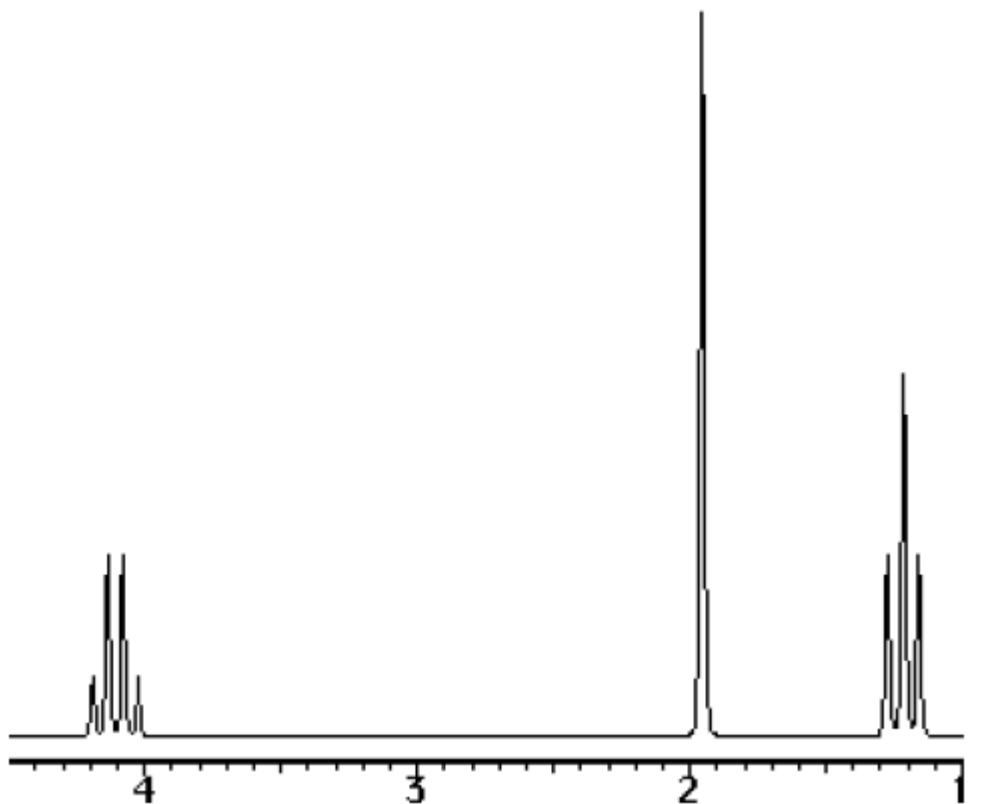


SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON



RMN ^1H

I - INTRODUCTION

La **R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire (**RMN**) est une technique assez récente (travaux de **Bloch** et **Purcell** dans les années 1950)

La **RMN** constitue actuellement la technique la plus puissante et la plus générale d'analyse structurale des **composés organiques**.

I - INTRODUCTION

Le principe de la **RMN** est relativement simple.

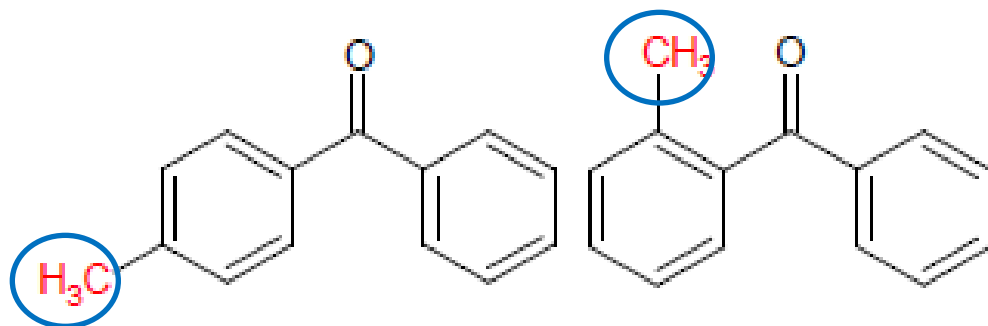
La théorie est toutefois assez complexe.

(traitement mathématique et physique du phénomène lourd)

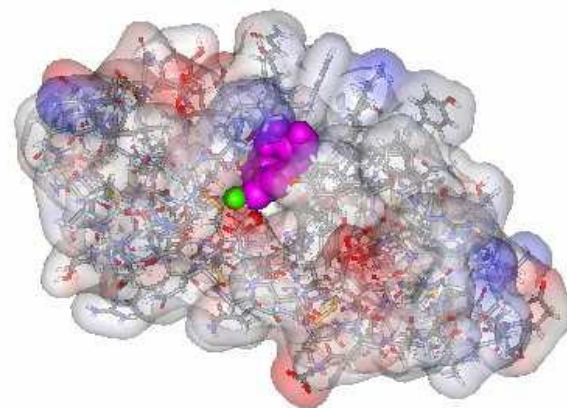
La **RMN** est née en **1946** et a explosé vers de multiples applications :

I - INTRODUCTION

- la chimie avec l'élaboration des structures chimiques et la dynamique moléculaire,



4-méthylbenzophénone ou 2-méthylbenzophénone ??



Complexe aspirine –
phospholipase A2

I - INTRODUCTION

- le domaine médical avec l'**I**magerie par
Résonance **M**agnétique (**IRM**)...

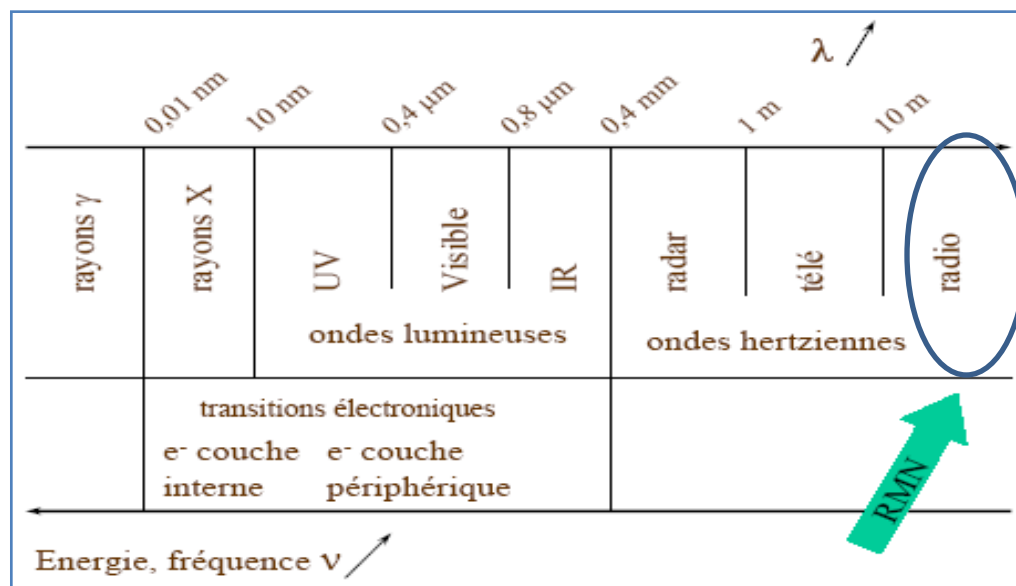


Le qualificatif
"**Nucléaire**" a disparu de
l'intitulé pour ne pas
effrayer (à tort !) les
malades...

I - INTRODUCTION

Définition de la RMN

Mesure de l'absorption d'une radiation dans le domaine des fréquences radio par un noyau atomique placé dans un champ magnétique fort.



$10^7 - 10^6 \text{ Hz}$ ou $\lambda \approx 10^4 \text{ cm}$
énergies $\approx 5 \cdot 10^{-2} \text{ J.mol}^{-1}$

I - INTRODUCTION

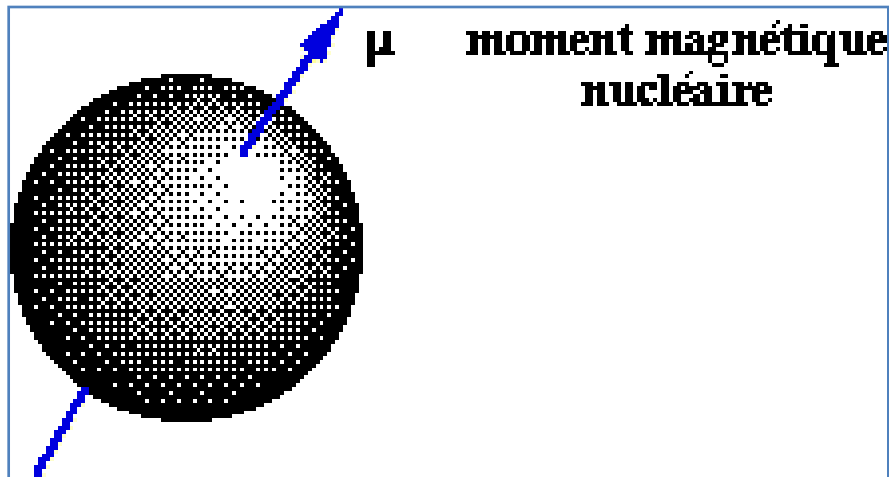
Principe de la RMN

Interaction du moment dipolaire
magnétique de la matière avec la
composante magnétique de la radiation
électromagnétique

II - THEORIE

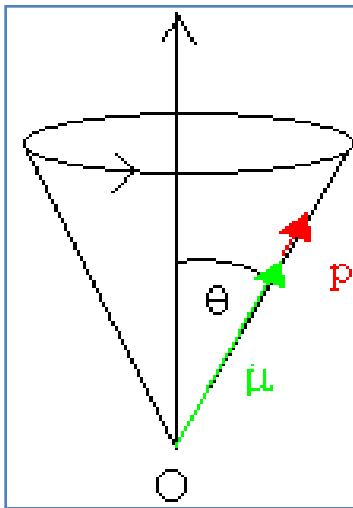
II.1 - Propriétés des noyaux

- Noyau $\equiv$ particule sphérique chargée tournant autour d'un axe, de moment cinétique $\vec{P}$
- A $\vec{P}$ on associe un moment magnétique $\vec{\mu}$



II.1 - Propriétés des noyaux

$\vec{\mu}$ colinéaire à $\vec{P}$ et de facteur de proportionnalité γ



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

γ : rapport gyromagnétique
dépendant du noyau

II.1 - Propriétés des noyaux

➤ Les valeurs de $\vec{P}$ et de $\vec{\mu}$ sont quantifiées :

$$\vec{P} = \hbar \vec{I} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

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

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}, \quad \vec{I} : \text{vecteur spin nucléaire}$$

Le nombre quantique de spin nucléaire I peut avoir une valeur égale à $0, 1/2, 1, 3/2...$

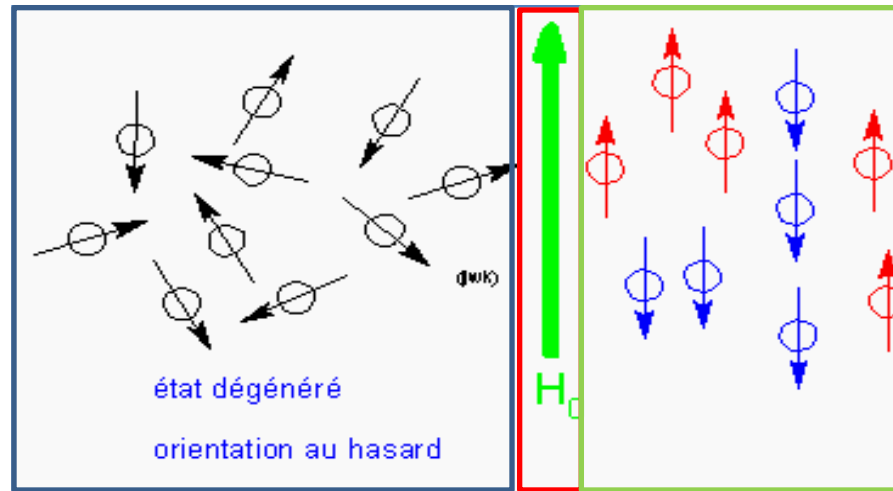
II.1 - Propriétés des noyaux

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

I est un demi entier	$I=1/2$ $^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}$ $I=3/2$ $^{11}\text{B}, ^{23}\text{Na}$ $I=5/2$ $^{17}\text{O}, ^{27}\text{Al}$
I est un entier	$I=1$ $^2\text{H}, ^{14}\text{N}$ $I=3$ ^{10}B
I est nul	$I=0$ $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}$

II. 2 - Interaction spin nucléaire - champ magnétique

- En l'absence de champ magnétique externe, les moments magnétiques de spin sont orientés au hasard.



