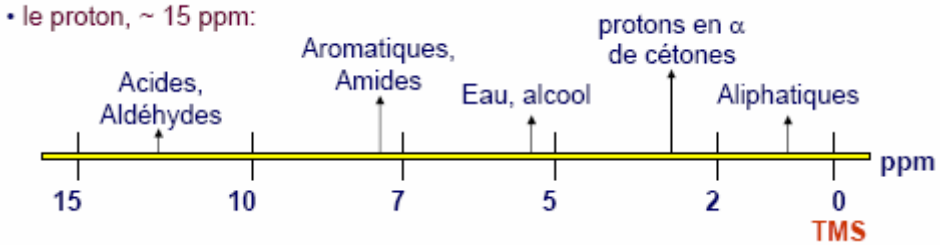




La référence utilisée en RMN^{1}H est le tétraméthylsilane (TMS), composé inerte, soluble dans la plupart des solvants organiques ; il donne un seul signal (12 H sont équivalents). Par convention, le signal du TMS est positionné à droite du spectre avec δ croissant de droite vers la gauche.



Pour ^{1}H, le déplacement chimique δ dans la plupart des composés se trouve dans une échelle entre 0 et 15 ppm.



En RMN^{1}H, on peut aussi utiliser une autre grandeur mesurant le déplacement chimique appelée **τ : δ =10 – τ**.

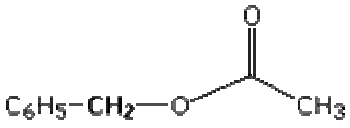
VII - CALCUL EMPIRIQUE DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES

Il existe quelques relations empiriques qui permettent de retrouver, par le calcul, les déplacements chimiques des protons de certains groupements.

VII.1 - Cas des enchaînements saturés - Règle de Shoolery

Cette règle permet le calcul des déplacements chimiques des protons du groupe méthylène dans les jonctions de type : X — CH_2 — Y. La relation utilisée est :

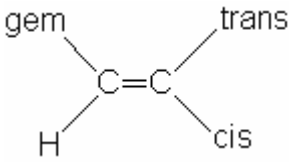
$\delta_{ppm}(CH_2) = \delta_{CH4} + \sigma_X + \sigma_Y$ avec $\delta_{CH4} = 0,23$ ppm *Cf Tables données en TD.*

Exemple **:** 

δ_{CH2} = 0,23 + 1,85 + 3,13 = 5,21 ppm ; Observé : 5,10 ppm

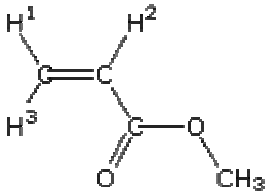
VII.2 - Cas des enchaînements insaturés - Règle de Tobey, Pascual, Meyer et Simon

Il s'agit de la détermination approchée du déplacement chimique de l'hydrogène de type =C-H. Dans l'application de cette règle, chaque substituant a un incrément différent suivant son orientation cis, trans ou gem par rapport à l'hydrogène dont on calcule le déplacement chimique.



$\delta = 5,28 + \sigma_{gem} + \sigma_{cis} + \sigma_{trans}$

Exemple **:**

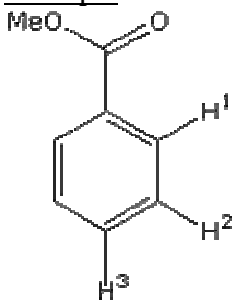


$\delta_H^1 = 5,25 + 0,56$	= 5,81 ppm
Observé:	5,82 ppm
$\delta_H^2 = 5,25 + 0,84$	= 6,09 ppm
Observé:	6,14 ppm
$\delta_H^3 = 5,25 + 1,15$	= 6,40 ppm
Observé:	6,42 ppm

VII.3 - Cas des hydrogènes benzéniques

Le calcul est donné par la relation : $\delta_H = 7,27 + \sum\sigma_i$

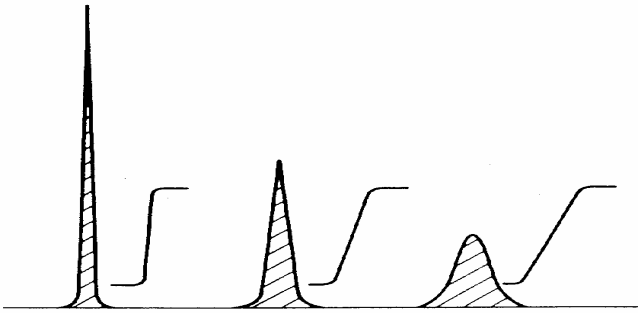
Exemple :



$\delta_H^1 = 7,27 + 0,71$	= 7,98 ppm
Observé :	8,03 ppm
$\delta_H^2 = 7,27 + 0,10$	= 7,37 ppm
Observé :	7,42 ppm
$\delta_H^3 = 7,27 + 0,21$	= 7,48 ppm
Observé:	7,53 ppm

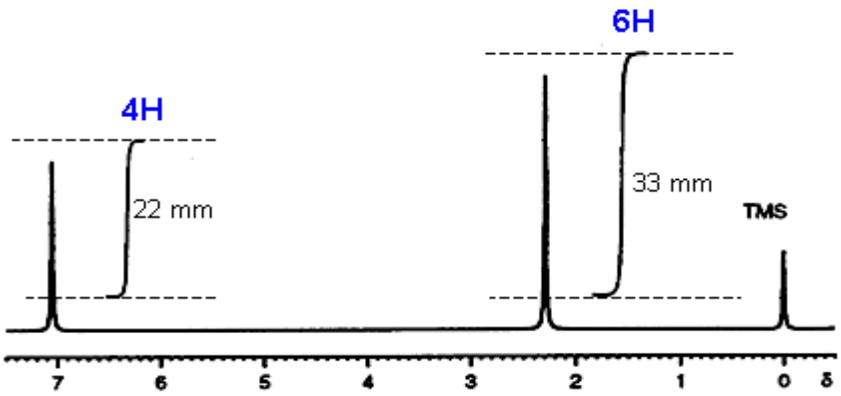
VIII - INTEGRATION DES SIGNAUX RMN

La surface d'un signal d'un groupe de proton(s) isochrone(s) est proportionnelle au nombre de protons qu'il représente. Un dispositif appelé intégrateur est lié à l'enregistreur. Il permet, une fois le spectre enregistré, de mesurer l'aire des signaux. Cette mesure se traduit par une série de paliers dont les hauteurs reflètent les différentes valeurs des intégrations.

