

## 1. Phénomène de la R.M.N. : présentation sommaire.

### 1.1. Moment cinétique d'un noyau atomique.

Le noyau de certains atomes se caractérise par l'existence d'un moment cinétique  $\vec{M}$ . L'existence d'un moment cinétique pour le noyau rend celui-ci semblable à une charge électrique en rotation et lui confère en quelque sorte les caractéristiques d'un petit solénoïde.

### 1.2. Moment magnétique du noyau atomique.

Il en résulte pour le noyau un moment magnétique  $\vec{\mu}$  proportionnel à  $\vec{M}$  :  $\vec{\mu} = \gamma \vec{M}$  où  $\gamma$ , le rapport gyromagnétique, est une constante caractéristique du noyau considéré.

### 1.3. Énergie interne d'un noyau atomique plongé dans un champ magnétique.

Placé dans un champ magnétique  $\vec{H}_0$ , un aimant de moment magnétique  $\vec{\mu}$  acquiert une énergie potentielle supplémentaire  $E_s$  donnée par la relation :  $E_s = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0$ , soit encore :  $E = -\gamma \vec{M} \cdot \vec{H}_0$  (I).

### 1.4. Quantification de la projection de $\vec{M}$ sur $\vec{H}_0$ .

On montre en mécanique ondulatoire que la projection de  $\vec{M}$  sur  $\vec{H}_0$  ne peut prendre que des valeurs discrètes, dont l'unité de quantification est  $\hbar$ . Ainsi, cette projection, notée  $M_z$ , ne peut prendre que les valeurs suivantes :  $M_z \in \{\hbar(I-1), \dots, (1-I)\hbar, -\hbar\}$ , où  $I$  est le nombre quantique de spin du noyau (suivant le noyau,  $I$  peut prendre les valeurs  $0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2 \dots$ ) et  $\hbar$  est la constante de Planck divisée par  $2\pi$ .

Voici quelques valeurs de  $I$  pour divers noyaux :

$^1\text{H}$	$^2\text{H}$	$^{12}\text{C}$	$^{13}\text{C}$	$^{14}\text{N}$	$^{15}\text{N}$	$^{16}\text{O}$	$^{17}\text{O}$	$^{19}\text{F}$	$^{31}\text{P}$
$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{5}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Tableau 1

Ainsi,  $M_z$  pourra prendre les valeurs  $\hbar$ , 0 et  $-\hbar$  pour le deutérium  $^2\text{H}$ . Dans le cas du proton  $^1\text{H}$  et du carbone  $^{13}\text{C}$ ,  $M_z$  sera égal soit à  $+\frac{1}{2}\hbar$ , soit à  $-\frac{1}{2}\hbar$ .

### 1.5. Cas du proton : niveaux d'énergie apparaissant dans le noyau.

D'après le §1.4. , la relation (I) devient :  $E_s = -\gamma \hbar \mu_s \left\| \vec{H}_0 \right\|$ . L'énergie potentielle d'un noyau d'hydrogène en l'absence de champ magnétique extérieur étant  $U$  , ce noyau va pouvoir exister dans  $H_0$  sous deux énergies différentes :

$$U_1 = U - \frac{1}{2} \gamma \hbar \left\| \vec{H}_0 \right\| \quad \& \quad U_2 = U + \frac{1}{2} \gamma \hbar \left\| \vec{H}_0 \right\|$$

### 1.6. Transition entre ces niveaux d'énergie.

Le nombre d'atomes d'hydrogène dans chaque état énergétique est donné par la relation de Boltzmann :  $\frac{n_1}{n_2} = e^{\frac{U_2 - U_1}{kT}} = e^{\frac{\gamma \hbar H_0}{kT}}$  , soit donc un nombre d'atomes dans l'état  $U_1$

bien plus important que ceux existant dans l'état  $U_2$  . Si l'on soumet ce proton, plongé dans un champ magnétique, à un champ électromagnétique adéquat, il sera possible de provoquer la transition d'un très grand nombre de noyaux de  $U_1$  à  $U_2$  , transition qui sera donc facilement décelable grâce à la baisse d'intensité importante de l'onde électromagnétique ayant traversé la substance contenant le proton étudié.

Cette onde électromagnétique aura une fréquence qui suit la relation d'Einstein :

$$h\nu = U_2 - U_1 = \gamma \hbar H_0 \quad \Leftrightarrow \quad \nu = \frac{\gamma H_0}{2\pi}$$

Cette relation est la relation fondamentale de la RMN.

Exemples : expérimentalement, on constate que, placés dans un champ magnétique de l'ordre de 1,4 T (Tesla), les protons absorbent l'énergie électromagnétique vers  $60 \cdot 10^6$  Hz (fréquence radio). Placés dans le même champ, les noyaux du carbone 13 ( $^{13}\text{C}$ ) absorbent vers  $15 \cdot 10^6$  Hz. Les noyaux de fluor 19 ( $^{19}\text{F}$ ) absorbent vers  $56 \cdot 10^6$  Hz .