- Plongés dans un champ magnétique

Moments magnétiques alignées selon la direction du champ imposé

II. 2 - Interaction spin nucléaire - champ magnétique

$(2I+1)$ orientations possibles du moment magnétique



$(2I+1)$ niveaux énergétiques



différentes valeurs du nombre quantique
magnétique m_I :

$$m_I = I, I-1, I-2, \dots -I$$

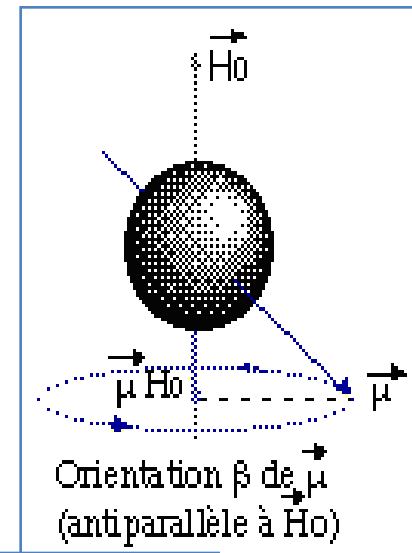
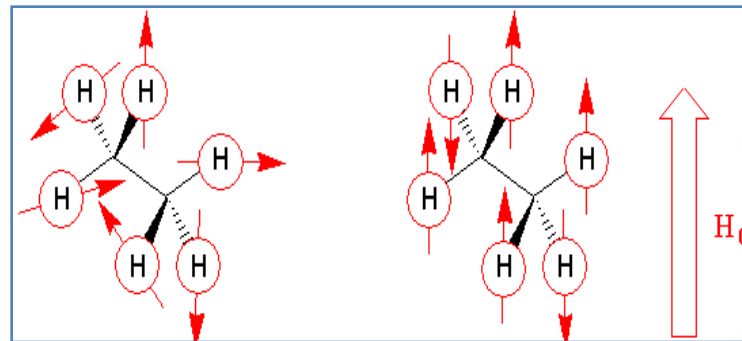
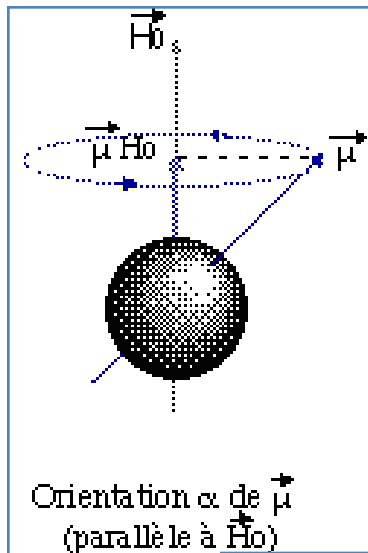
Cas du proton

$$m_I = I, I-1, I-2, \dots -I$$

$$m_I = I = 1/2 \text{ et } m_I = I-1 = -1/2 = -I$$

➤ parallèle ↑

➤ anti-parallèle ↓



Deux orientations par rapport
au champ magnétique externe

Deux états α et β : $E = -\mu \cdot H_0$

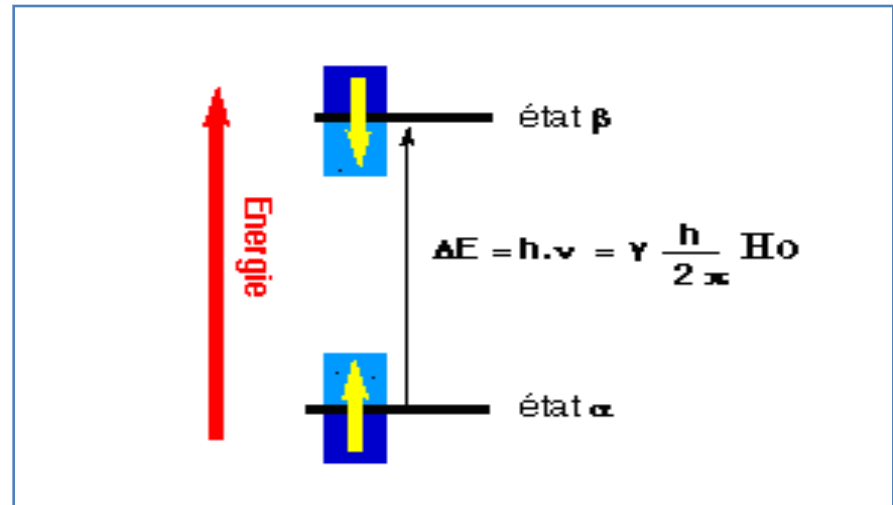
I parallèle au champ

$$\mu = \gamma \hbar I$$

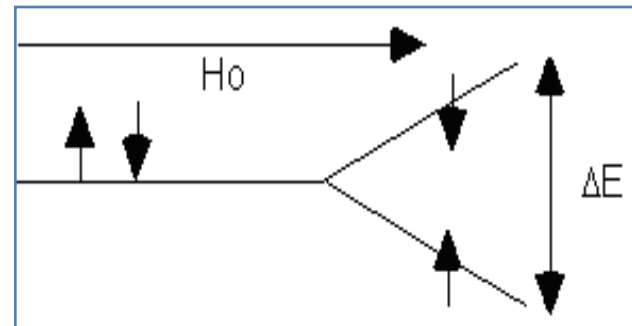
I anti-parallèle au champ

$$\mu = -\gamma \hbar I$$

Etats énergétiques
possibles pour H



ΔE entre les deux états
dépend de la force du
champ magnétique H_0 :



Énergie des spins

Elle dépend du noyau et du champ magnétique B_0 .

$$E_{\alpha} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{h \cdot \gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

$$E_{\beta} = +\frac{1}{2} \cdot \frac{h \cdot \gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

$$\Delta E = \frac{h \cdot \gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

$E \rightarrow$ Energie (J)

$h \rightarrow$ constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s)

$\gamma \rightarrow$ rapport gyromagnétique
(dépend du noyau) ($\text{rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$)

$B_0 \rightarrow$ champ magnétique (Tesla, T)

$\pi \rightarrow$ radian, rad

$$^1\text{H} : \gamma = 26,75 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$$

$$^{13}\text{C} : \gamma = 6,725 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$$

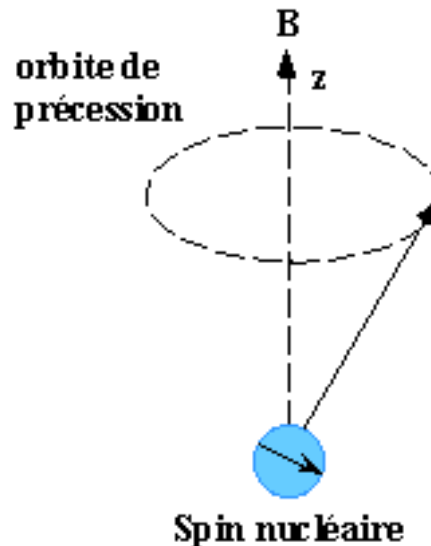


Plus γ est important,
plus le noyau est sensible

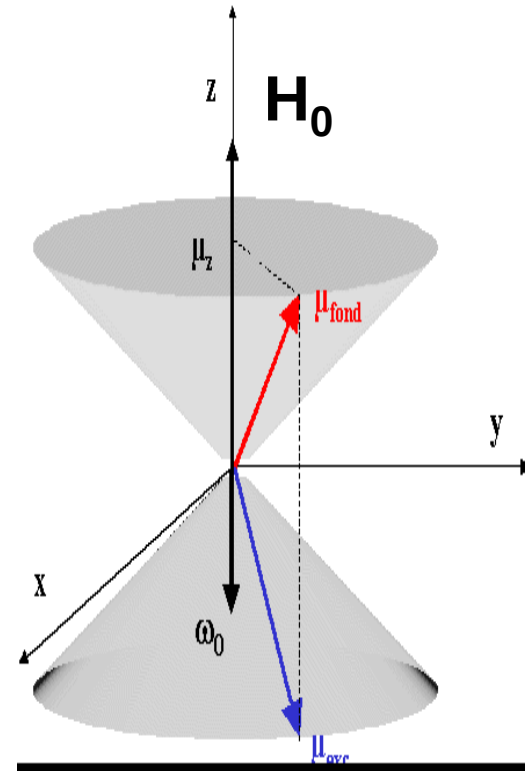
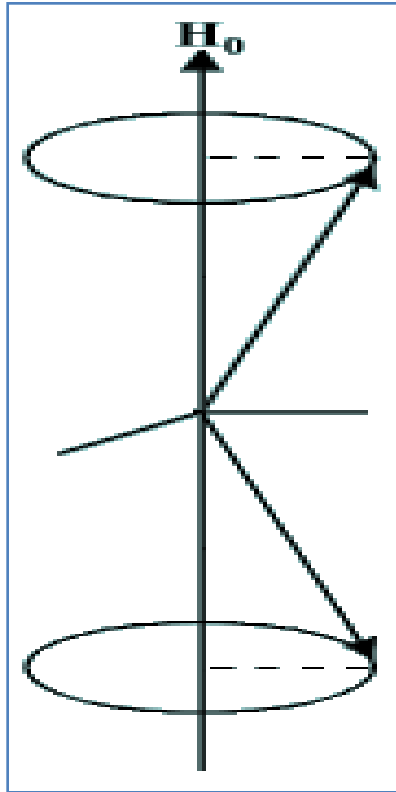
II.3 - Condition de résonance

Cas de la RMN du proton : RMN ^1H ($I = \frac{1}{2}$)

➤ Proton en rotation $\Rightarrow$ mouvement de précession autour de l'axe du champ magnétique externe H_0 de **vitesse angulaire** ω_0



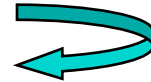
Pour H : 2 états de spin



➤ Mouvement de **précession** avec **vitesse angulaire** ω_0

ω_0 proportionnelle au champ : $\omega_0 = \gamma \cdot H_0$

➤ D'autre part, $\omega_0 = 2 \pi \nu_0$



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

Fréquence de LARMOR

C'est une relation fondamentale de la RMN.