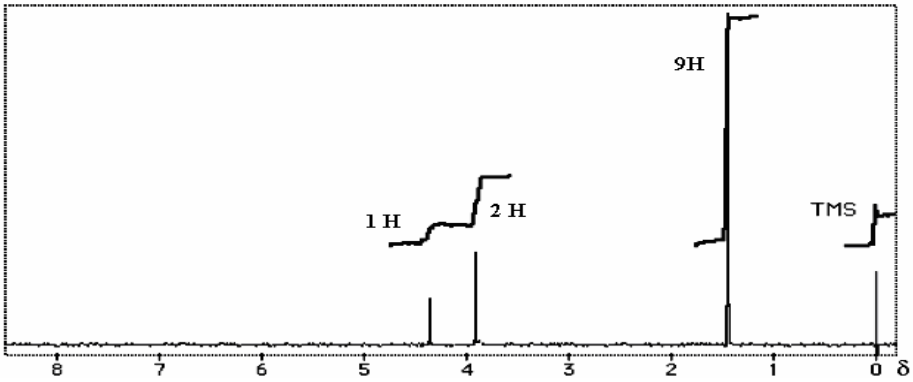


Le rapport de ces différentes intégrations permet d'obtenir le rapport du nombre de proton(s) appartenant à chacun des signaux observés.

Exemple 1 : Spectre RMN^{1}H du p-xylène



Exemple 2 : Spectre RMN^{1}H du composé $(CH_3)_3$-CH_2-OH.



Ce spectre présente 3 signaux de surface relatives intégrant 9, 2 et 1 H.

➢ Le premier signal (δ= 1,4 ppm ; 9H) est relatif au groupe tertiobutyle. Les 9 protons équivalents donnent un même signal en RMN.

➢ Le signal suivant est celui des deux protons du groupe CH_2. La valeur plus élevée de δ (3,9 ppm) s'interprète par l'effet attracteur de l'oxygène.

➢ Le dernier signal est celui du proton du groupement O-H.

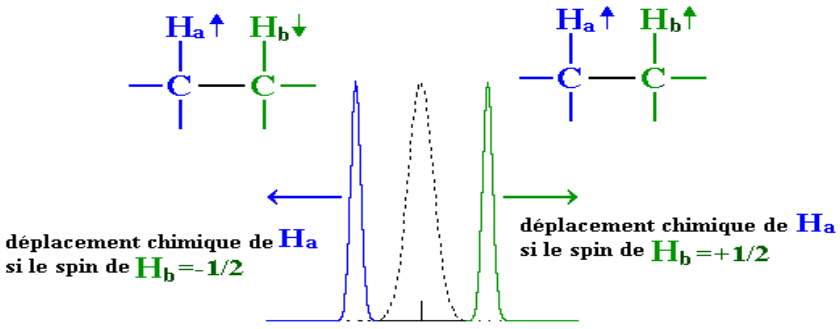
IX - STRUCTURE FINE - COUPLAGE SPIN-SPIN

IX.1 - Principe

On a vu que le champ local auquel est réellement soumis le proton dépend de son environnement électronique (donc de la constante d'écran σ). Ce champ local est aussi influencé par la présence et l'orientation des spins d'autres noyaux de la molécule lorsque ce spin est différent de zéro.

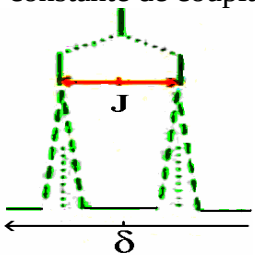
Soit H_a le proton résonant et soit H_b un proton qui vient perturber le champ magnétique nécessaire à l'obtention de la résonance de H_a. Le champ local au voisinage de H_a sera influencé par les deux orientations possibles du spin de H_b. H_a va donc subir l'effet de deux champs magnétiques.

Son signal RMN sera sous la forme d'un doublet dont les pics sont d'égale intensité, car la probabilité pour le proton H_b d'avoir un spin +½ ou -½ est à peu près la même.



Le pic du centre en pointillé correspond au déplacement chimique de H_a en l'absence de H_b. Cette interaction entre noyaux est appelée **couplage spin-spin** et se transmet par les électrons de

liaison. ***Les couplages ne peuvent apparaître qu'entre protons non équivalents.*** La séparation entre les pics du signal RMN est appelée constante de couplage J et est exprimée en hertz.



J est indépendante du champ magnétique externe et nous renseigne sur le voisinage des noyaux.

IX.2 - Types de spectres

L'allure du spectre des protons H_a et H_b couplés entre eux varie selon le déplacement chimique relatif $\Delta\nu$ (ν_a-ν_b) de ces protons et selon la valeur de J. On peut mesurer $\Delta\nu$ sur le spectre, sachant que l'écart en fréquence est lié à l'écart en δ par la fréquence du spectromètre :

$\Delta\nu = \Delta\delta . \frac{\nu_0}{10^6}$, ν_0 est la radiofréquence de l'appareillage utilisé.

Deux cas sont à considérer :

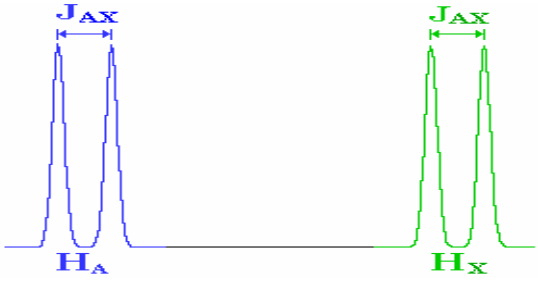
- Noyaux faiblement couplés : l'écart entre leurs fréquences de résonance est beaucoup plus grand que la constante de couplage J : $\Delta\nu >> J$ *(en général,* $\Delta\nu > 10$*)*. On les désigne par des lettres prises assez loin dans l'alphabet comme A,..., M et X. On parle d'un **système du premier ordre.**

- Noyaux fortement couplés si $\Delta\nu < 10$. On utilise alors les lettres A, B, C... Le système est dit **du second ordre**.

