

#### IV-4-Courbe d'intégration

La courbe d'intégration est une courbe au-dessus de chaque pic, correspond au nombre d'atomes d'hydrogène équivalents responsables du signal. C'est de mesurer la surface des différents pics ou ensembles de pics proches. La surface d'intégration est proportionnelle au nombre de protons correspondants.

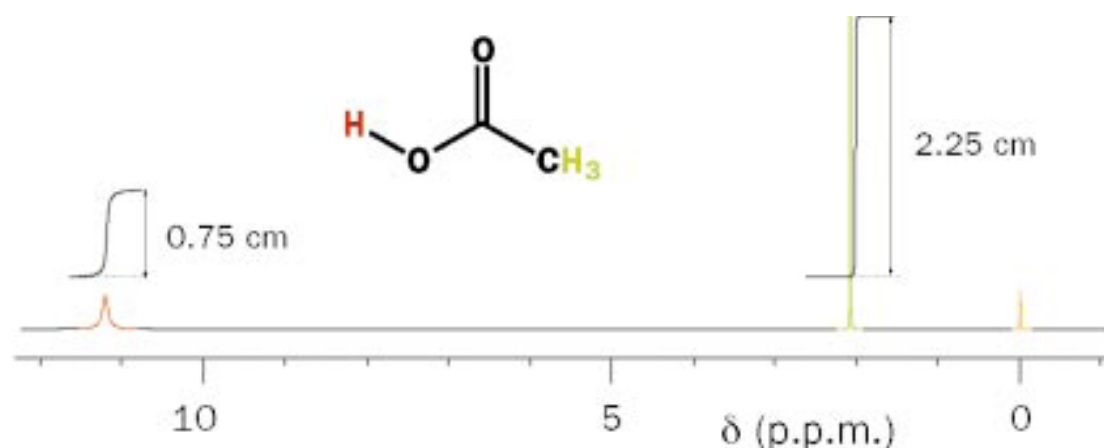
Nombre d'hydrogène  $N_{(H)}$  correspondants à chaque pic, est donné par la formule suivante:

$$N_{(H)} \text{ d'un pic} = \frac{\text{valeur de l'intégration du pic} \cdot \Sigma H}{\Sigma \text{Intégrations}}$$

Exemple de l'acide acétique

$$N_{(H)} \text{ du pic à } 11.25 \text{ ppm} = \frac{0.75 \text{ cm} \times 4}{0.75 + 2.25} = \frac{3}{3} = 1H$$

$$N_{(H)} \text{ du pic à } 02.10 \text{ ppm} = \frac{2.25 \text{ cm} \times 4}{0.75 + 2.25} = \frac{9}{3} = 3H$$



#### IV-5-Couplage spin-spin

Il s'agit d'interactions magnétiques entre les spins des protons voisins. Ce phénomène peut être interprété de la manière suivante: Lorsqu'un proton observé possède des protons voisins, le moment magnétique,  $\mu$ , des voisins peut venir modifier le champ appliqué au niveau du protons observé, soit en l'augmentant, soit en le diminuant. Soumis aux effets d'un seul noyau « voisin », le noyau « étudié » se trouve en présence de deux situations de même probabilité.

Le noyau étudié peut percevoir le noyau voisin dans l'état de spin  $m = 1/2$  ou dans l'état opposé  $m = -1/2$ . Cette interaction, appelée « interaction spin-spin », se traduit par l'existence d'un champ  $B_s$  créée au niveau du noyau étudié par le spin du voisin.

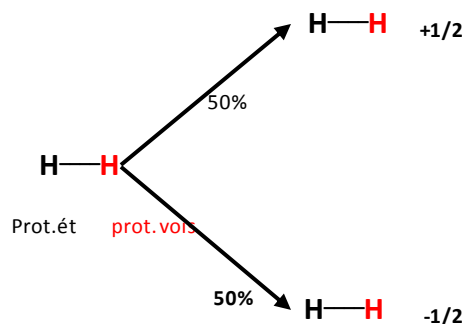
Les spectres obtenus peuvent représenter des systèmes du type AX, AX<sub>2</sub>, AX<sub>3</sub>, A<sub>2</sub>X<sub>3</sub>, AB, AB<sub>2</sub>, AMX, ABX, AA'BB'...etc.

### IV-5-1- Système AX

Si l'on considère une molécule du type  $A_2CH-HCX_2$  dans lequel **A** et **X** ne sont pas identiques, une différenciation du déplacement chimique des protons  $H_A$  et  $H_X$  sera observée.