## 2. Le déplacement chimique.

### 2.1. Phénomène du déplacement chimique.

Lorsque l'atome d'hydrogène est engagé dans une liaison, le champ magnétique régnant au niveau du noyau est différent du champ magnétique appliqué  $H_0$  . On peut, en effet, considérer que les électrons de liaison forment un écran autour du noyau, écran qui se manifeste par l'apparition d'un champ local  $\Delta H_0$  opposé au champ  $H_0$  et proportionnel à ce champ :  $\Delta H_0 = -\sigma H_0$  . La constante de proportionnalité  $\sigma$  , appelée constante d'écran, est indépendante du champ appliqué  $H_0$  . Elle est fonction de

## l'environnement chimique du noyau, donc fonction de sa nature chimique.

Pour un proton caractérisé par une constante d'écran  $\sigma$ , la fréquence de retournement de spin de ce proton vaut :

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0 (1 - \sigma)$$

Il résulte de ce phénomène que placés dans un champ magnétique  $H_0$ , les divers protons d'une molécule organique absorberont l'énergie à des fréquences différentes qui seront fonction des constantes d'écran correspondantes, donc de l'environnement électronique c'est-à-dire de la nature chimique des protons présents. L'analyse de ce « déplacement chimique » des fréquences d'absorption fournira des renseignements précieux sur la structure des molécules organiques.

Il est à remarquer que les constantes d'écran sont très faibles de l'ordre de quelques millièmes. Cependant, le pouvoir de résolution des spectrographes RMN est remarquablement élevé (environ  $1/10$  Hz pour un appareil fonctionnant à 60 MHz). cela permet, en fait, d'apprécier des variations de  $\sigma$  de l'ordre de  $2 \cdot 10^{-9}$ .

La différence de fréquence d'absorption pour le retournement de spin des protons du dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  et du trichlorométhane  $\text{CHCl}_3$  vaut 118,2 Hz, ce qui correspond à une différence  $\sigma_{\text{CHCl}_3} - \sigma_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 1,97 \cdot 10^{-6}$  qui est grande devant le pouvoir de résolution de l'appareil et par suite facilement mesurable.

### 2.2. Mesure de déplacement chimique.

La fréquence d'absorption d'un proton caractérisé par une constante d'écran  $\sigma$  est proportionnelle au champ magnétique appliqué. Il n'est donc pas commode de repérer le déplacement chimique en fréquence puisque ce repère dépend du champ utilisé, donc de l'appareil. Aussi repère-t-on pratiquement les signaux de composé étudié par rapport au signal d'un composé de référence qui est généralement le tétraméthylsilane  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ . Le tétraméthylsilane (ou TMS) a été choisi pour sa volatilité ( $T_{\text{eb}} = 26^\circ\text{C}$ ), son inertie chimique, et une constante d'écran très élevée : il n'existe que très peu de composés organiques dans lesquels des hydrogènes présentent des  $\sigma$  supérieurs.

Le déplacement chimique (mesuré en fréquence) du signal d'un proton par rapport au TMS est donné par :

$$\nu - \nu_{\text{TMS}} = \frac{\gamma H_0}{2\pi} (1 - \sigma) - \frac{\gamma H_0}{2\pi} (1 - \sigma_{\text{TMS}}) = \frac{\gamma H_0}{2\pi} (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma)$$

Pour faire disparaître le terme  $H_0$  on divise les deux membres de cette relation par  $\nu_{\text{TMS}}$ , ce qui conduit à une grandeur notée  $\delta$ , indépendante du champ  $H_0$  appliqué :

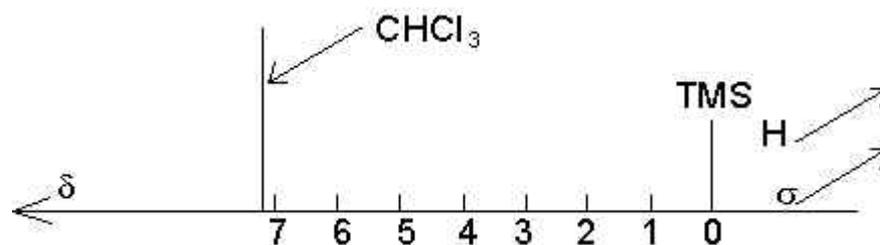
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}} = \frac{\frac{\gamma H_0}{2\pi} (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma)}{\frac{\gamma H_0}{2\pi} (1 - \sigma_{\text{TMS}})} \approx (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma)$$

(On peut négliger  $\sigma_{\text{TMS}}$  devant 1, car il est de l'ordre du cent millième).

### Remarques importantes :

a) les constantes  $\sigma$  sont de l'ordre du millionième et il en est évidemment de même de leurs différences. Le déplacement chimique  $\delta$  sera donc généralement exprimé en « parties par million » (ppm)

b) Fréquence d'absorption et champ magnétique sont liés par une relation linéaire. Il est donc possible expérimentalement d'enregistrer les spectres RMN en opérant indifféremment à champ constant en faisant varier la fréquence, ou bien à fréquence constante en faisant varier le champ. Pratiquement la deuxième solution est, pour des raisons qui tiennent à l'appareillage, la plus fréquemment retenue. Les spectres sont alors présentés dans la forme ci-dessous :



Le champ est croissant de la gauche vers la droite. Les signaux apparaissant à droite dans le spectre correspondent donc aux  $\sigma$  les plus élevés.