IX.3 - Couplage de 1er ordre

IX.3.1 - Système AX

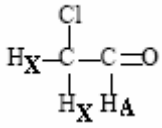
Prenons l'exemple de deux protons voisins notés H_A et H_X ayant des déplacements chimiques suffisamment différents pour que $\Delta\nu$ >10. Ces protons s'influencent mutuellement de sorte que le signal de chaque proton apparaisse sous la forme de deux raies (doublet) d'égales intensités, symétriques par rapport aux déplacements δ_A et δ_X. On retrouve le même écart entre les deux pics de A et ceux de X (même constante de couplage).



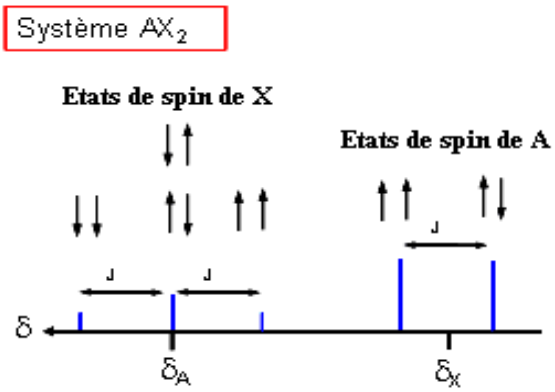
IX.3.2 - Système AX_2

Considérons un proton H_A couplé avec deux protons H_X magnétiquement équivalents.

Exemple :

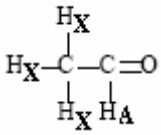


Le champ local au voisinage du proton H_A est perturbé par les différents arrangements des spins des protons X. Trois arrangements sont possibles conduisant à un triplet avec un rapport d'intensité 1/2/1 (Cf figure). De même, les deux protons X magnétiquement équivalents seront perturbés par les deux orientations possibles du spin de A. Le signal RMN de A est alors un doublet (rapport d'intensité 1/1).

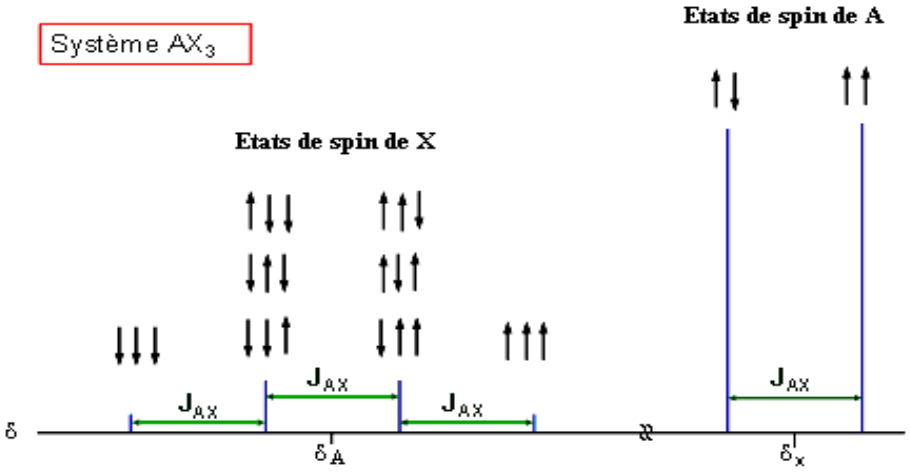


IX.3.3 - Système AX_3

Exemple :



Cf figure.

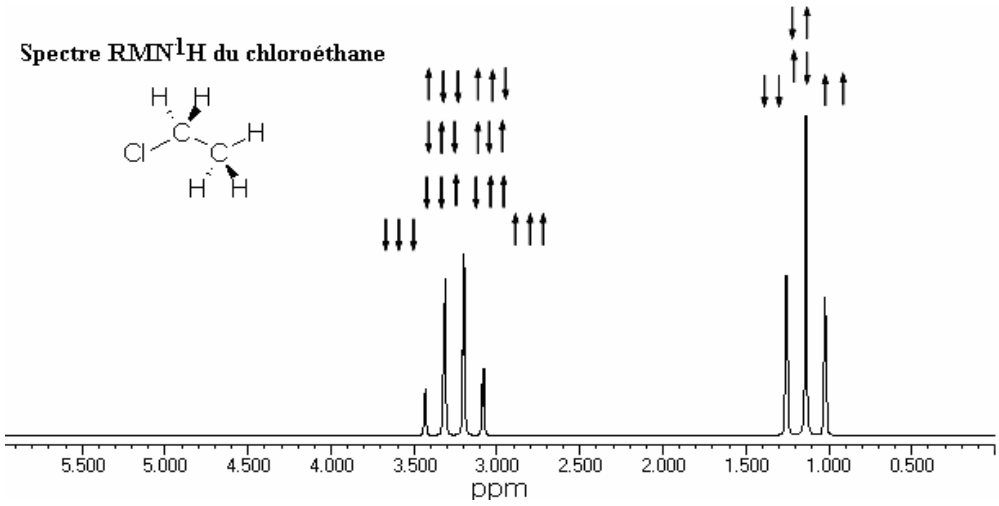


IX.3.4 - Système A_2X_3

Exemple : CH_3-CH_2Cl

Les combinaisons de spin des protons **-CH_3** ont pour effet que les protons du **-CH_2-** apparaissent comme un quadruplet d'intensités relatives 1/3/3/1.