ν_0 : Fréquence de LARMOR (s^{-1} ou Hz)

γ : rapport gyromagnétique ($rad.s^{-1}.T^{-1}$)

H_0 : Champ magnétique (T, Tesla)

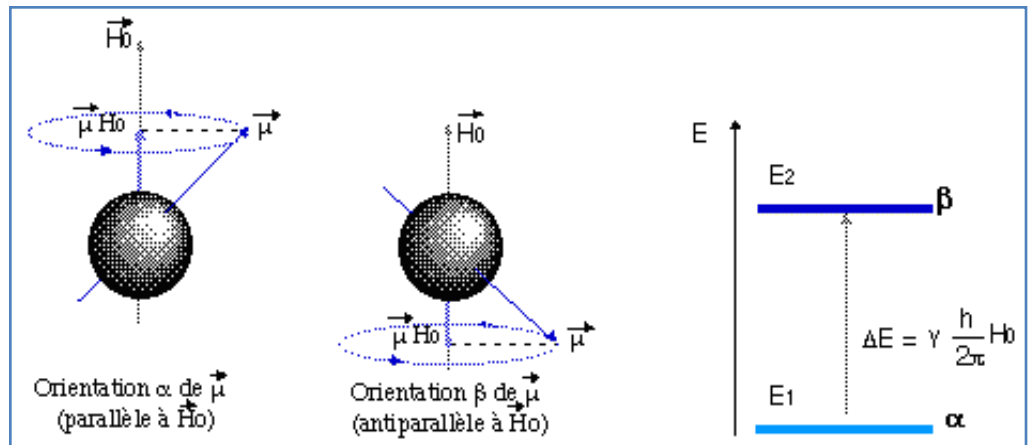
π : rad, radian

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

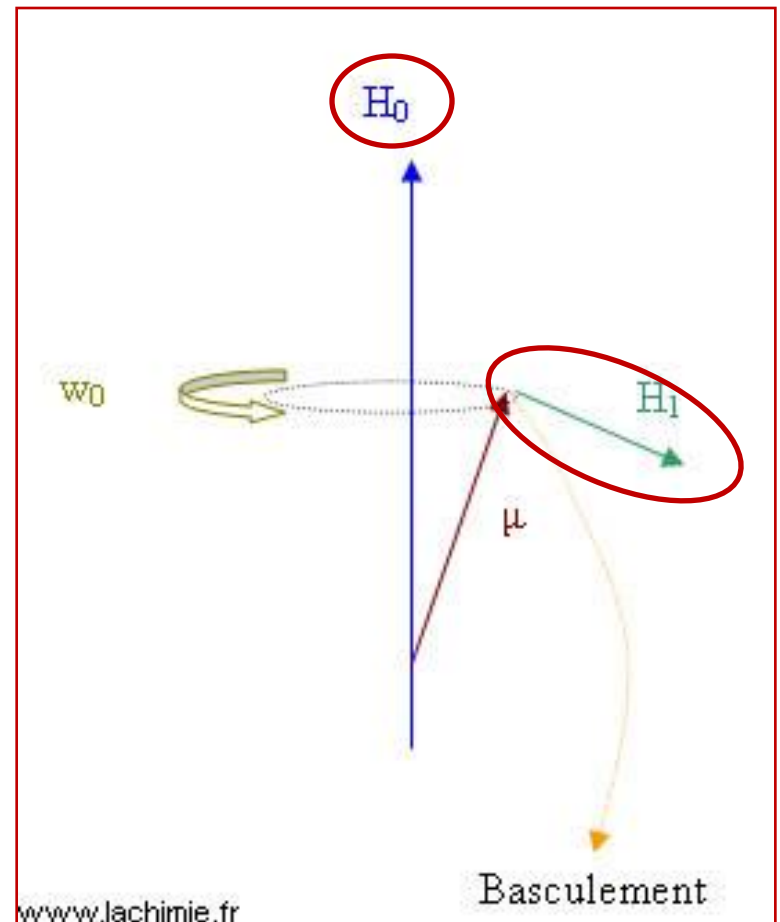
Il est possible d'effectuer une transition
entre les deux niveaux en fournissant
au noyau l'énergie électromagnétique

$$h\nu_0 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot H_0$$

$$h\nu_0 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot H_0$$



➤ L'énergie nécessaire pour passer d'un niveau à l'autre est fournie par un champ $\vec{H}_1$ disposé perpendiculairement à $\vec{H}_0$



La fréquence de transition se situe
dans le domaine des ondes radio

Transition : **résonance** du noyau

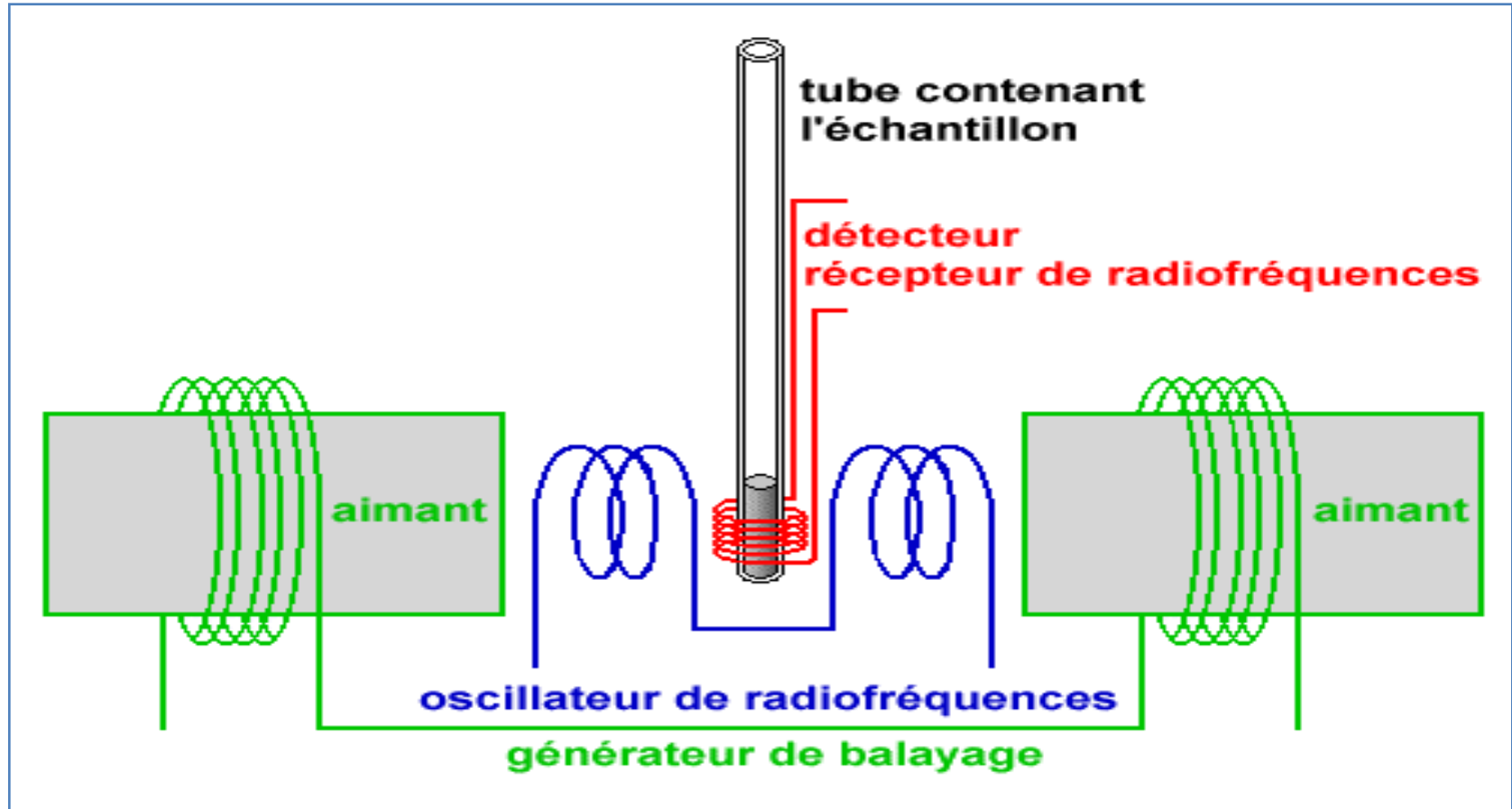
III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 - Principe

La RMN met en jeu 2 phénomènes distincts mais simultanés:

1. Perturbation de l'état d'équilibre
(excitation)
2. Retour à l'équilibre (relaxation)

Dispositif expérimental:



Une bobine est placé à proximité de l'échantillon.

Elle émet une onde électromagnétique dont la fréquence est judicieusement choisie $\Delta E = h\nu_0$