Le déplacement chimique va croissant de la droite vers la gauche.

La relation entre le déplacement mesuré en Hz et le déplacement chimique est

évidente :  $\delta = \frac{\nu_{\text{CHCl}_3} - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_{\text{TMS}}}$  soit, pour notre appareil à 60 MHz :

$$\begin{aligned} \nu_{\text{CHCl}_3} - \nu_{\text{TMS}} &= 60 \cdot 10^6 \times 7,3 \text{ (en ppm)} \\ &= 60 \cdot 10^6 \times 7,3 \cdot 10^{-6} = 438 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Et plus généralement : « déplacement en Hz » =  $\delta$  (ppm)  $\times$  A (MHz), où A est la fréquence de fonctionnement du spectrographe.

### 2.3. Facteurs agissant sur le déplacement chimique.

Voici trois tables donnant les plages déplacements chimiques correspondant à divers

types de protons :

table 1

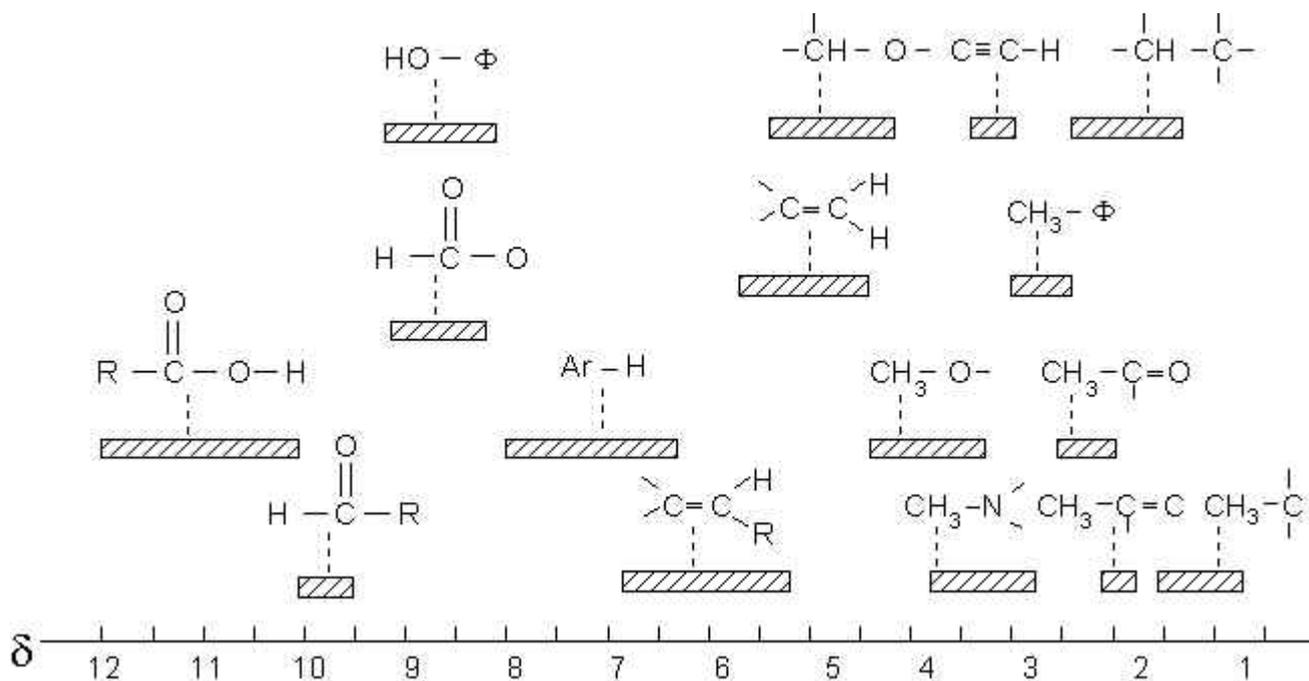


table 2

CH <sub>3</sub>		CH <sub>2</sub>		CH	
proton	d	proton	d	proton	d
CH <sub>3</sub> -C	0,9	-C-CH <sub>2</sub> -C	1,3	-C-CH-C	1,5
		(cyclique)	1,5	(en tête de pont)	2,2
CH <sub>3</sub> -C-C=	1,1	-C-CH <sub>2</sub> -C-C=C	1,7		
CH <sub>3</sub> -C-O	1,4	-C-CH <sub>2</sub> -C-O	1,9	-C-CH-C-O	2
CH <sub>3</sub> -C=C	1,6	-C-CH <sub>2</sub> -C=C	2,3		
CH <sub>3</sub> -Ar	2,3	-C-CH <sub>2</sub> -Ar	2,7	-C-CH-Ar	3
CH <sub>3</sub> -CO-R	2,2	-C-CH <sub>2</sub> -CO-R	2,4	-C-CH-CO-R	2,7
CH <sub>3</sub> -CO-Ar	2,6				
CH <sub>3</sub> -CO-OR	2,0	-C-CH <sub>2</sub> -CO-OR	2,3		
CH <sub>3</sub> -CO-OAr	2,4				
CH <sub>3</sub> -CO-NR	2,0				
CH <sub>3</sub> -OR	3,3	-C-CH <sub>2</sub> -OR	3,4	-C-CH-OR	3,7