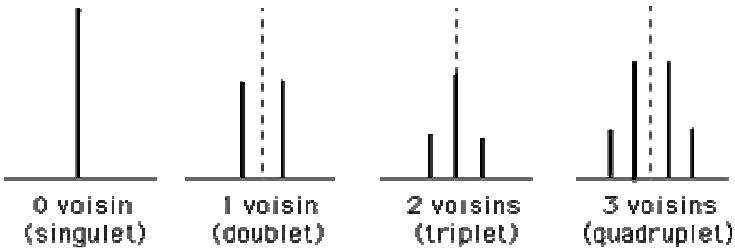
Les combinaisons de spin des protons **-CH_2-** ont pour effet que les protons du **-CH_3** apparaissent comme un triplet d'intensités relatives1/2/1.



IX.3.5 - Généralisation pour un système de premier ordre

On montre que le spectre d'un proton H_A couplé avec n protons équivalents X est un multiplet composé de (n + 1) raies dont les intensités relatives se déduisent du **triangle de Pascal**.

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

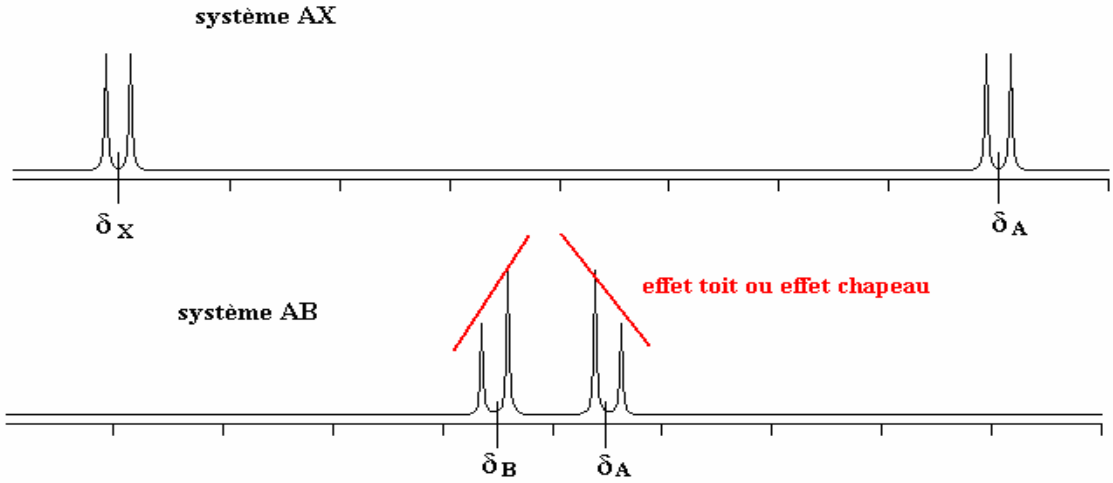


IX.4 - Interactions spin-spin complexes – Spectres analysables au second ordre

Dans le cas d'un système de second ordre, les figures de couplage ne sont pas aussi simples que pour un système de 1er ordre.

IX.4.1 - Couplage AB

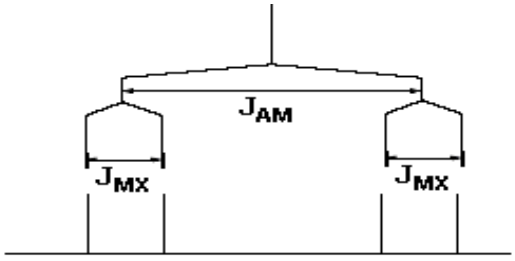
Le signal de chaque proton apparaît sous forme d'un doublet. Cependant l'allure des deux doublets observés pour le proton A et le proton B est différente de celle d'un couplage AX et ne suit pas la règle de Pascal. On note une diminution des intensités des branches extérieures au profit de celles des branches intérieures donnant ce qu'on appelle un **effet toit** ou **effet chapeau**. C'est le cas des noyaux aromatiques p-disubstitués.



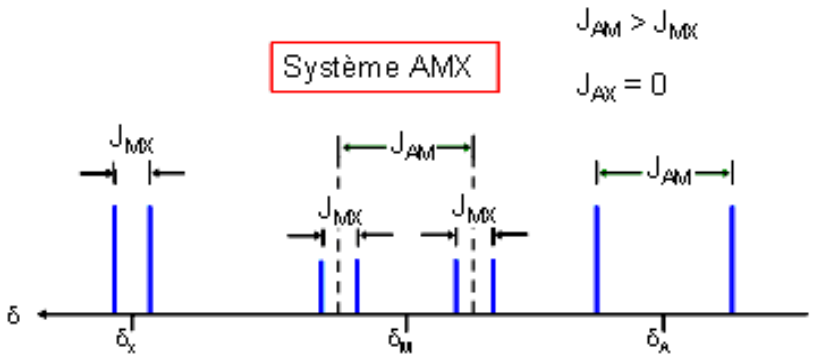
IX.4.2 - Couplage AMX

1 - On considère un proton M couplé de deux façons différentes à deux protons A et X avec $J_{AM} > J_{MX}$. Le couplage entre A et X est négligeable.

On peut construire une arborescence donnant l'allure du signal obtenu pour M :