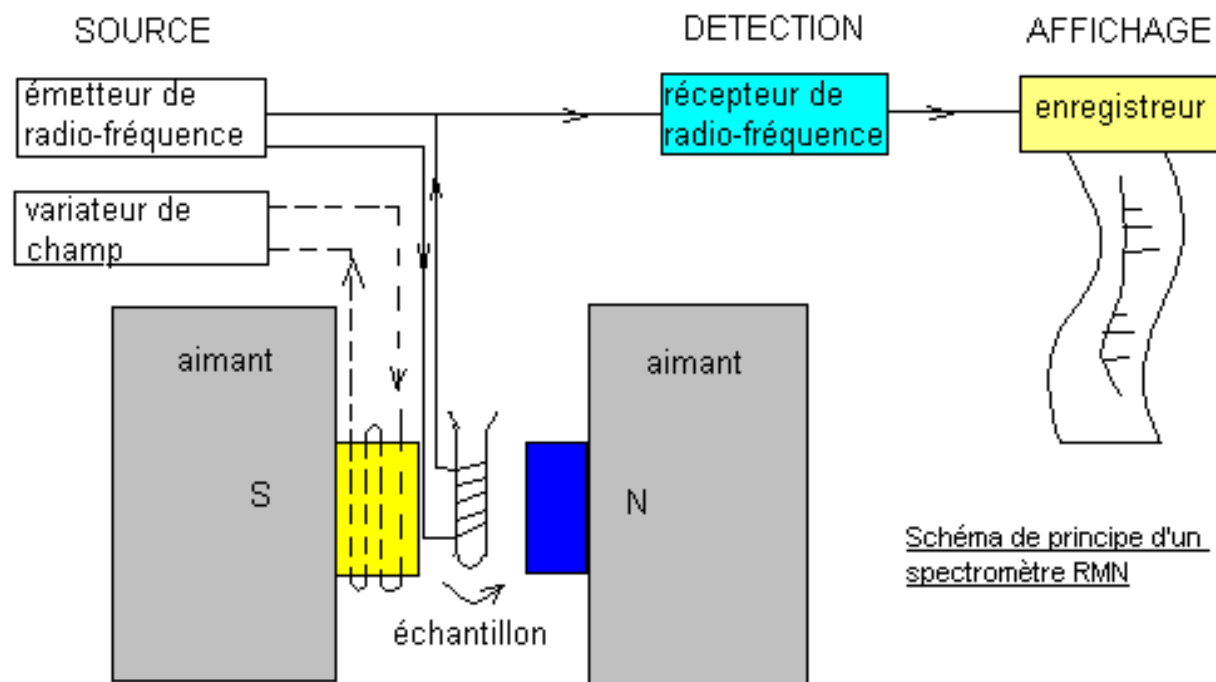
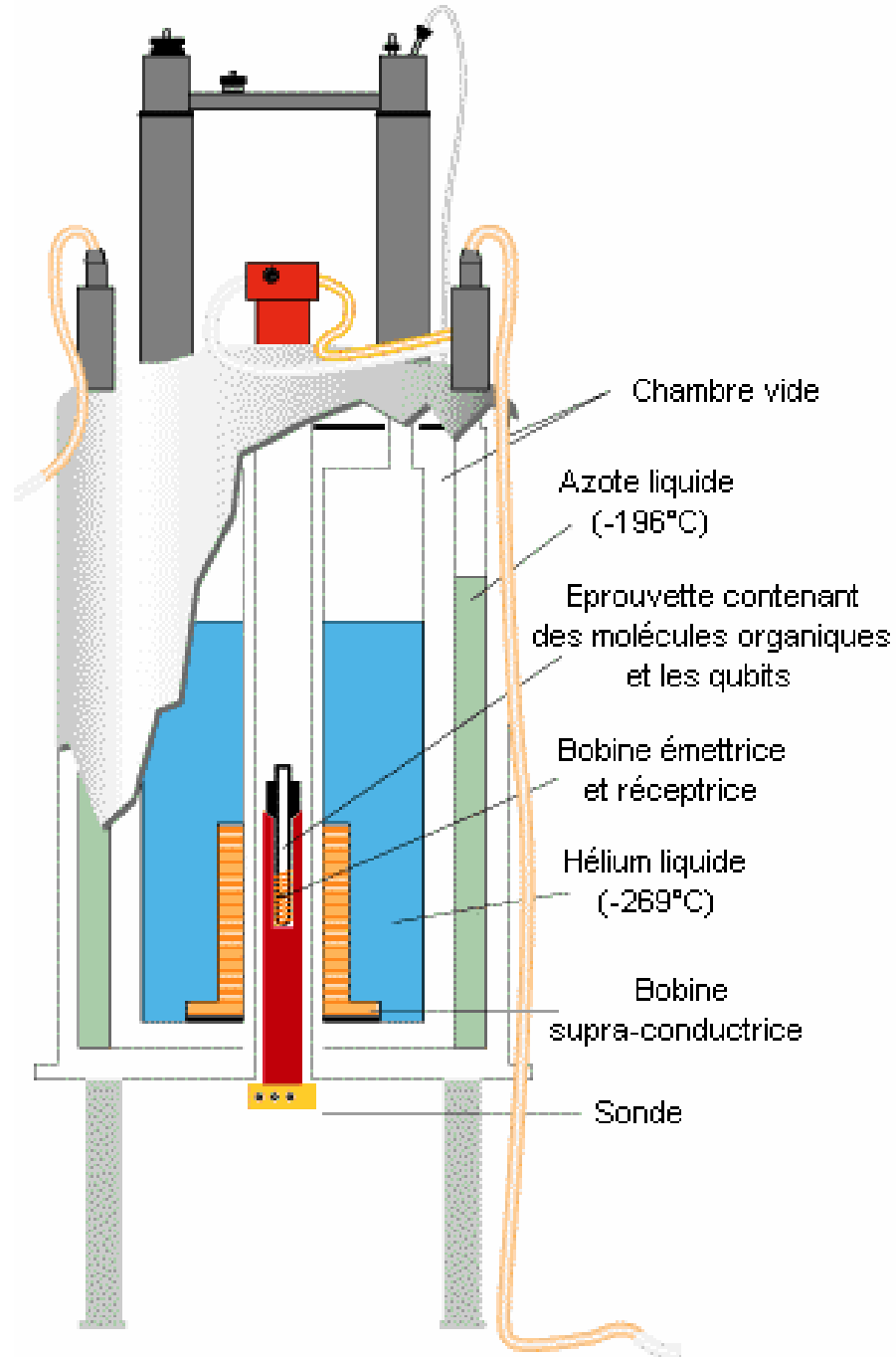
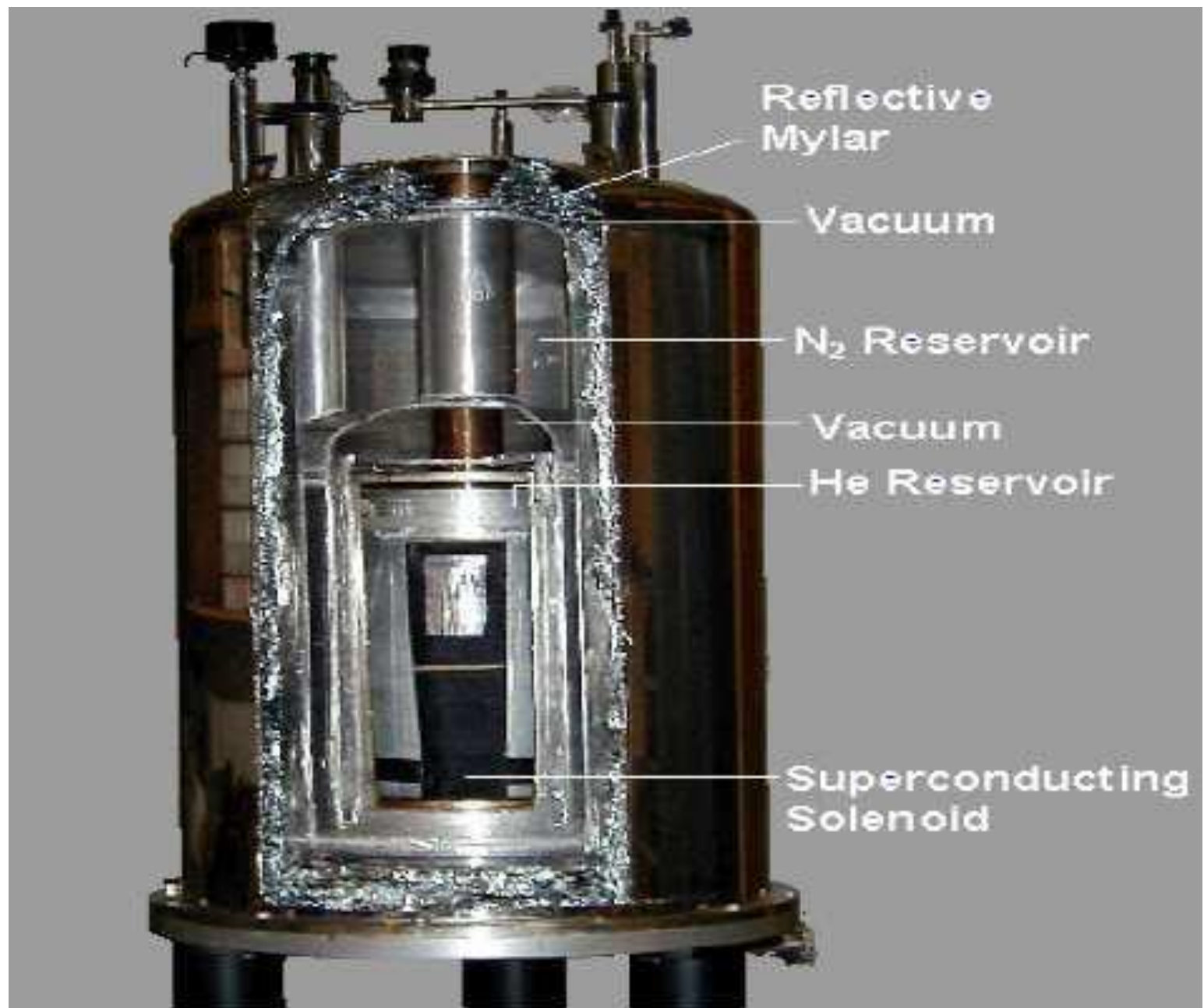


Schéma de principe d'un spectromètre RMN







III - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.2 - Appareillage

Deux types de spectromètres RMN

**Spectromètre à balayage
ou à onde continue**

**Spectromètre à
transformée de Fourier**

III.2.1 - Spectromètre à onde continue

PRINCIPE

Méthode classique :

- balayer la plage de fréquence que l'on désire étudier
- champ magnétique H_0 maintenu constant, ce qui garde les niveaux d'énergie des spins nucléaires constants

Inconvénient principal de la technique à onde continue : beaucoup de temps pour enregistrer un spectre

➤ Pour un proton placé dans **champ magnétique fixe**

pour qu'il y ait **passage d'un état de spin à un autre**, il faut faire **varier la fréquence ν** de la radiation électromagnétique de sorte que cette fréquence soit **égale** à la fréquence de précession de ce proton.

Description simple

- Un aimant fournissant le champ H_0 sépare les états d'énergie du spin nucléaire.
- L'échantillon à analyser est placé au centre de l'aimant, dans une sonde qui contient une bobine émettrice et une bobine réceptrice.

➤ La bobine émettrice fournit le champ oscillant H_1 à la fréquence de Larmor pour le noyau considéré.

➤ On fait varier la fréquence jusqu'à la résonance :
basculement du spin nucléaire de l'état α à l'état β .

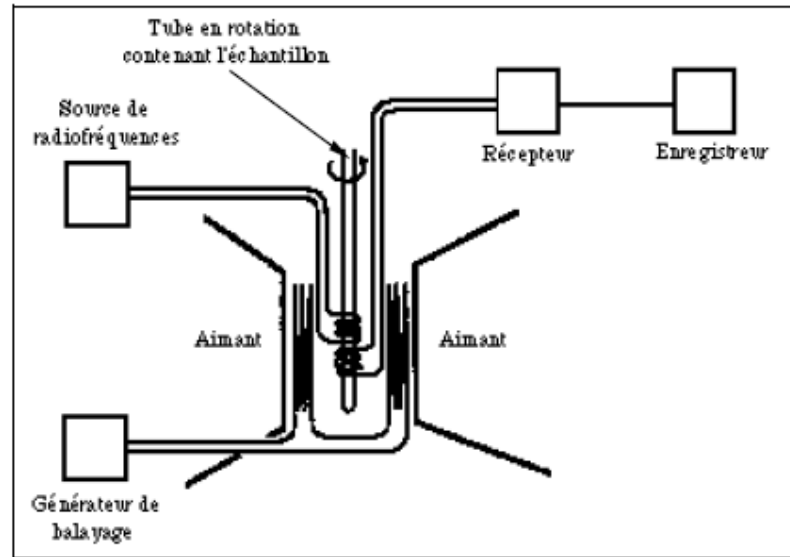


Schéma d'un spectromètre de RMN

➤ On mesure au moment de la résonance une augmentation de courant qui traduit l'énergie absorbée ΔE par l'intermédiaire de la bobine réceptrice.

➤ Ce signal, très amplifié, se traduit par un "pic" sur l'enregistreur.

III.2.2 - Appareil RMN à transformée de Fourier

- Une **pulsation de radiation** (radiofréquence RF) provoque le retournement des spins des noyaux atomiques dans le niveau d'énergie supérieur.
- Les noyaux atomiques sont stimulés simultanément.
- Un signal de RF est émis lorsque les noyaux atomiques retournent à leur état d'origine.
- Signal détecté avec une bobine de récepteur radio perpendiculaire au champ magnétique statique
- Signal numérisé et enregistré sur un ordinateur
- Résultat ensuite converti en un signal de fréquence par une transformée de Fourier

Spectre résultant similaire au spectre produit par balayage

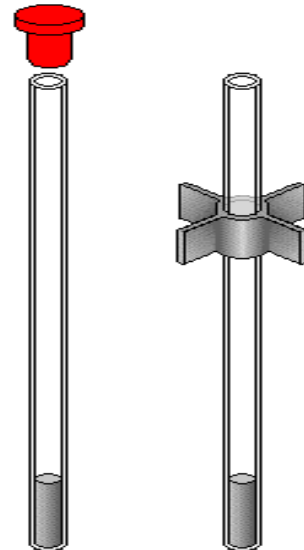
III.3 - Echantillonnage

III.3.1 - Echantillons

RMN en solution

- RMN¹H: quantité de produit nécessaire de **10 à 50 mg**
- Placé dans une tube en verre (probe) mis en rotation au centre d'une bobine magnétique afin d'homogénéiser le champ dans l'échantillon

longueur du tube : 18 cm
diamètre externe: 5 mm
diamètre interne : 4 mm



III.3.2 - Solvants

- Solvant choisi pour l'étude des spectres **dépourvu d'atomes d'hydrogène**
- Solvant le plus courant :
chloroforme deutérié (CDCl_3)

AUTRES SOLVANTS :

tétrachlorure de carbone CCl_4
acétone- d_6
méthanol- d_4
pyridine- d_5
eau lourde (D_2O)...

IV - DEPLACEMENT CHIMIQUE

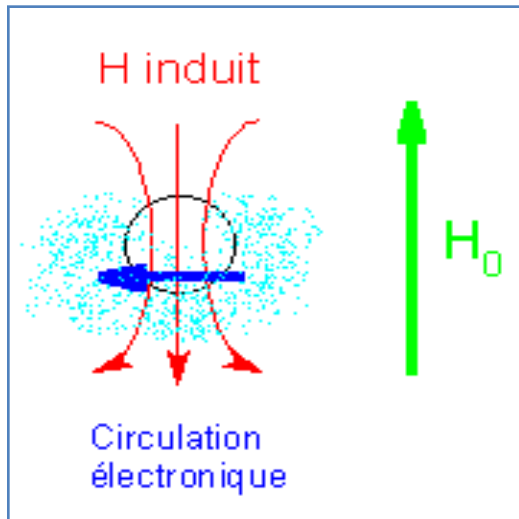
IV.1 - Champ induit et constante d'écran

➤ Si molécule soumise à un champ magnétique externe H_0

⇒ Action du champ sur les spins nucléaires

+

induction d'une circulation des électrons
autour du proton dans un plan $\perp$ à H_0



⇒ champ magnétique induit h_i

- La **fréquence** de résonance d'un noyau est affectée par la présence des **électrons environnants**.