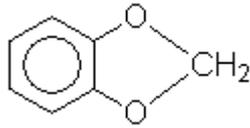
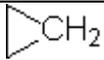
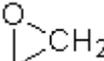
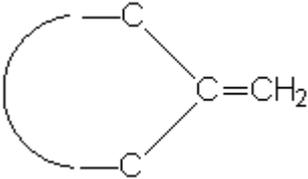
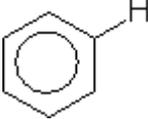
$\text{CH}_3 - \text{OH}$	3,4	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$	3,6	$-\text{C} - \text{CH} - \text{OH}$	3,9
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{Ar}$	3,8	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{Ar}$	4,3		
$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$	3,7	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$	4,1	$-\text{C} - \text{CH} - \text{O} - \text{CO} - \text{R}$	4,8
$\text{CH}_3 - \text{N} -$	2,3	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{N} -$	2,5	$-\text{C} - \text{CH} - \text{N} -$	2,8
$\text{CH}_3 - \text{N}^+$	3,3				
$\text{CH}_3 - \text{S} -$	2,1	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{S} -$	2,4		
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{NO}_2$	1,6	$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$	4,4	$\text{C} - \text{CH} - \text{NO}_2$	4,7
		$\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{NO}_2$	2,1		
$\text{CH}_3 - \text{C} = \text{C} - \text{CO}$	2,0	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} = \text{C} - \text{CO}$	2,4		
$\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO}$	1,8	$-\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{CO}$	2,4		
			5,9		
$\text{CH}_3 - \text{Cl}$	3,0	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{Cl}$	3,4	$-\text{C} - \text{CH} - \text{Cl}$	4,0
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{Cl}$	1,5	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{Cl}$	1,7	$-\text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{Cl}$	1,6
$\text{CH}_3 - \text{Br}$	2,7	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{Br}$	3,3	$-\text{C} - \text{CH} - \text{Br}$	3,6
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{Br}$	1,7	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{Br}$	1,7	$-\text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{Br}$	1,7
$\text{CH}_3 - \text{I}$	2,2	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{I}$	3,1	$-\text{C} - \text{CH} - \text{I}$	4,2
$\text{CH}_3 - \text{C} - \text{I}$	1,9	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{I}$	1,8	$-\text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{I}$	1,9
$\text{CH}_3 - \text{CN}$	2,0	$-\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CN}$	2,3	$-\text{C} - \text{CH} - \text{CN}$	2,7
		$-\text{CO} - \text{CH}_2 - \text{Ar}$	3,8		
			0,3		0,7
			2,6		3,1

Table 2

	4,6		7,2
--	-----	--	-----

			
- C = CH <sub>2</sub>	4,3	- CO - OH	8,5 - 13
- C = CH -	5,1	C = C - OH	11 - 17
- C = CH - (cyclique)	5,3	R - OH	0,7 ~ 5,5
R - C ≡ C - H	3,1	Ar - OH	4,2 ~ 7,1
Ar - H	9,0 - 7,0	Ar - OH (liaison H intramoléculaire)	10 - 14
- C = CH - CO	5,9	R - NH -	0,6 ~ 5
- CH = C - CO	6,8	Ar - NH -	2,9 ~ 4,7
R - CHO	9,9	R - CO - NH -	5 ~ 8
Ar - CHO	9,9	CHCl <sub>3</sub>	7,2
H - CO - O -	8,0	H <sub>2</sub> O	~ 5
H - CO - N -	8,0		

Il existe quelques formules empiriques qui permettent de retrouver les déplacements chimiques des protons des groupements méthylène et des protons éthyléniques :

a) Règles de Shoolery qui concernent X - CH<sub>2</sub> - Y

$$\delta_{\text{ppm}} = 0,23 + \sigma_x + \sigma_y$$

Tableau des incréments  $\sigma$

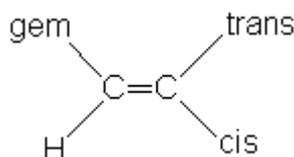
-CH <sub>3</sub>	-C=C	-C°C	-F	-CF <sub>2</sub>	CF <sub>3</sub>
0,47	1,32	1,44	1,85	1,21	1,14
-Cl	-Br	-I	-OH	-OR	-OF

2,53	2,33	1,82	2,56	2,36	3,23
-O-CO-R	-CO-R	-CO-F	-CO-OR	-CO-NR <sub>2</sub>	-C <sup>o</sup> N
3,13	1,70	1,84	1,55	1,59	1,70
-NR <sub>2</sub>	-NH-CO-R	-N <sub>3</sub>	-SR	-OSO <sub>2</sub> R	
1,57	2,27	1,97	1,64	3,13	

### b) Règles de TOBEY, PASCUAL, MEYER, SIMON

Dans l'application de cette règle, chaque substituant a une constante différente suivant son orientation cis, trans ou gem par rapport à l'hydrogène dont on calcule le déplacement chimique