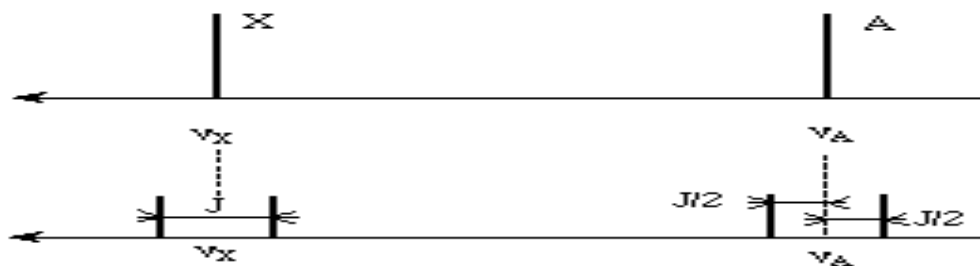
Dans l'état fondamental les noyaux d'hydrogène ont autant de chances de présenter un  $spin + 1/2$  que de présenter un  $spin - 1/2$ .

Lorsqu'il est soumis aux effets d'un seul noyau voisin, le proton étudié peut donc se trouver dans deux situations d'égale probabilité. Il peut percevoir le proton voisin dans l'état de spin  $m = + 1/2$ , ou dans l'état de spin  $m = - 1/2$ .



[http://www.unice.fr/cdiac/cours/rmn\\_web/rmn\\_couplages/c\\_couplage.htm](http://www.unice.fr/cdiac/cours/rmn_web/rmn_couplages/c_couplage.htm)

On constate donc l'apparition d'un *doublet* d'écartement  $J$ . Le phénomène étant parfaitement réciproque, il apparaît également un autre doublet de même écartement centré sur la fréquence  $X$ .



Puisque le couplage est réciproque, le signal de  $X$  est aussi éclaté en deux composantes avec le même écart  $J$ .

L'écart  $J$  séparant 2 raies adjacentes est appelé **constante de couplage** exprimée peut être exprimée soit en unité de champ magnétique (en gauss), soit en unité de fréquence (en hertz) par suite de la relation fondamentale de la RMN qui associe le champ à la fréquence. C'est cette dernière manière de faire qui est usuelle en RMN. On exprime  $J$  en hertz.

Cette constante diminue avec la distance des protons.

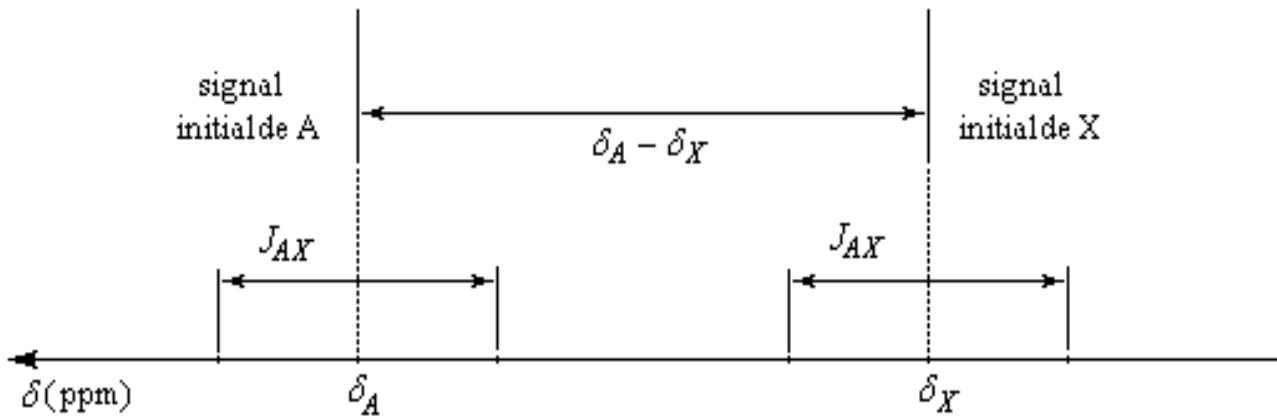
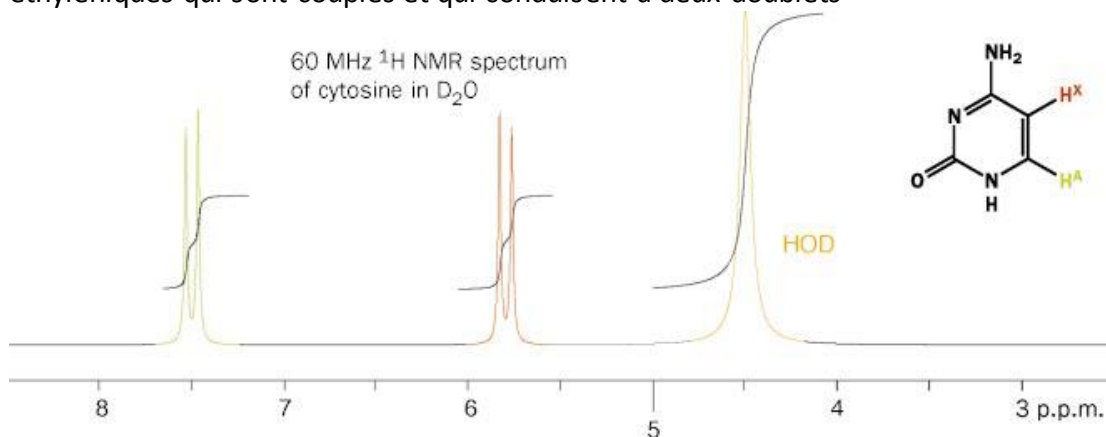