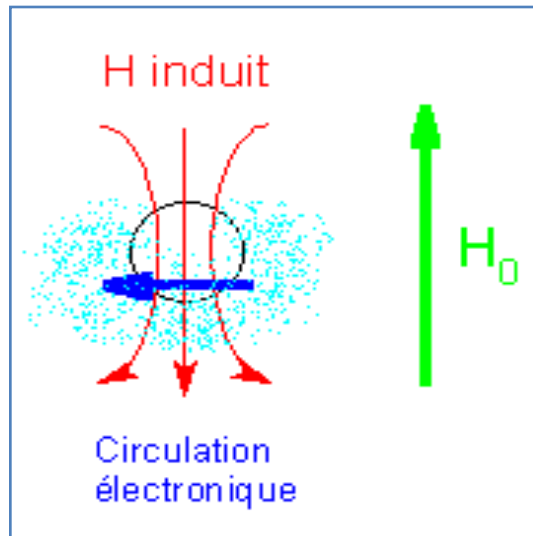
$$h\nu_0 = \gamma \cdot \frac{h}{2\pi} \cdot H_0$$

- Un noyau soumis au champ magnétique $\vec{H}_0$ résonne à **ν_0** .

MAIS

Noyau protégé par son nuage électronique

- Nuage électronique crée un champ $\vec{h}_i = -\sigma_i \vec{H}_0$



σ_i : constante d'écran

- σ_i dépend de la densité électronique autour du noyau i .

⇒ Noyau i soumis au champ local $H_i = H_0(1 - \sigma_i)$

⇒ Fréquence de résonance :

$$\nu_i = \gamma \frac{H_i}{2\pi}$$

Relation de Larmor ⇒

$$\nu_i = \gamma \frac{H_0}{2\pi} (1 - \sigma_i)$$

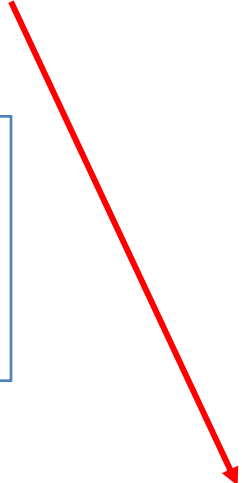
+ σ grande

+ le champ H_1 nécessaire à la résonance sera élevé

$$\nu_i = \gamma \frac{H_0}{2\pi} (1 - \sigma_i)$$



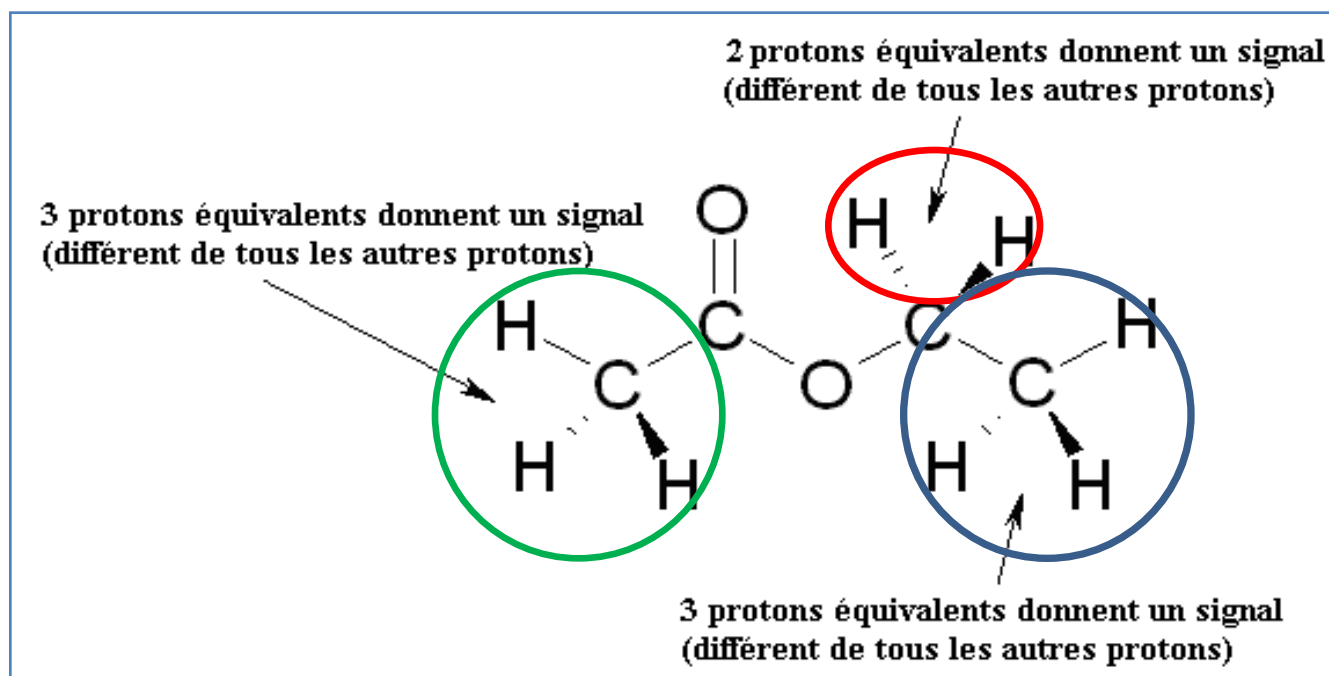
Protons de même environnement chimique :
résonance pour le même champ :
noyaux magnétiquement équivalents



Protons avec des environnements $\neq$:
résonance à des fréquences différentes :
noyaux magnétiquement différents

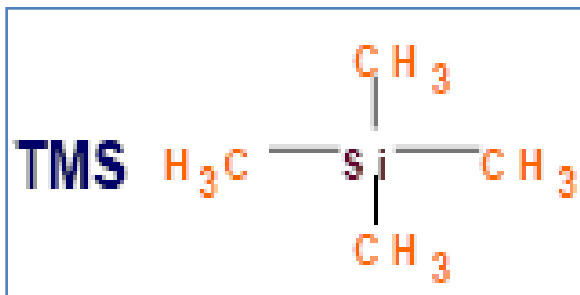
Intérêt fondamental pour le chimiste

⇒ voir toutes les espèces de noyaux magnétiquement différents



IV.2 - Mesure du déplacement chimique

- Position des différentes raies :
 - * fonction de σ_i
 - * par rapport à une référence
- Cas du proton : La référence est le tétraméthylsilane noté TMS



- il est soluble dans les solvants organiques
- inerte chimiquement
- 12 protons équivalents

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

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

➤ Comme $H_{\text{ref}} = H_0 - \sigma_{\text{ref}} H_0 \Rightarrow$

$$\sigma_{\text{ref}} = \frac{H_0 - H_{\text{ref}}}{H_0}$$

$$H_i = H_0 - \sigma_i H_0 \Rightarrow$$

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

$\Rightarrow$

$$\delta_i = \frac{H_i - H_{\text{ref}}}{H_0}$$

$$v_i = \gamma \frac{H_i}{2\pi}$$

$\Rightarrow$

$$\delta_i = \frac{v_i - v_{\text{ref}}}{v_0}$$

δ_i de l'ordre du millionième

- Par commodité, exprimé en **partie par million (ppm)**

$$\delta_{\text{ppm}} = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad \text{sans dimension}$$

- Puisque δ est caractéristique de l'environnement du proton

⇒ **identification des groupes de protons à partir de la valeur de δ**

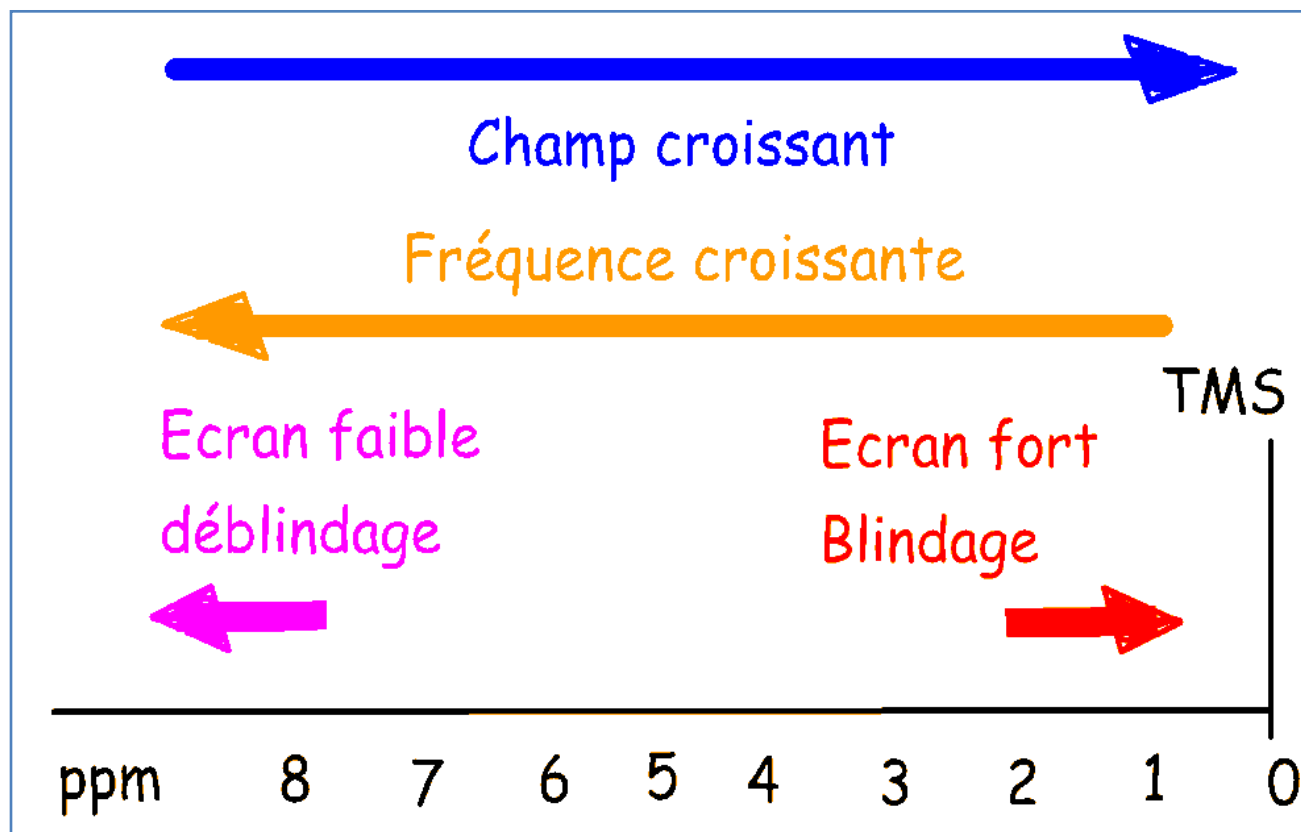
➤ δ propriété moléculaire, indépendante du champ magnétique

Exemple: CH_3Br

Force du champ	$H_0 = 1,41 \text{ Tesla}$	$H_0 = 2,35 \text{ Tesla}$
Radio-fréquence	60 MHz	100 MHz
Position par rapport à la référence	162 Hz	270 Hz
valeur de δ	2,70 ppm	2,70 ppm