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

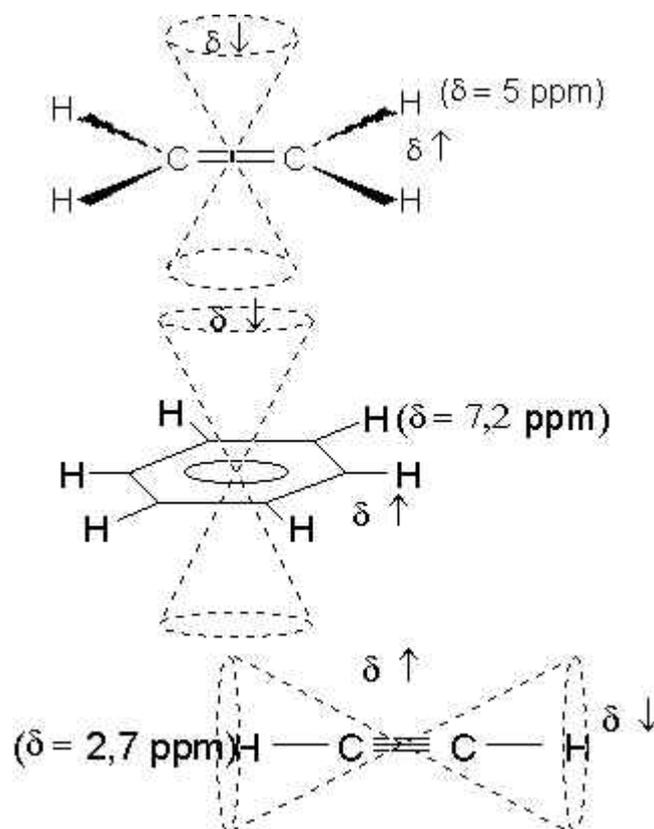


Groupe	$\sigma_{\text{gem}}$	$\sigma_{\text{cis}}$	$\sigma_{\text{trans}}$	Groupe	$\sigma_{\text{gem}}$	$\sigma_{\text{cis}}$	$\sigma_{\text{trans}}$
H	0	0	0	-CO <sub>2</sub> H	1.00	1.35	0.74
Alkyl	0.44	- 0.26	- 0.29	-CO <sub>2</sub> H (conj.)	0.69	0.97	0.39
(CH <sub>3</sub> )	(0.44)	(- 0.32)	(- 0.34)	-CO <sub>2</sub> R	0.84	1.15	0.56
Cycloalkyl	0.71	- 0.33	- 0.30	-CO <sub>2</sub> R (R conj.)	0.68	1.02	0.33
-CH <sub>2</sub> -O-	0.67	- 0.02	- 0.07	-CHO	1.03	0.97	1.21
-CH <sub>2</sub> -S-	0.53	- 0.15	- 0.15	-CO-N	1.37	0.93	0.35
-CH <sub>2</sub> -Cl, -CH <sub>2</sub> -Br	0.72	0.12	0.07	-CO-Cl	1.10	1.41	0.99
-CH <sub>2</sub> -N	0.66	- 0.05	- 0.23	-OR (R aliph.)	1.18	- 1.06	- 1.29
-C <sup>o</sup> C-	0.50	0.35	0.10	-OR (R conj.)	1.14	- 0.65	- 1.05
-C <sup>≡</sup> N	0.23	0.78	0.58	-OCOR	2.09	- 0.40	- 0.67

	(0.30)	(0.75)	(0.53)				
-C=C	0.98	- 0.04	- 0.21	-Ar (Ph)	1.35 (1.43)	0.37 (0.39)	- 0.10 (0.06)
-C=C (conj.)	1.26	0.08	- 0.01	-Cl	1.00 (1.05)	0.19 (0.14)	0.03 (0.09)
-C=O	1.10	1.13	0.81	-Br	(1.02)	(0.33)	(0.53)
-C=O (conj.)	1.06	1.01	0.95	-SR	1.00	- 0.24	- 0.04
-NR (R aliph.)	0.69	- 1.19	- 1.31	-SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1.58	1.15	0.95
-NR (R conj.)	2.30	- 0.73	- 0.81				

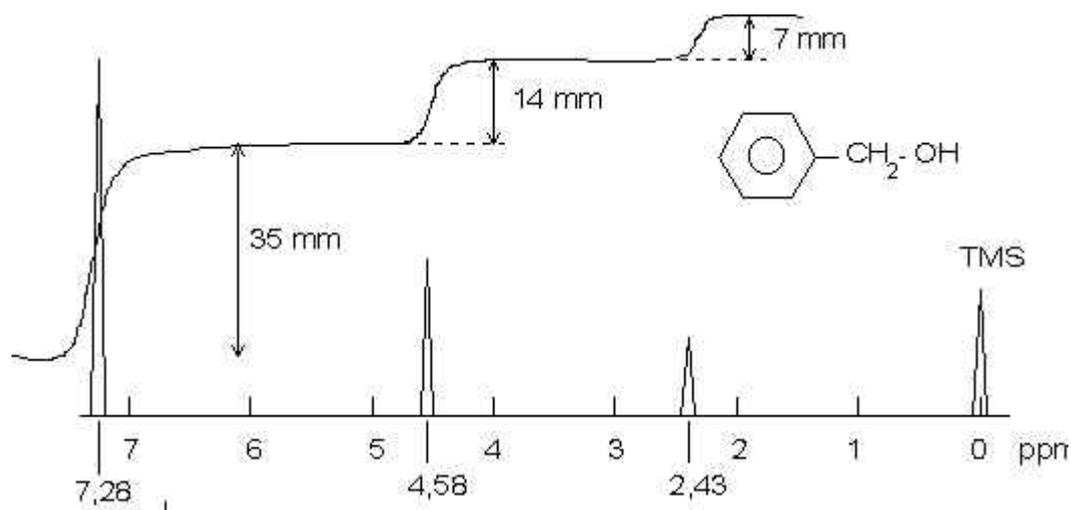
Il est intéressant de déterminer la cause des valeurs élevées des déplacements chimiques des protons aromatiques et éthyléniques, alors que celui du proton acétylénique est relativement faible.