Figure: Spectre résultant de deux noyaux A et X ayant des déplacements chimiques différents et couplés entre eux avec la constante J.

exemple. de couplage spin-spin des protons  $H_A$  et  $H_X$

Le composé cytosine, présente deux signaux qui sont ceux des 2 protons éthyléniques qui sont couplés et qui conduisent à deux doublets



#### IV-5-2-Système AXn

Si on a un couplage avec N autres protons alors le signal sera composé de N+1 raies.

On prend l'exemple le plus simple où n = 2, la description du est spectre **AX<sub>2</sub>**

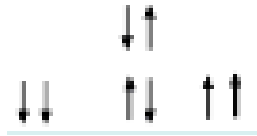
Les deux protons X étant isochrones, leur signal est unique et apparaît au même déplacement chimique  $\delta$ . Comme ils sont couplés avec un seul proton A, ils subissent une seule interaction spin-spin et donnent un doublet dont les raies devraient avoir leurs surfaces identiques dans le rapport 1:1.

Etat de spin de A

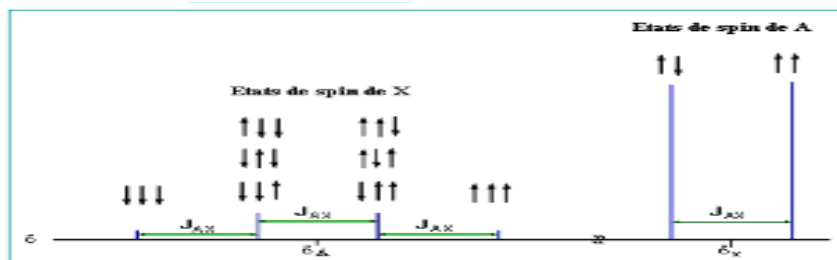


Pour le proton A Champ local au voisinage de  $H_A$  perturbé par les différents arrangements des spins des 2 protons X (que nous appellerons maintenant X1 et X2) on observe un triplet dont le rapport est de 1 : 2 : 1