V - FACTEURS INFLUENCANT LE DEPLACEMENT CHIMIQUE

V.1 - Terminologie



V - FACTEURS INFLUENCANT LE DEPLACEMENT CHIMIQUE

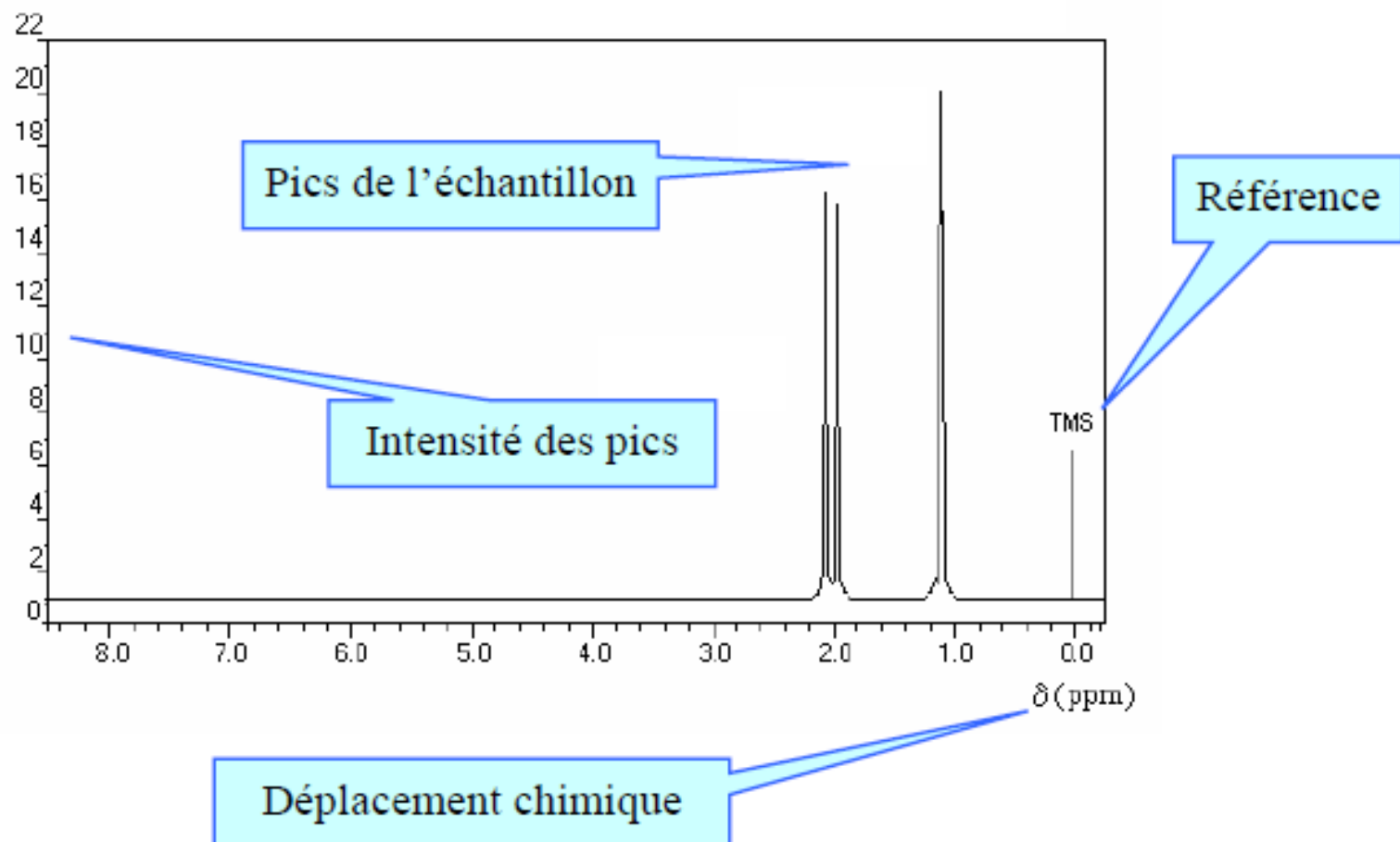
➤ Si le signal sort à un champ voisin de celui du TMS : à champ fort $\Leftrightarrow$ Fort effet d'écran,

on dit il y a blindage ... signal blindé

➤ Inversement, si le signal a un δ élevé : à champ faible $\Leftrightarrow$ faible effet d'écran,

déblindage ou signal déblindé

Comment se présente un spectre RMN ^1H ?



V.2 - Facteurs affectant le déplacement chimique

δ dépend de l'environnement électronique
 δ du noyau H

V.2.1 - Effets inductifs

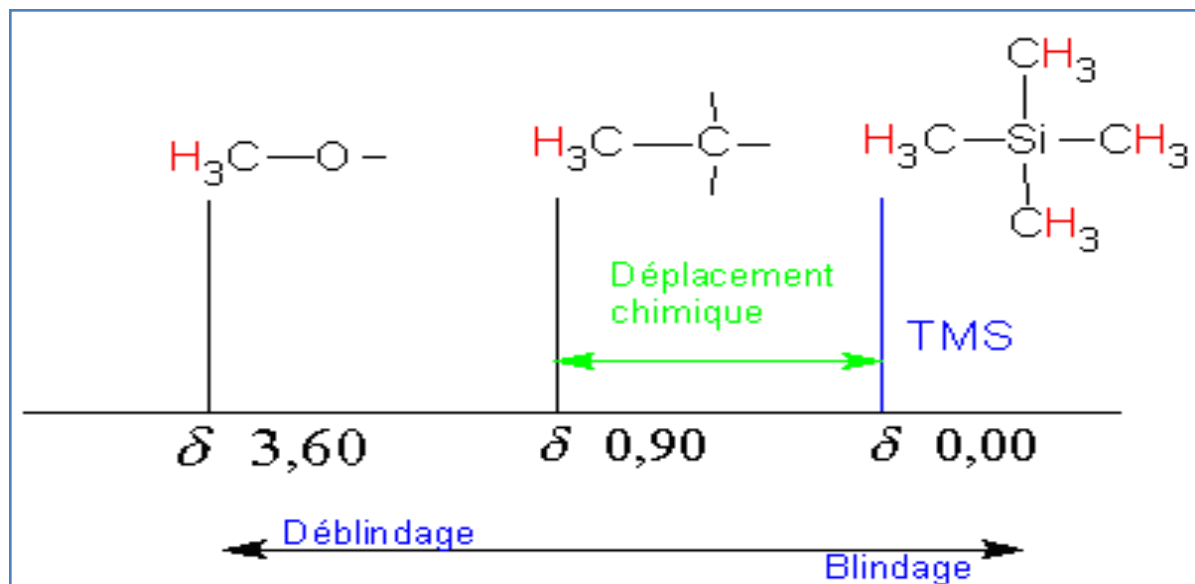
Éléments électronégatifs liés à C porteur
de H

⇒ déplacement de la densité
électronique loin des H

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

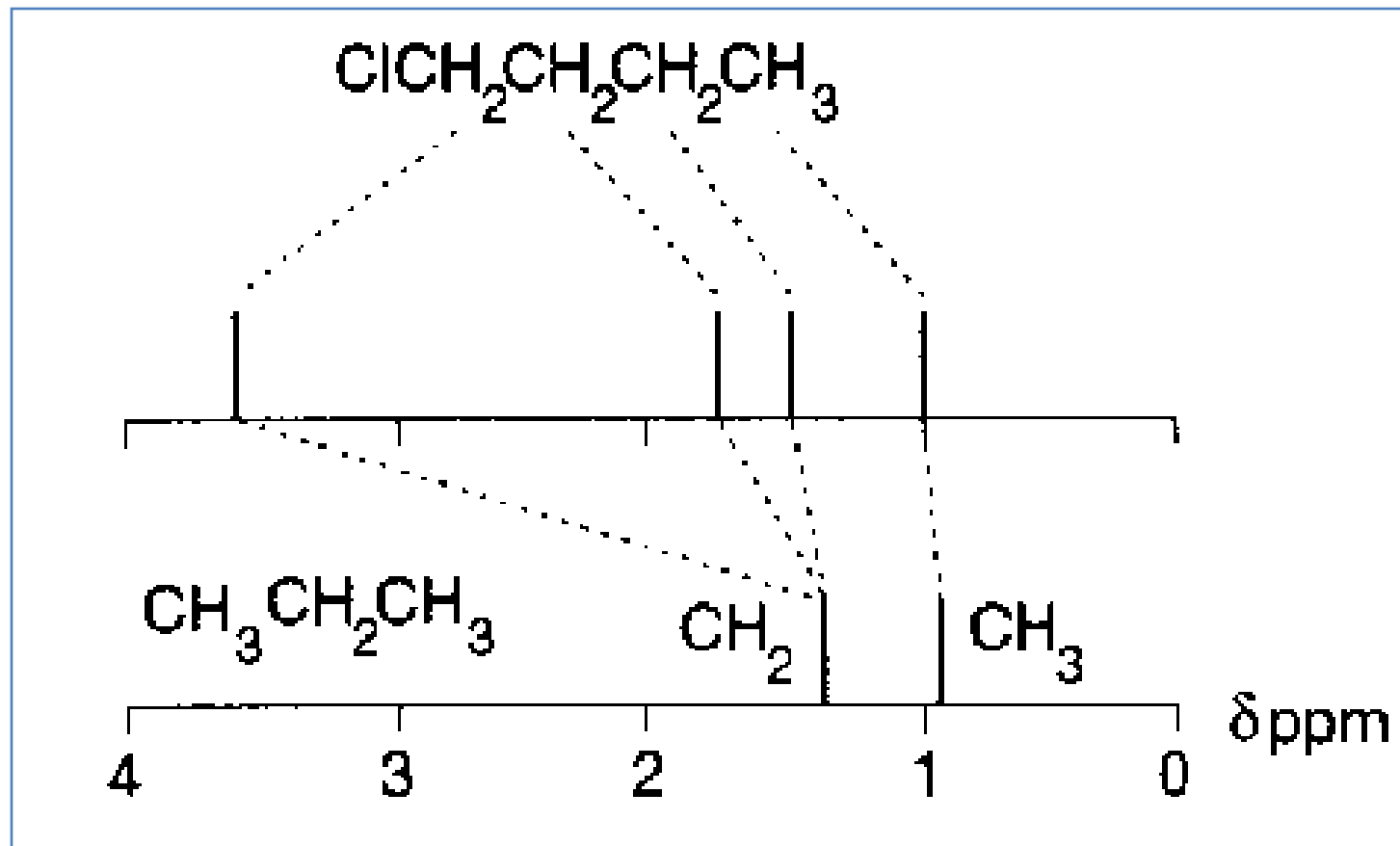
$\sigma_i \searrow \quad \delta_i \nearrow$

Plus l'électronégativité augmente, plus les protons sont déblindés



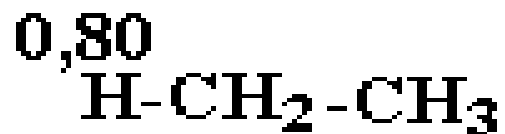
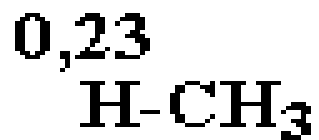
Composé CH_3X	CH_3H	CH_3I	CH_3Br	CH_3Cl	CH_3F
Electronégativité de X	2,1	2,5	2,8	3,1	4,0
Déplacement chimique	0,23	2,16	2,68	3,05	4,26

➤ Effet inductif propagé par les liaisons



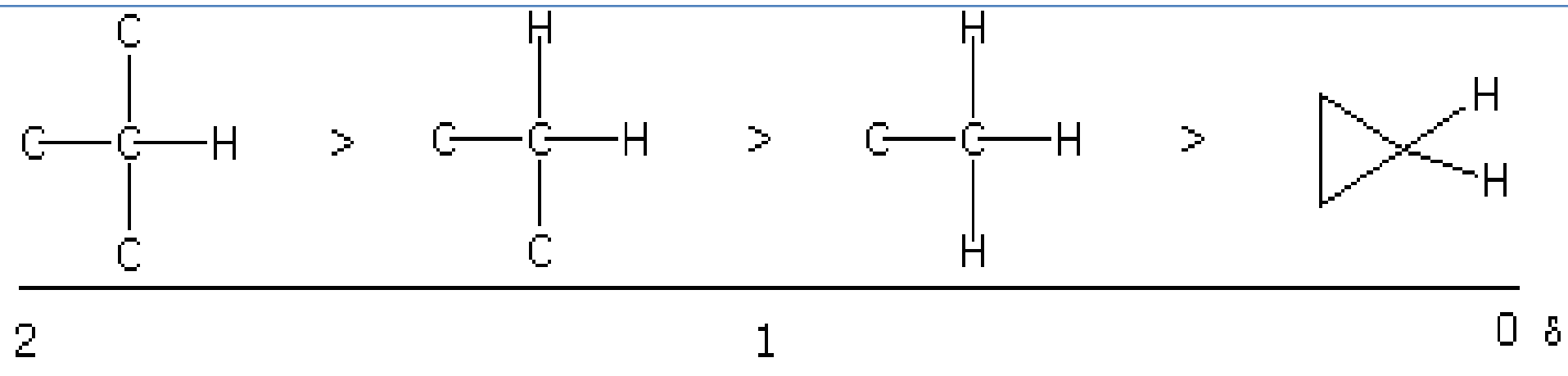
Effet plus faible à mesure que le nombre de liaisons interposées augmente