Placés dans un champ magnétique, les électrons p du noyau benzénique peuvent être considérés comme deux éléments de courant, s'opposant au champ magnétique appliqué. Ils créent autour du noyau des zones d'anisotropie magnétique provoquant pour les protons situés dans ces zones un déplacement du signal correspondant, soit vers les champs faibles (déblindage), soit vers les champs forts (blindage)



## 2.4. Intégration des signaux.

Dans un spectre RMN l'énergie absorbée par une espèce donnée de protons est proportionnelle au nombre de protons mis en jeu. C'est-à-dire que l'intensité du signal, qui est mesurée par sa surface, est proportionnelle au nombre de protons intéressés. Avec les spectrographes courants l'intégration des aires des signaux peut être obtenue directement et se présente sous la forme d'une série de paliers (figure suivante). La hauteur de chaque palier est proportionnelle à l'aire intégrée du signal correspondant.

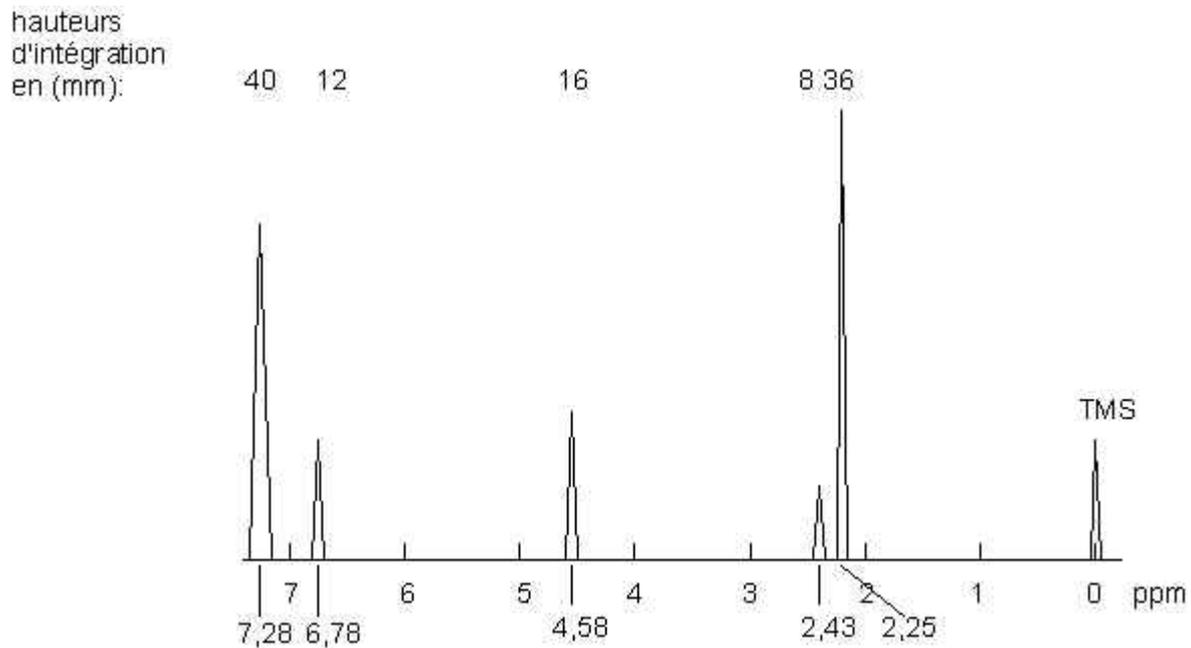


Le spectre représenté ci-dessus est celui de l'alcool benzylique. La hauteur du palier correspondant aux protons aromatiques est de 35 mm. Celle du palier correspondant au groupe  $-CH_2-$  est de 14 mm, soit bien les  $2/5$  de 35 mm. Même raisonnement pour le proton de la fonction alcool.

Il est très important de noter que l'intégration ne fournit pas le nombre de protons en valeur absolue. On pourrait tout aussi bien avoir un nombre de protons égal à 10, 4 et 2 pour le spectre ci-dessus.

### Application à des mélanges

Le spectre suivant correspond à un mélange d'alcool benzylique et de 1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène :  $\delta_{Ar-H} = 6,78$  ;  $\delta_{methyl} = 2,25$ ). La courbe d'intégration permet de doser les constituants du mélange :



On remarque que 1 proton de l'alcool benzylique intègre pour 8 mm ( $\delta = 2,43$  ppm), et que 3 protons du mésitylène intègrent pour 12 mm ( $\delta = 6,78$  ppm). On ramène tout à 1 (de manière à rapporter à 1 molécule de chaque produit : 1 molécule d'alcool benzylique  $\rightarrow$  8 mm et

1 molécule de mésitylène  $\rightarrow$  4 mm

Il y a donc deux fois plus d'alcool benzylique que de mésitylène dans le mélange : 67% et 33%.

