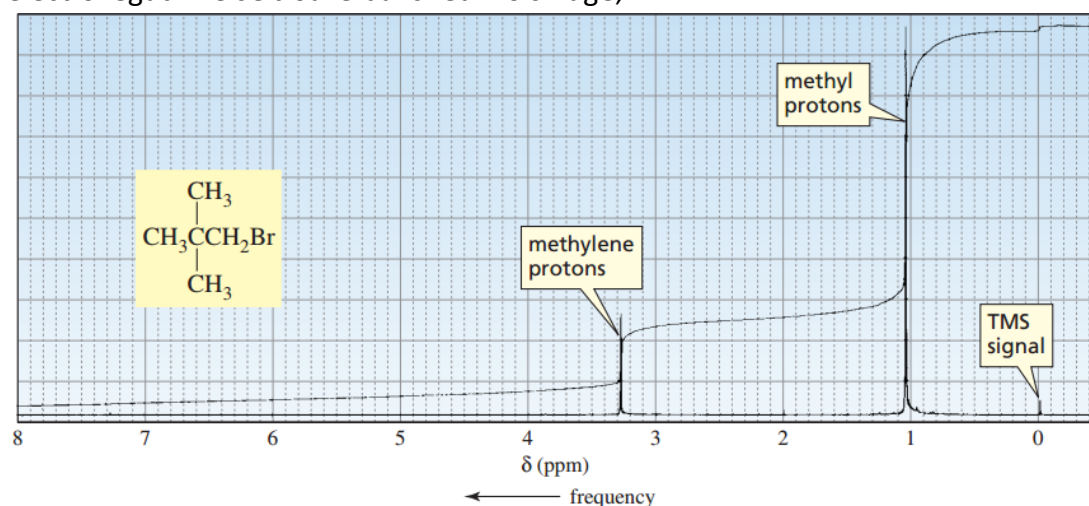


### I-4-1-Electronégativité du voisin (Blindage/déblindage)

La fréquence de résonance de l'atome d'hydrogène dépend de son voisinage. Plus l'atome d'hydrogène est à proximité d'un substituant très électronégatif (oxygène, halogènes, ...), plus il sera déblindé.

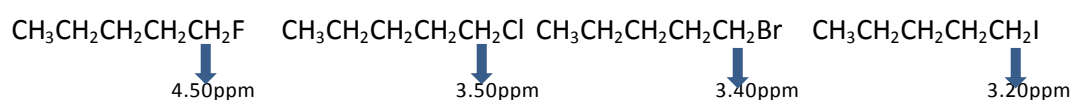
Le blindage est d'autant plus que la densité électronique est plus forte au voisinage du proton et inversement, le déblindage est d'autant plus fort que la densité électronique est plus appauvrie au voisinage du proton. Les groupes électro-donneurs augmentent la densité électronique autour de H et exaltent le blindage. Les groupes électroattracteurs diminuent la densité électronique autour de H et provoquent le déblindage.

Par exemple, Le spectre H-RMN du 1-bromo-2,2-diméthylpropane a deux signaux parce que le composé a deux types différents de protons. Les protons de méthylène (-CH<sub>2</sub>-) sont dits déblindés ( $\delta = 3.40 \text{ ppm}$ ) car proches de l'atome de Brome plus électronégatif. Ils ont le déplacement chimique le plus élevé les protons méthyliques, leur signal apparaît à une fréquence plus élevée que le signal pour les protons de méthyle dits blindés ( $\delta = 1.05 \text{ ppm}$ ) car aucun atome particulièrement électronégatif ne se trouve dans leur voisinage,



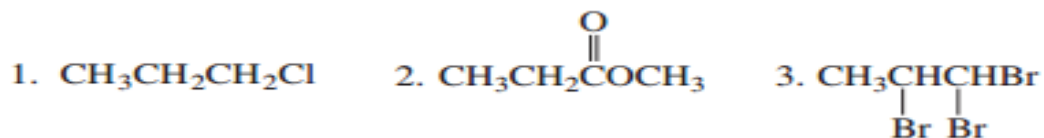
### I-4-2-Electronégativité des halogènes

Le signal des protons de méthylène liés au fluor (le plus électronégatif des halogènes) apparaît à la fréquence la plus élevée, tandis que le signal des protons de méthylène liés à l'iode (le moins électronégatif des halogènes) apparaît à la fréquence la plus basse.



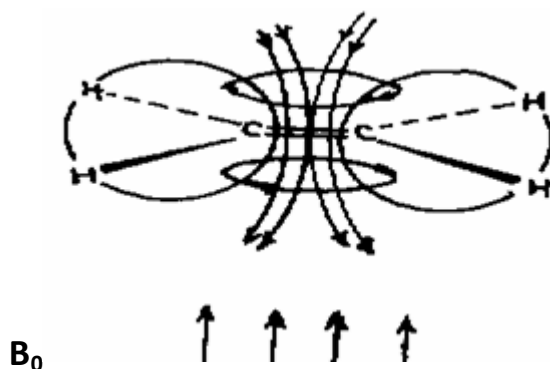
## Application

Quel ensemble de protons dans chacun de ces composés est le moins blindé?



### I-4-3-Déplacements chimique des alcènes

D'une façon générale, les atomes d'hydrogène liés à la double liaison appelés *hydrogènes vinyliques*, ont des déplacements chimiques assez élevés. Cette propriété est liée à la circulation des électrons  $\pi$  dans le champ magnétique extérieur qui induit un champ opposé au champ appliqué dans le centre de la molécule, mais par contre s'ajoute au (avec le) champ appliqué dans la région où se trouvent ces protons.