Etat de spin de X



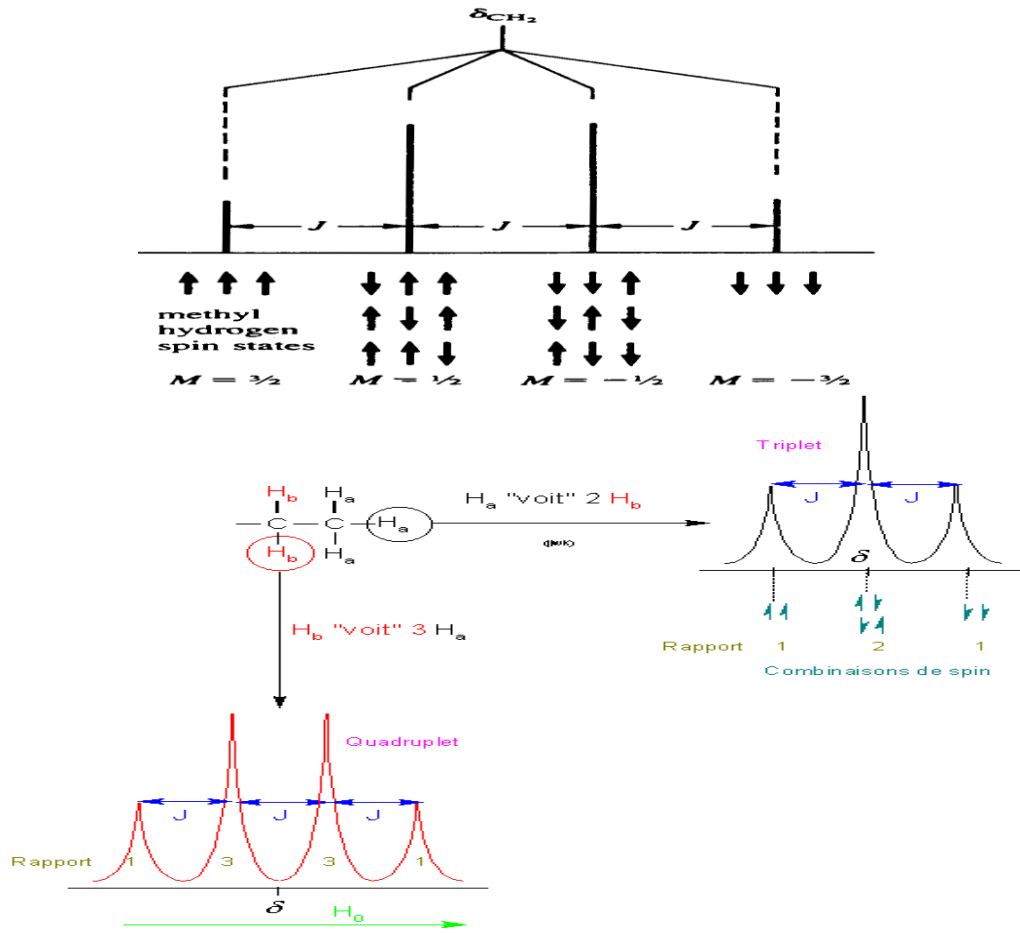
On obtient ainsi signal pour A appelé quadruplet , d'intensités relative 1 : 3 : 3 : 1, à  $\delta_A$  et espacées de la constante de couplage  $J_{AX}$ .



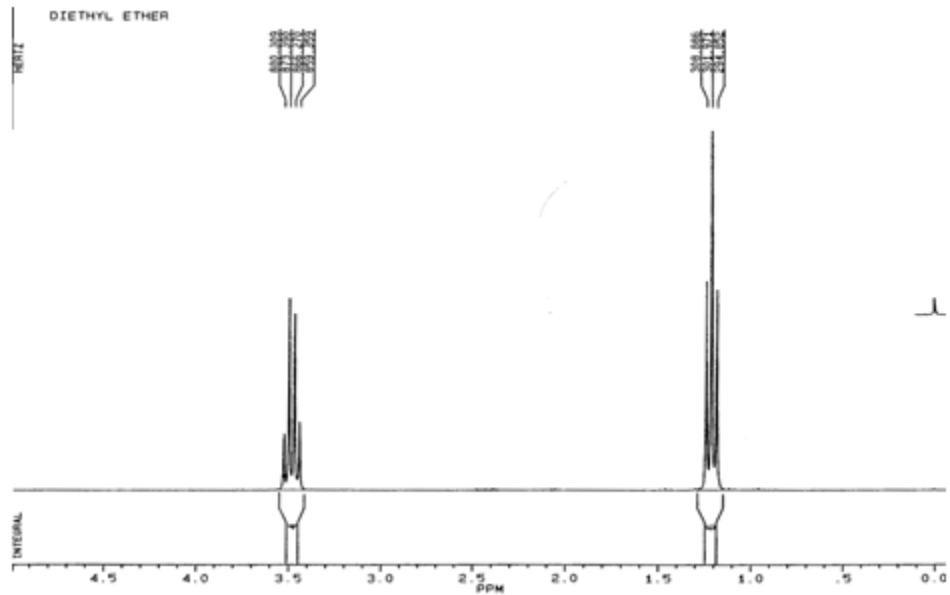
Source: <https://studylibfr.com/doc/3322009/rmnh>

### IV-5-3-Système A2X3 (Exemple: CH3- CH2 – X)

le méthylène -CH<sub>2</sub>-, s'il est couplé uniquement aux trois protons du méthyle -CH<sub>3</sub>, conduit à un signal composé de 3 PLUS 1 raies (quadruplet) d'intensités dans le rapport 1 3 3 1.