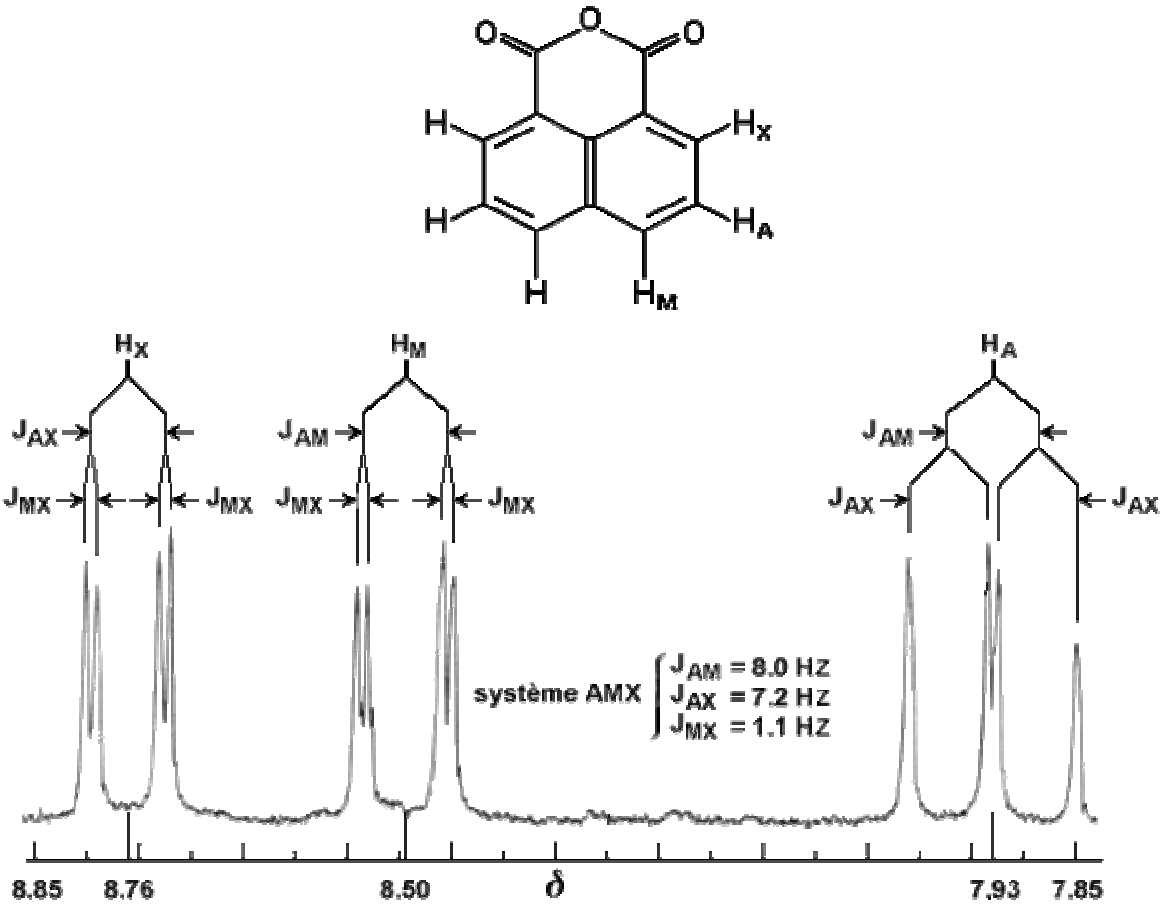
Le signal de M est dédoublé successivement par les deux couplages avec A et X. Il présente alors l'allure d'un doublet de doublets. Les signaux de A et de X, en l'absence d'autres couplages qu'avec M, apparaîtront sous la forme de doublets.



On peut généraliser à des couplages de type AM_pX_q. Bien entendu, le signal devient vite très complexe quand le nombre de pics augmente.

2 - Les trois protons A, M et X couplent mutuellement entre eux. Pour chaque proton A, M ou X, on a deux couplages différents.

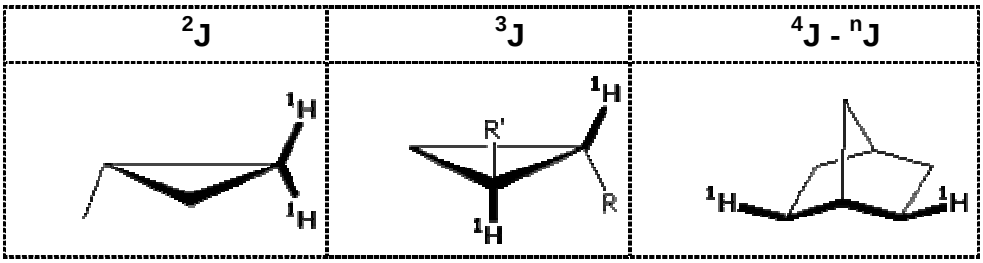
Le spectre de l'anhydride de l'acide naphtalène dicarboxylique-1,8 montre qu'il peut être interprété au premier degré puisque les fréquences d'absorption des protons sont éloignées les uns des autres. Les protons ont été identifiés par les lettres A, M et X.



X - GRANDEUR DES COUPLAGES

La valeur de la constante de couplage dépend de plusieurs facteurs tels les distances et les angles. Comme le couplage se transmet à travers les électrons de liaison, les constantes de couplage sont désignées par le symbole ^{n}J, n étant le nombre de liaisons séparant les noyaux couplés.

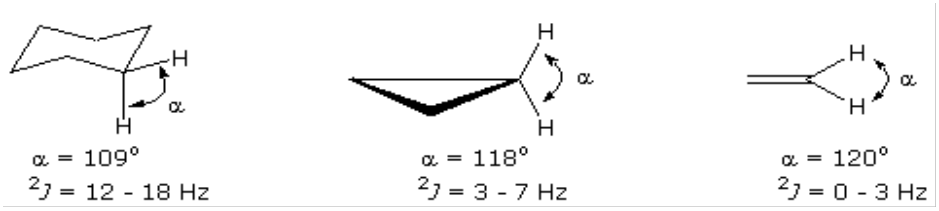
- Si n = 2 ; les couplages se font entre protons dits "géminés".
- Si n = 3 ; les couplages se font entre protons dits "vicinaux".
- Si n > 3 ; on parle de couplages à longues distances.



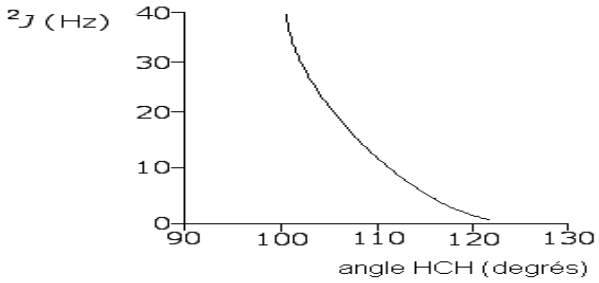
X.1 - Couplage ^{2}J (couplage géminal)

L'angle entre les liaisons de deux noyaux interagissant a un effet direct sur la valeur de ^{2}J. Généralement, plus l'angle est petit, plus le couplage est fort.