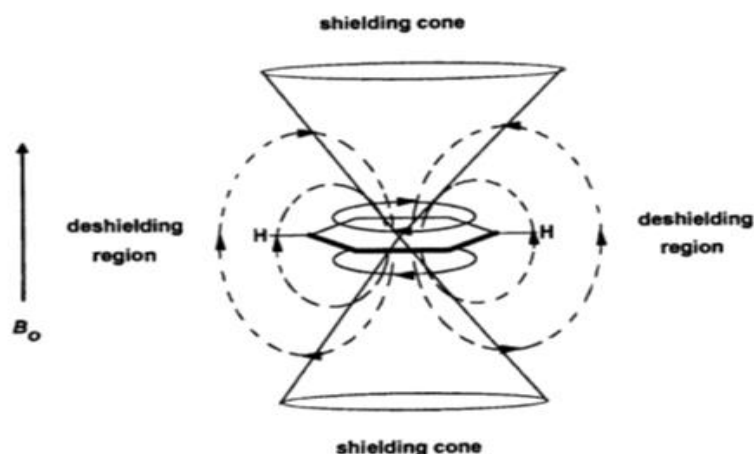
Par exemple, un hydrogène lié à un carbone terminal d'un alcène apparaît à

$\delta = 4,7 \text{ ppm}$ , un hydrogène lié à un carbone interne apparaît à  $\delta = 5,3 \text{ ppm}$ ,

Les protons de l'éthylène par exemple donnent un pic unique à un déplacement chimique :  $\delta = 5,6 \text{ ppm}$ .

### I-4-4-Déplacements chimique des cycles aromatiques

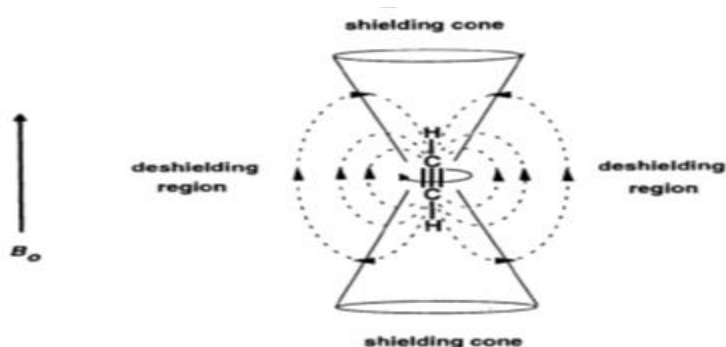
Les protons, qui se trouvent à l'extérieur du cycle, sont alors déblindés par cette anisotropie magnétique et un déplacement chimique plus grand qu'envisagé est alors observé :  $\delta = 6,5 - 8,00 \text{ ppm}$ . Les zones propices au « blindage » ou au « déblindage » peuvent être visualisées par des cônes tels que représentés sur la figure .....



### I-4-5-Déplacements chimique des alcynes

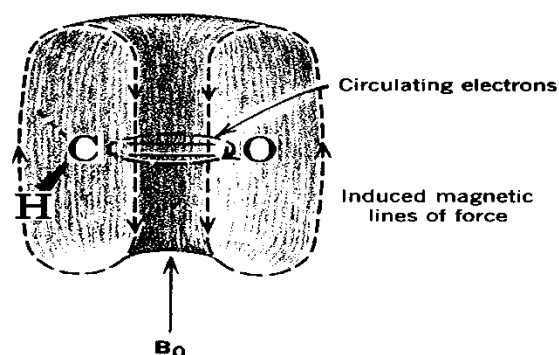
Le champ créé par la circulation des électrons est diamagnétique le long de l'axe reliant les deux carbones sp (diagonaux). Son sens est inversé sur la partie externe des lignes de champ.

Dans le cas des alcynes, le déblindage du proton est beaucoup moins fort ( $\delta = 2.4 \text{ ppm}$ ) que le déblindage observé pour les alcènes et les aromatiques.



### I-4-6-Déplacements chimique des aldéhydes

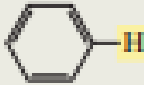

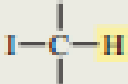

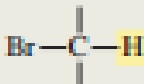

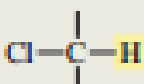

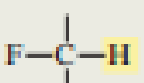



Dans le cas des aldéhyde en plus de l'anisotropie magnétique le proton fonctionnel est directement sur le groupement carbonyle >, son signal déblindé et apparaît dans une plage étroite située aux alentours de  $\delta = 10 \text{ ppm}$



### I-4-7-Déplacements chimique des acides carboxyliques

Dans les acides carboxyliques la densité électronique au niveau du proton fonctionnel est très faible. proton acide résonne dans une plage particulièrement large ( $\delta = 10$  à  $14,5$  ppm).

Les valeurs approximatives des déplacements chimiques pour différents types de protons sont indiquées dans le table suivant:

Type of proton	Approximate chemical shift (ppm)	Type of proton	Approximate chemical shift (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0		6.5–8
$-\text{CH}_3$	0.9		9.0–10
$-\text{CH}_2-$	1.3		2.5–4
	1.4		2.5–4
	1.7		3–4
	2.1		4–4.5
	2.3	$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.3
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.4	$\text{R}-\text{C}=\text{CH}_2$   R	4.7
$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.3	$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$         R     R	5.3
$\text{R}-\text{C}=\text{CH}_2$   R	4.7		Variable, 10–12
$\text{R}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$         R     R	5.3		Variable, 5–8
		$\text{RNH}_2$	Variable, 1.5–4
		$\text{ROH}$	Variable, 2–5
		$\text{ArOH}$	Variable, 4–7

<sup>a</sup>The values are approximate because they are affected by neighboring substituents.