## 2.5. Couplage spin - spin

### 2.5.1. Phénomène de couplage

Dans le spectre d'un composé dissymétrique du type  $A_2CH - HCX_2$  dans lequel A et X provoquent une différenciation considérable du déplacement chimique des protons  $H_{(A)}$  et  $H_{(X)}$ , les signaux de ces mêmes protons ne se présentent pas sous la forme de raies uniques, mais sous la forme de deux doublets centrés sur les fréquences auxquelles résonneraient  $H_{(A)}$  et  $H_{(X)}$  s'ils n'étaient pas couplés. La même distance J mesurée en Hertz sépare les composantes de ces deux doublets et elle est indépendante du champ magnétique appliqué.

On peut donner de ce phénomène la représentation simpliste qui suit : Le proton  $H_{(X)}$  peut être considéré comme un petit aimant, qui, lorsqu'il est de spin  $\pm \frac{1}{2}$ , induit un champ local,  $\Delta H$  au niveau du proton  $H_{(A)}$ . Ce champ local  $\Delta H$ , évidemment indépendant du champ appliqué  $H_0$ , se retranche du champ  $H_0$  lorsque  $H_{(X)}$  est de spin  $-\frac{1}{2}$ . Le

proton  $H_{(A)}$  est donc soumis, suivant le spin de  $H_{(X)}$ , aux champs  $H_0 - \Delta H$  ou  $H_0 + \Delta H$  et il va résonner à l'une des deux fréquences suivantes :

$$\nu_A^+ = \frac{\gamma}{2\pi}(1-\sigma)(H_0 - \Delta H), \nu_A^- = \frac{\gamma}{2\pi}(1-\sigma)(H_0 + \Delta H)$$

$$\text{avec } |J| = |\nu_A^+ - \nu_A^-| = \frac{\gamma}{2\pi} \Delta H (1-\sigma)$$

Le champ  $\Delta H$  étant indépendant de  $H_0$ ,  $J$  est indépendant de  $H_0$  et on le mesure en Hertz. Il est à noter que cette explication n'a pas le moindre sens physique. Elle permet cependant d'arriver à des résultats en accord avec l'expérience.

### 2.5.2. Spectres de types simples.

Le calcul du spectre théorique de deux protons  $H_A$  et  $H_B$  couplés entre eux avec une constante de couplage  $J$  conduit aux résultats schématisés ci-dessous :

Le spectre se compose de quatre raies systématiquement disposées par rapport à la fréquence  $\frac{\nu_A + \nu_B}{2}$  et dont les positions sont données par la relation :

$$\nu_i = \frac{\nu_A + \nu_B}{2} \pm \frac{1}{2}J \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta\nu)^2 + J^2}$$

(On pose  $D = (\Delta\nu)^2 + J^2$ ). L'intensité des composantes extérieures de ce système est proportionnelle à  $I - J/D$  ;

Comme le montre la figure précédente, l'allure du spectre de deux protons couplés entre eux varie selon le déplacement chimique relatif  $\Delta n$  des deux protons et selon la valeur du couplage  $J$ .

Lorsque le déplacement chimique  $\Delta n$  est grand devant  $J$ , il est d'usage de désigner les deux protons par deux lettres très espacées dans l'alphabet ( $A$  et  $X$  par exemple). Lorsque  $\Delta n$  est de l'ordre de grandeur de  $J$  ils seront nommés  $A$  et  $B$ . Deux protons de même déplacement chimique seront nommés  $A$  et  $A$ .

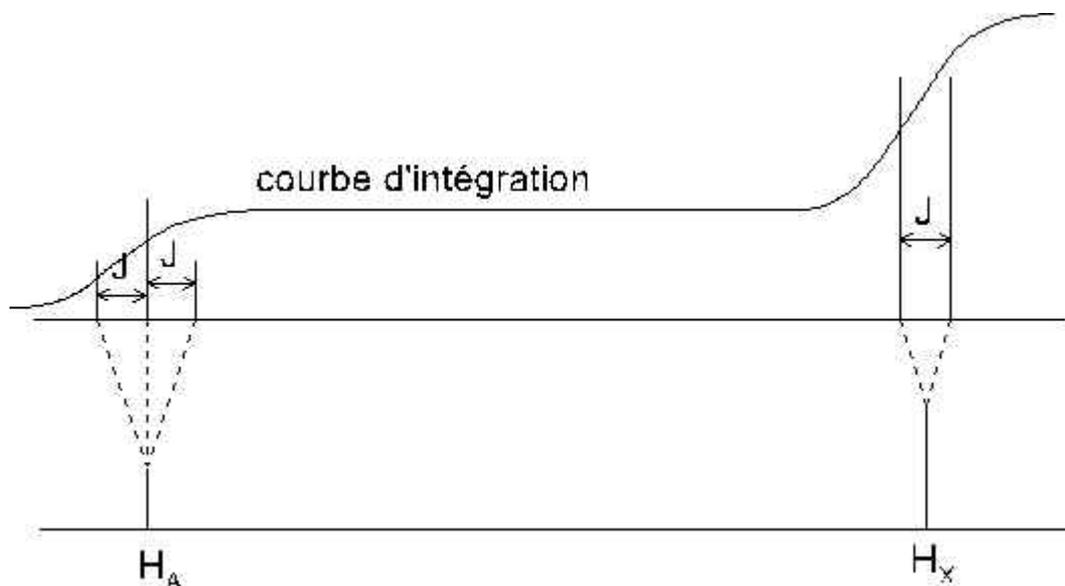
Cette nomenclature est facilement généralisée à plusieurs protons. Trois protons conduiront à un spectre  $ABX$  si  $|\nu_A - \nu_B|$  est du même ordre de grandeur que  $J_{AB}$ ,  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$  et si  $|\nu_A - \nu_X|$  et  $|\nu_B - \nu_X| \gg J_{AB}$ ,  $J_{AX}$  et  $J_{BX}$ .