Exemples :



L'évolution de ^{2}J en fonction de l'angle est représentée par la courbe suivante :

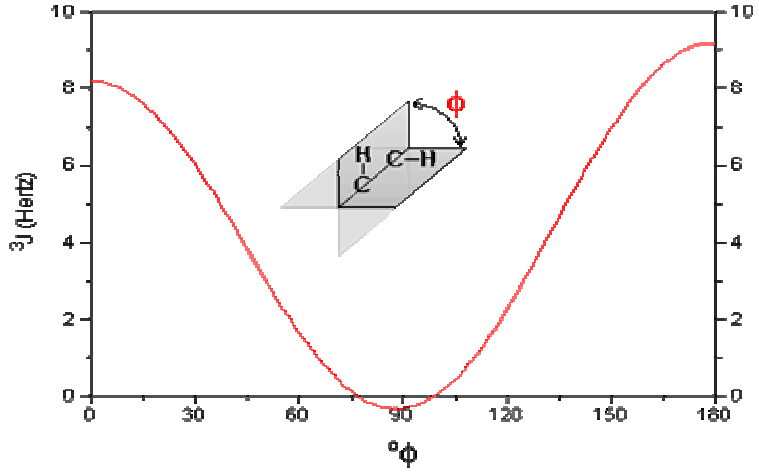


X.2 - Couplage ^{3}J (couplage vicinal)

X.2.1 - Cas des systèmes saturés

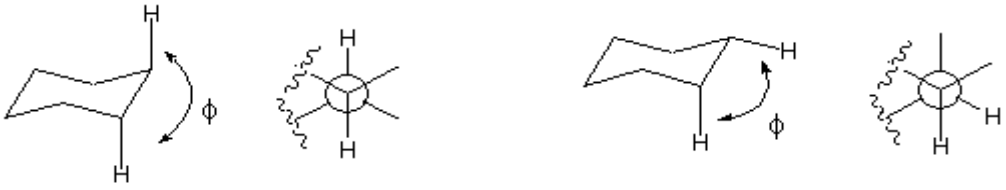
Dans ce cas, les couplages ^{3}J sont fonction de l'angle dièdre Φ défini par les deux plans contenant H-C-C-H. Ils suivent une loi de type **Karplus** et obéissent à l'équation :

$$J = 4{,}2 - 0{,}5\cos\phi + 4{,}5\cos 2\phi$$

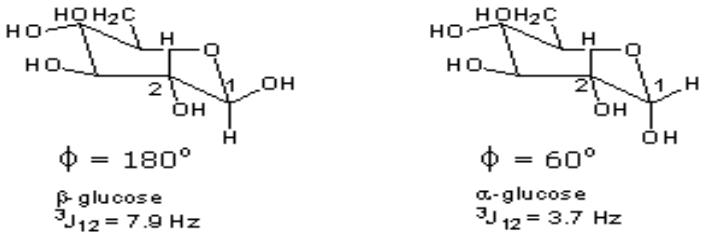


Variation de la constante de couplage avec l'angle dièdre formé par les liaisons -C-H de deux carbones voisins

Exemple : **cyclohexane**



Cette relation est utilisée pour déduire de la valeur ^3J les valeurs des angles dièdres susceptibles de donner accès à la conformation de la molécule.

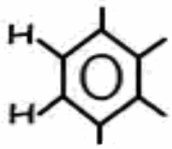


X.2.2 - Cas des alcènes

Dans les alcènes, le couplage trans est plus grand que le couplage cis : $^3J_{trans} > {}^3J_{cis}$. De plus, le couplage diminue régulièrement lorsque l'électronégativité des substituants augmente.

X.2.3 - Cas des aromatiques

Les protons aromatiques sont soumis à trois types de couplages (ortho, méta et para). Le couplage le plus fort est le couplage ^3J entre deux protons situés en position ortho.

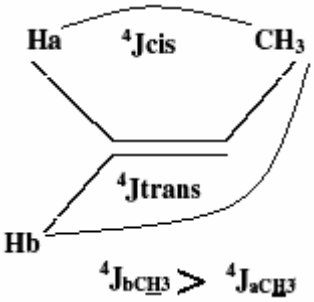


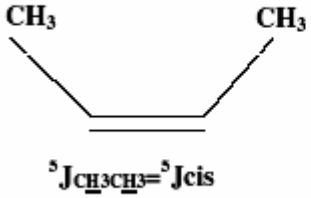
Ce couplage dit "couplage ortho" est voisin du couplage $^3J_{cis}$ et a une valeur de l'ordre de 8 à 10 hertz.

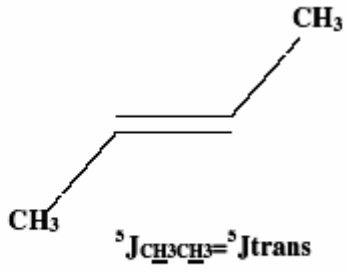
X.3 - Couplage à longue distance

Un couplage à longue distance (^4J et ^5J) est faible mais sa transmission est favorisée par un parcours en zig zag.

X.3.1 - Alcènes







5Jtrans > 5Jcis

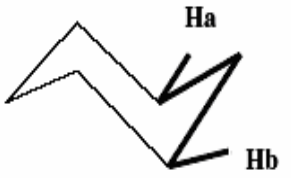
X.3.2 - Aromatiques

Un couplage faible est souvent observé entre les protons situés en méta (^4J). Pour les protons situés en position para, il existe un couplage (^5J) très faible ; il ne conduit pas à un dédoublement de la raie mais seulement à son élargissement.

En résumé, les H aromatiques ne sont soumis qu'à 2 types de couplages (ortho et méta). La multiplicité d'un signal d'un H aromatique peut nous renseigner sur son voisinage immédiat.

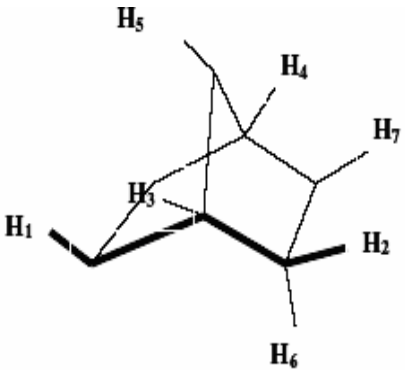
X.3.3 - Alcanes présentant une configuration en W

Dans les molécules aliphatiques, le couplage ^4J s'observe dans le cas où l'on trouve la configuration en W.