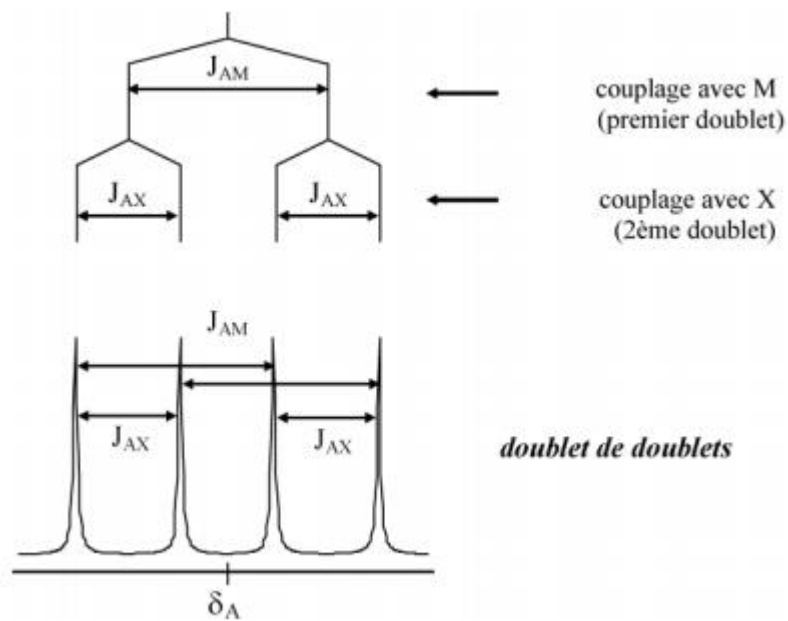
(Exemple: diethyl éther )



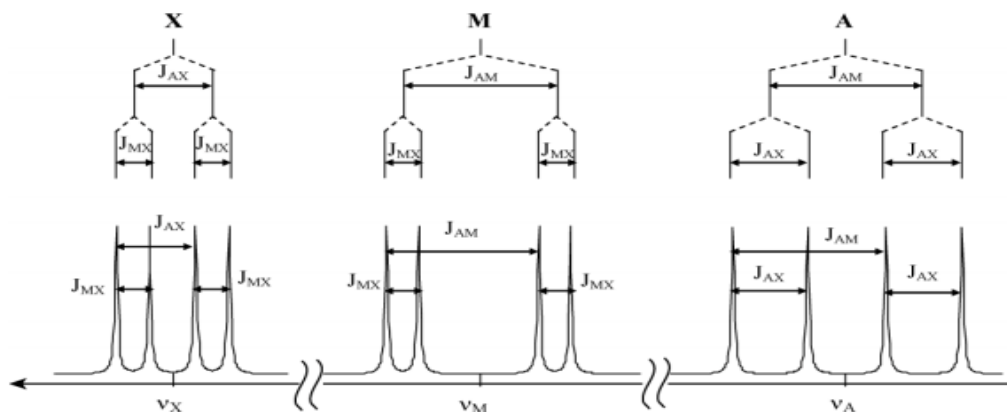
#### IV-5-4-Système AMX

Le système AMX consiste en trois spins avec des déplacements chimiques et des constantes de couplage différents telles que  $J_{AM} \neq J_{AX} \neq J_{MX} \neq 0$ .

le spin A couplé une première fois au spin M avec une constante  $J_{AM}$  donne un premier doublet. D'autre part, le spin A est couplé aussi au spin X avec une constante  $J_{AX}$  : on obtient un doublet de doublet.



On obtiendrait exactement le même résultat en procédant d'abord par un dédoublement avec le couplage selon  $J_{AM}$ , puis un deuxième dédoublement suivant  $J_{AX}$  sur les branches du premier doublet. Si l'on suit le même raisonnement pour chacun des noyaux A, M et X, le spectre est constitué de 12 raies, trois doublets de doublets centrés respectivement sur les fréquences  $\nu_A, \nu_M, \nu_X$ . (Voir schéma ci-dessous)



#### IV-6-Triangle de Pascal pour le couplage de n noyaux équivalents de spin $I = 1/2$

Le couplage avec  $n$  noyaux équivalents donne un multiplet constitué de  $n + 1$  raies centrées sur le déplacement chimique du noyau, séparées par la constante de couplage et d'intensités relatives dans le rapport des coefficients du développement du binôme  $(1 + x)^n$ , ou données de façon équivalente par la ligne  $n + 1$  du triangle de Pascal :

nombre de voisins	nombre de pics et intensité relative	nom
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