➤ Effets similaires par allongement de la chaîne carbonée



V.2.2 - Effet d'hybridation - Anisotropie magnétique des liaisons

➤ Sans effets inductifs et mésomères :
H attachés à des C sp^3 résonnent à **0-2**
ppm



V.2.2 - Effet d'hybridation - Anisotropie magnétique des liaisons

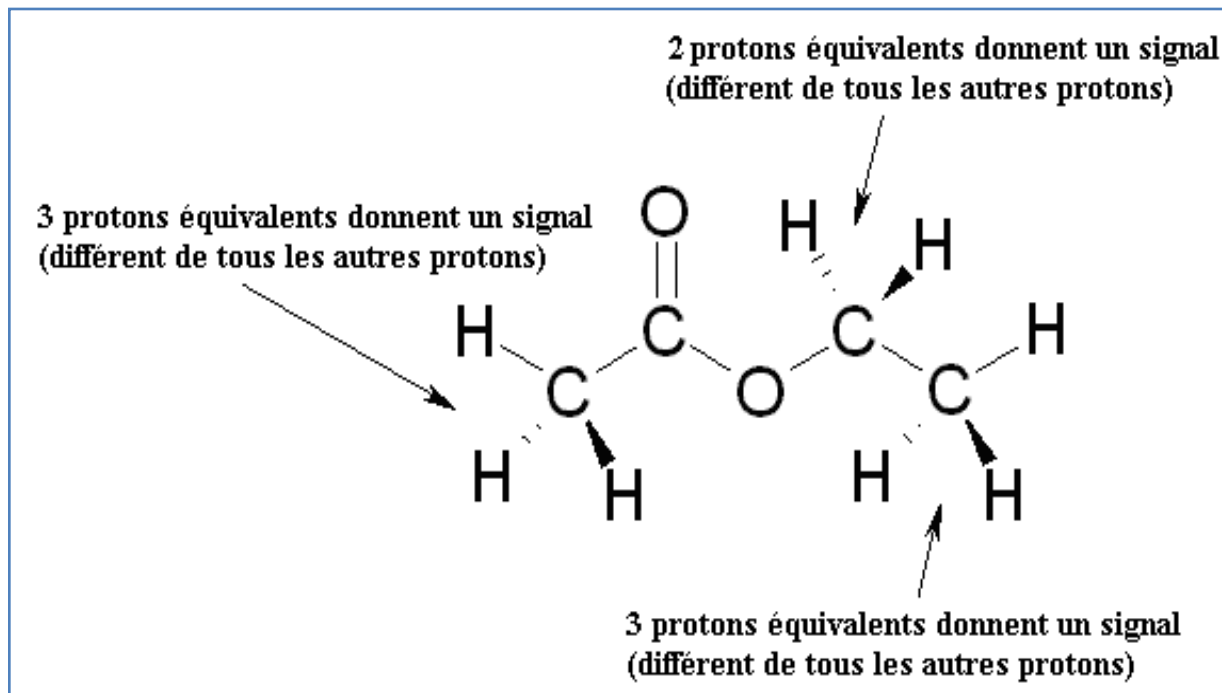
- H liés à des carbones sp^2 résonnent à des champs plus faibles
 δ dépend du type de C sp^2
- H acétyléniques (sp) résonnent à 2-3 ppm.

➤ noyaux magnétiquement équivalents ou **isochrones**

même environnement électronique

⇒ même constante d'écran σ

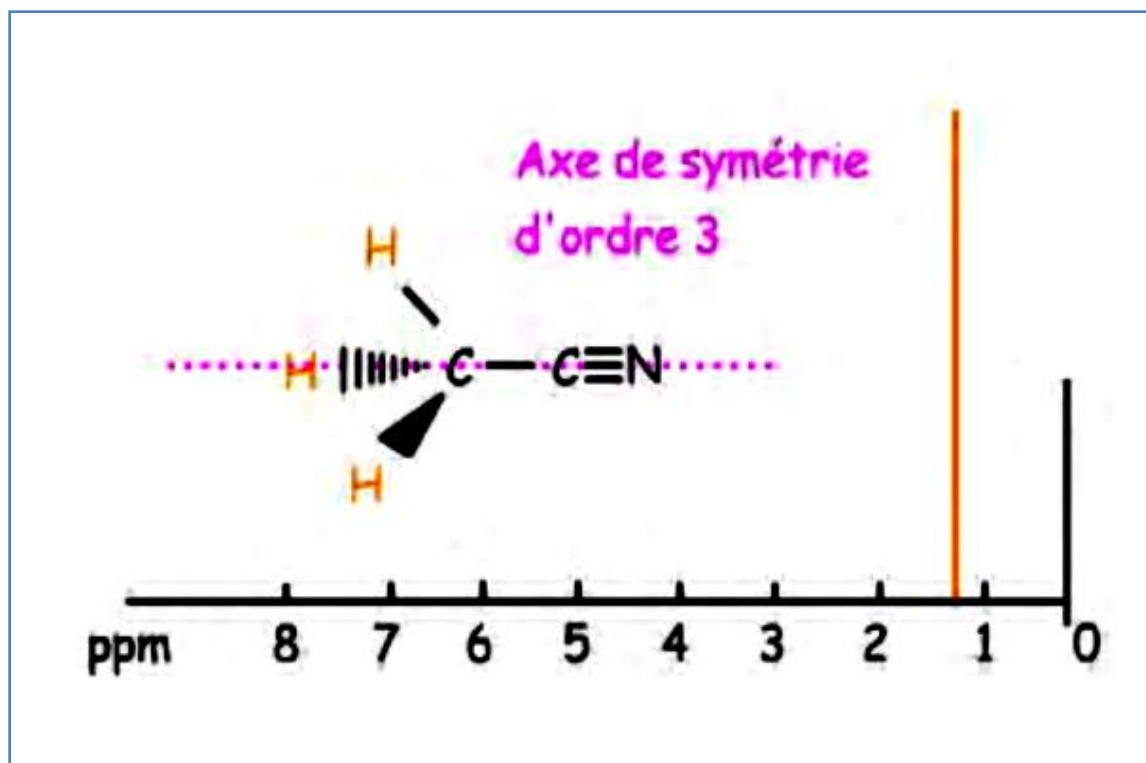
⇒ même fréquence de résonance



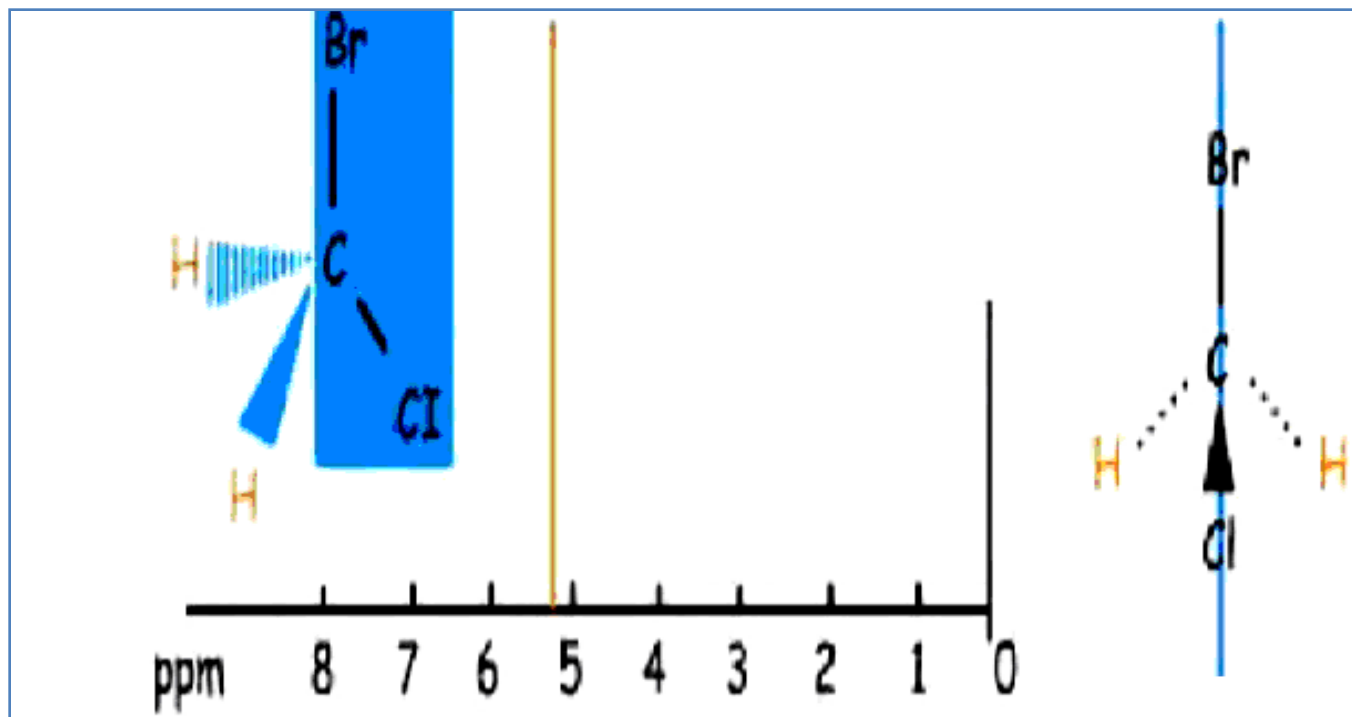
Il y a autant de fréquences de résonance que de types de **noyaux isochrones**.