#### 2.5.2.1. $\Delta\nu \gg J$ : spectre de type $AX$ .

Le spectre se compose de quatre raies d'égale intensité se répartissant en deux doublets symétriques par rapport aux fréquences  $\nu_A$  et  $\nu_B$ .

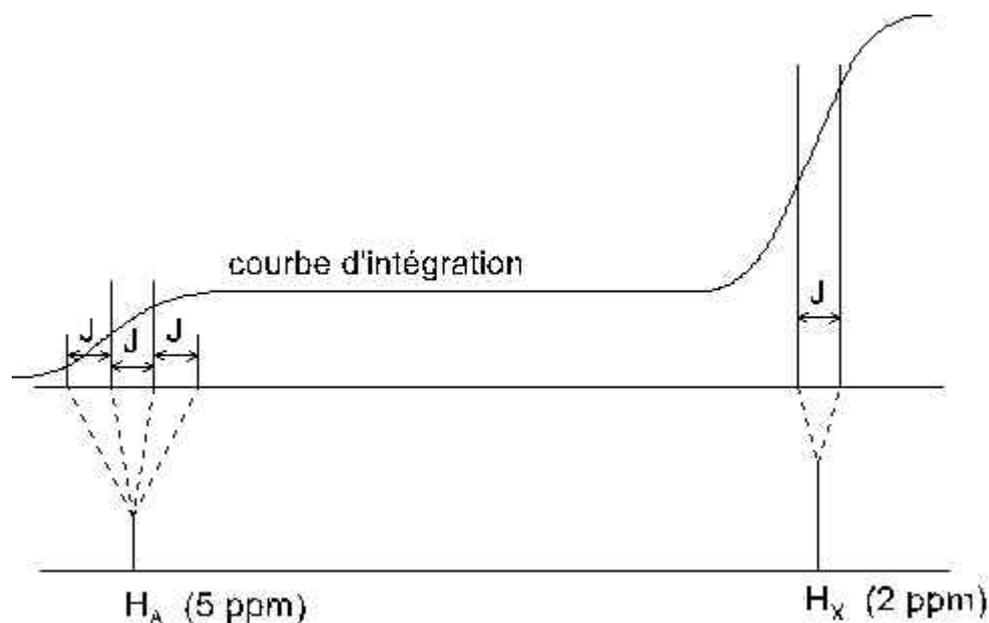
### 2.5.2.2. Spectres de type $AX_2$ .

Considérons un proton  $H_A$  couplé avec deux protons  $H_X$  magnétiquement équivalents et tels que la constante de couplage  $J_{AX}$  de  $H_A$  avec chaque  $H_X$  soit la même et que  $J_{AX}$  soit très petit devant  $|\nu_A - \nu_X|$ . Le spectre présente l'allure suivante : Le proton  $H_A$  donne naissance à un triplet dont les composantes (d'intensité relative 1-2-1) sont séparées par un intervalle  $J$ , les protons  $H_X$  donnent naissance à un doublet dont les composantes d'intensité égale sont séparées par le même intervalle  $J$ .



### 2.5.2.3. Spectres de type $AX_3$ .

On peut de la même manière reconstituer le spectre d'un composé tel que  $CH_3 - CHBr_2$ , qui présente des déplacements chimiques valant environ 2 ppm pour les trois protons du méthyle et 5 ppm pour le proton de  $CHBr_2$  :



#### 2.5.2.4. Spectre $AX_n$ .

D'une manière générale, on montre que le spectre d'un proton  $H_A$  couplé avec  $n$  protons équivalents est un multiplet composé de  $n + 1$  raies dont les intensités relatives sont comme les nombres du triangle de Pascal (ou comme les coefficients du binôme  $(1 + x)^n$ ).

#### 2.5.2.5. Autres types de spectres.

Nous étudierons ces spectres au cas par cas (type  $ABX$ ,  $ABC$ ,  $AB_2$ , etc ...)

#### 2.5.3. Valeurs des constantes de couplage (en Hz).

	0		11 à 18		0 à 1,5		6 à 9
	2 à 9		6 à 14		0,5 à 2		1 à 3
	10 à 13		0,5 à 3,5		4 à 10		0 à 1
					5,7		