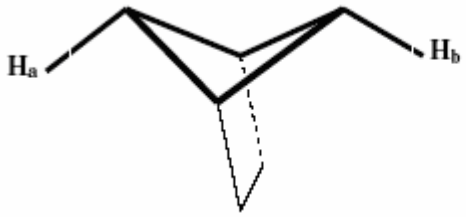
configuration en W

$^4J_{ab}$



$^4J_{H1H2}$ ≈1 / 2 Hz
$^4J_{H3H4}$ ≈1 / 1,5 Hz
$^4J_{H5H6}$ ≈2 / 4 Hz
$^4J_{H3H7}$ ≈1 Hz

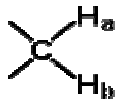
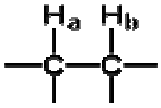
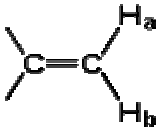
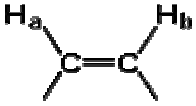
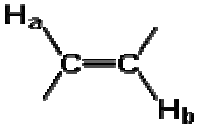
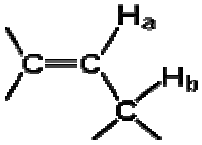
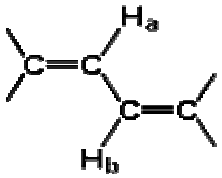
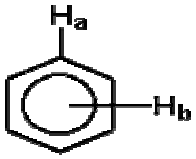
Le couplage en **W** peut être très fort quand il emprunte plusieurs trajets :



$^4J_{HaHb} \approx 7/8$ Hz

X.4 - Tables des constantes J

Sur le tableau ci-dessous est donné l'ordre de grandeur des constantes J. Des tables détaillées vous sont fournies en TD.

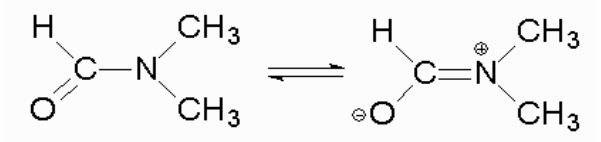
Composés	J_{ab} (Hz)
	8 - 20 dépendant de l'angle g H–C–H
	8 - 20 dépendant de l'angle dièdre
	0 - 3,5
	5 - 14
	11 - 19
	4 - 10
	11 - 13
	7 - 10 ortho 2 - 3 méta <1 para

XI - INFLUENCE DES PROCESSUS D'ECHANGE SUR LE SPECTRE RMN

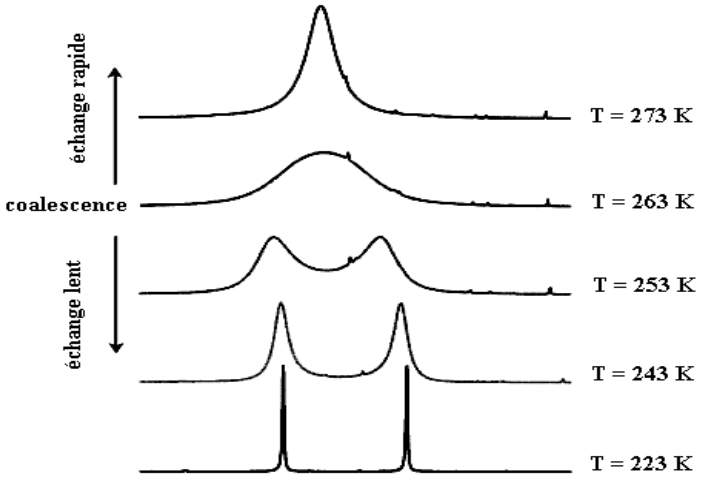
Dans le cas où on a un équilibre entre deux sites équiprobables, un remarquable effet de la température est noté.

XI.1 - Rotation empêchée

Soit la molécule de diméthylamine amide :



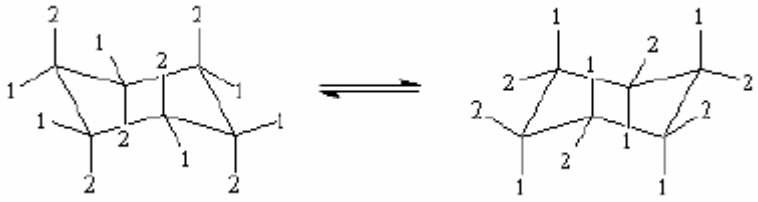
Le spectre RMN montre deux pics CH_3 lorsque la vitesse de rotation autour de la liaison C-N est lente. La constante de vitesse k de l'équilibre augmente avec l'augmentation de la température : les deux pics s'élargissent, se déplacent l'une vers l'autre, continuent de s'élargir jusqu'à se confondre en une seule raie de résonance large et plate. Si k augmente davantage, la raie unique s'affine : chaque méthyle voit un environnement moyen (le même).



XI.2 - Changement de conformation

Exemple : Cyclohexane

Le passage d'une conformation chaise à une autre inverse les positions axiales et équatoriales. A 300 K, le passage d'une forme à l'autre s'effectue environ 100000 fois par seconde.

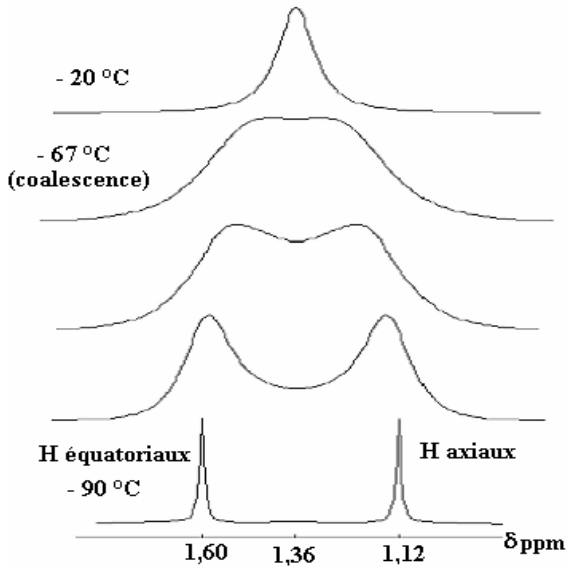


L'existence de deux catégories d'atomes d'hydrogène peut être mise en évidence par spectroscopie RMN si la température est suffisamment basse.

A la température ordinaire, le spectre de RMN du cyclohexane donne un signal unique à δ = 1,36 ppm pour les 12 atomes d'hydrogène car les interconversions entre les positions axiales et équatoriales sont plus rapides que l'échelle de temps de la RMN (environ 10^{-2} à 10^{-3} s est nécessaire pour qu'une transition RMN ait lieu et soit détectée), le spectromètre n'enregistre qu'un signal moyen.

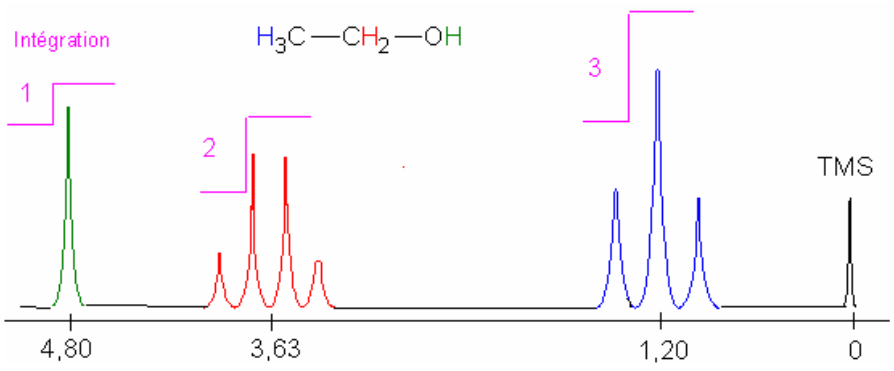
Lorsque la température diminue, le signal *s'élargit* et commence à se dédoubler à partir de la *température de coalescence* T_C = -67 °C, à cette température le basculement conformationnel est suffisamment ralenti pour que le spectromètre distingue les deux catégories d'atomes d'hydrogène.

A –90 °C, le basculement conformationnel est bloqué et l'on observe alors deux pics nettement séparés. L'un relatif aux atomes d'hydrogène axiaux à δ = 1,12 ppm et l'autre, relatif aux atomes d'hydrogène équatoriaux à δ = 1,60 ppm.



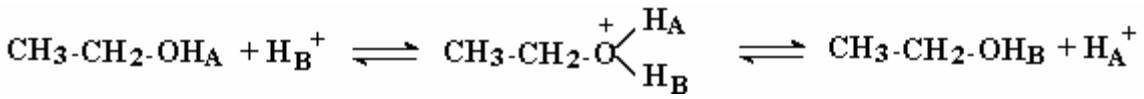
XI.3 - Protons liés à des hétéroatomes

Dans le cas de l'éthanol par exemple, il n'existe aucun couplage entre l'hydrogène de l'hydroxyle et les hydrogènes du CH_2.



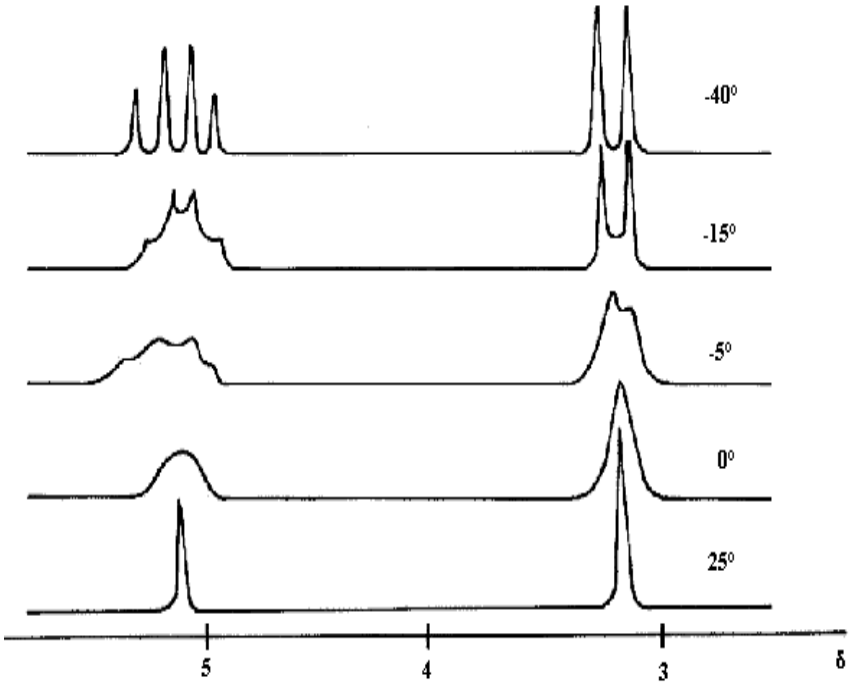
On notera l'absorption sans structure fine du proton de la fonction alcool. L'échangeabilité explique pourquoi le pic hydroxyle apparaît en général comme un singulet.

En effet, dans des conditions normales, il y a assez d'impuretés acides présentes en solution pour catalyser un échange rapide du proton hydroxyle.



Le proton ne reste pas assez longtemps sur l'atome d'oxygène pour être influencé par les états des protons méthyléniques (10^5 échanges par seconde), et il n'y a donc pas de couplage. La vitesse d'échange peut être diminuée en enlevant toute trace d'eau et en desséchant le solvant juste avant d'obtenir le spectre.

On peut également ralentir la cinétique d'échange en refroidissant l'échantillon, comme il est montré sur la figure suivante pour le méthanol :



A une certaine température, les pics subissent une coalescence.