Exemples : Protons isochrones

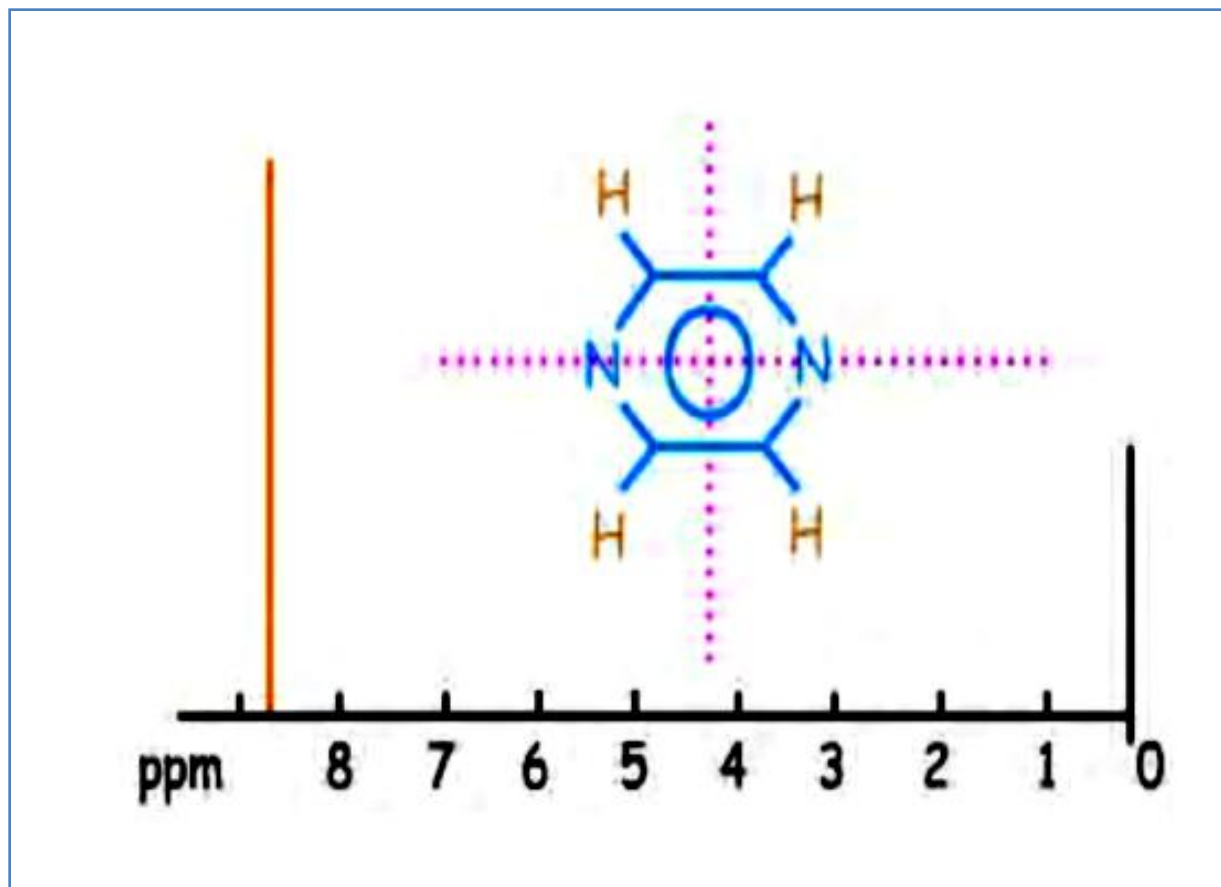
1- CH_3CN



2- CH_2BrCl



3- $C_4N_2H_4$

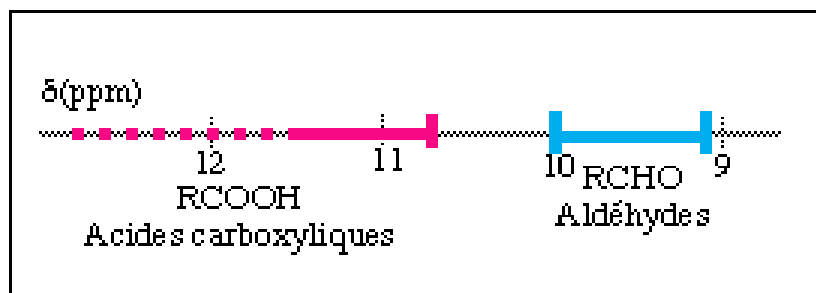
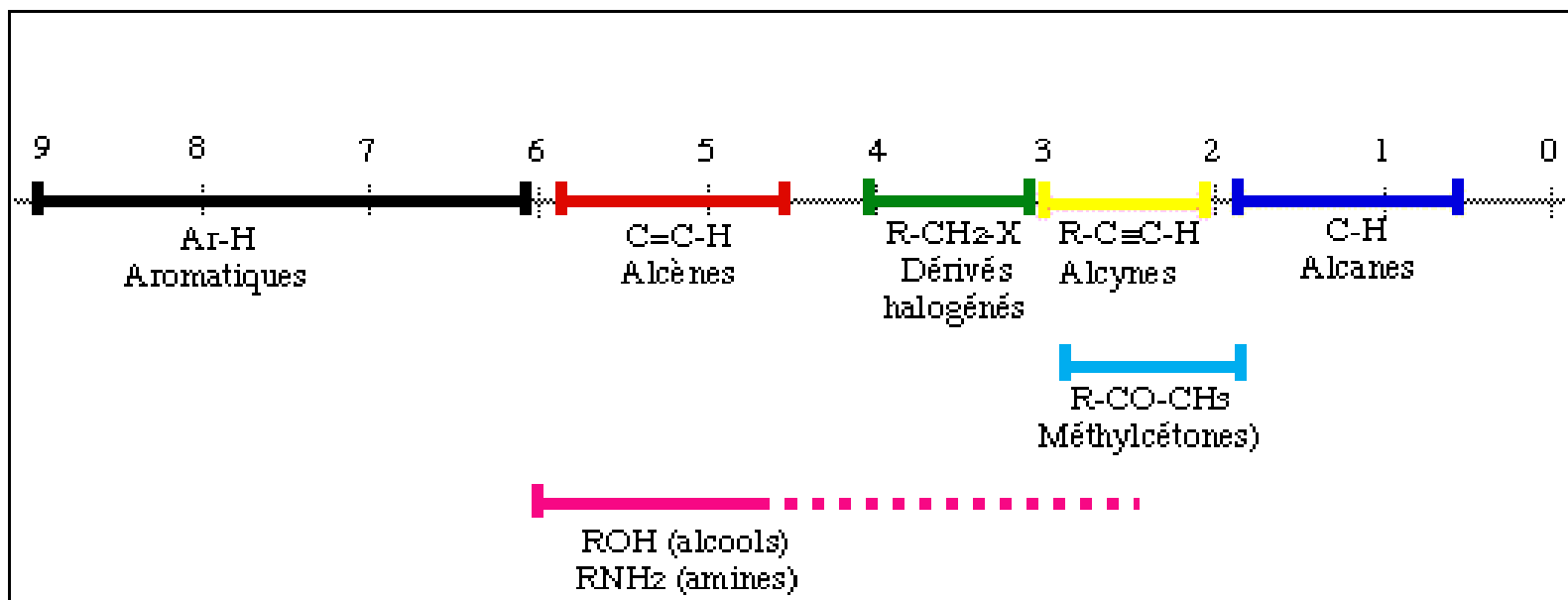


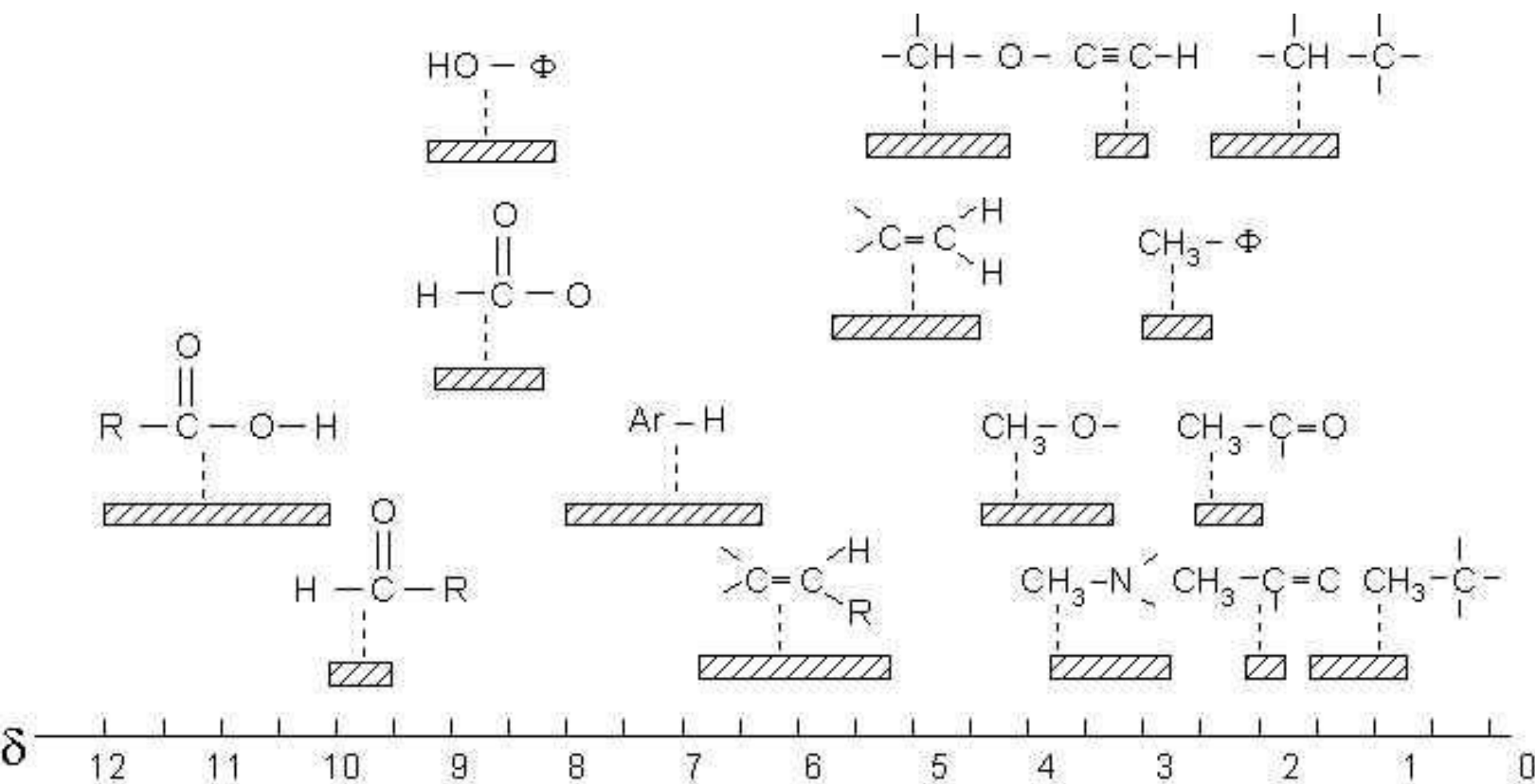
VI - TABLES DES DEPLACEMENTS CHIMIQUES

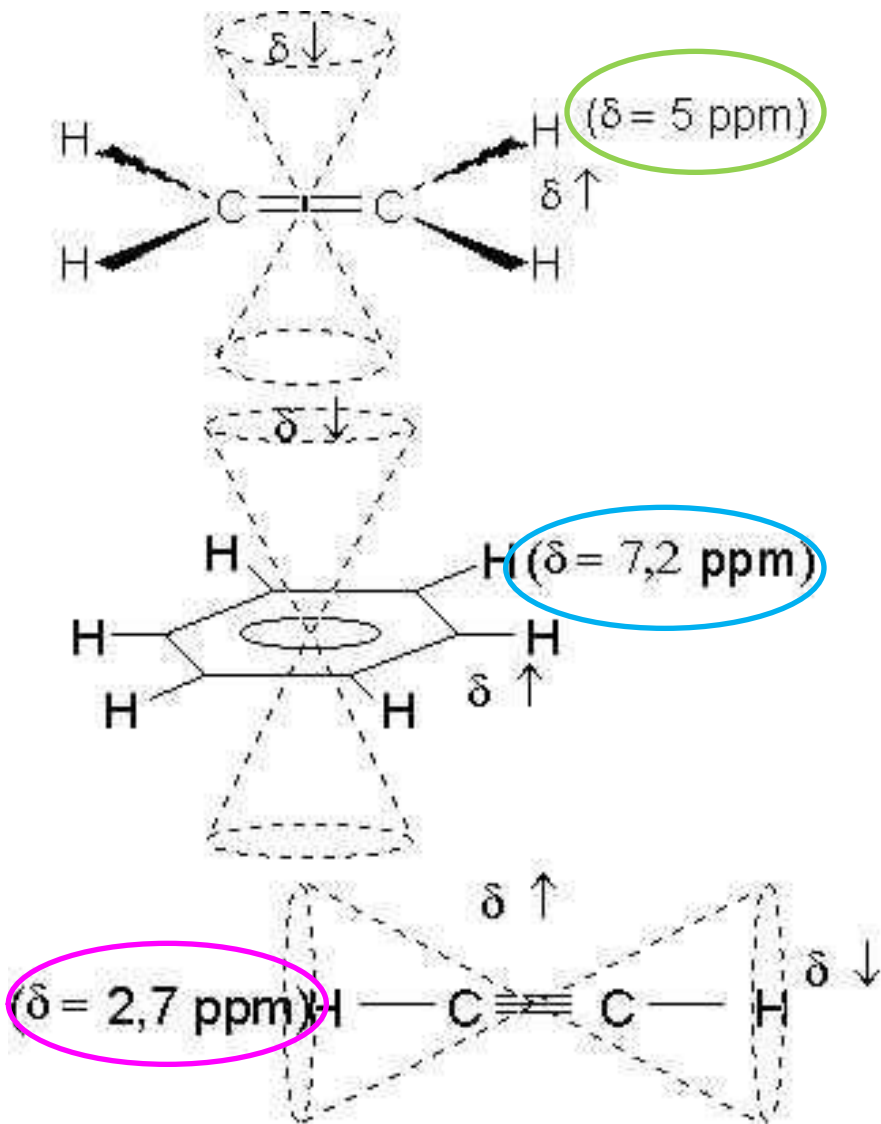
Tables empiriques en fonction des structures

Référence: TMS ; $\delta = 0$

Echelle pour δ : 0 à 15 ppm



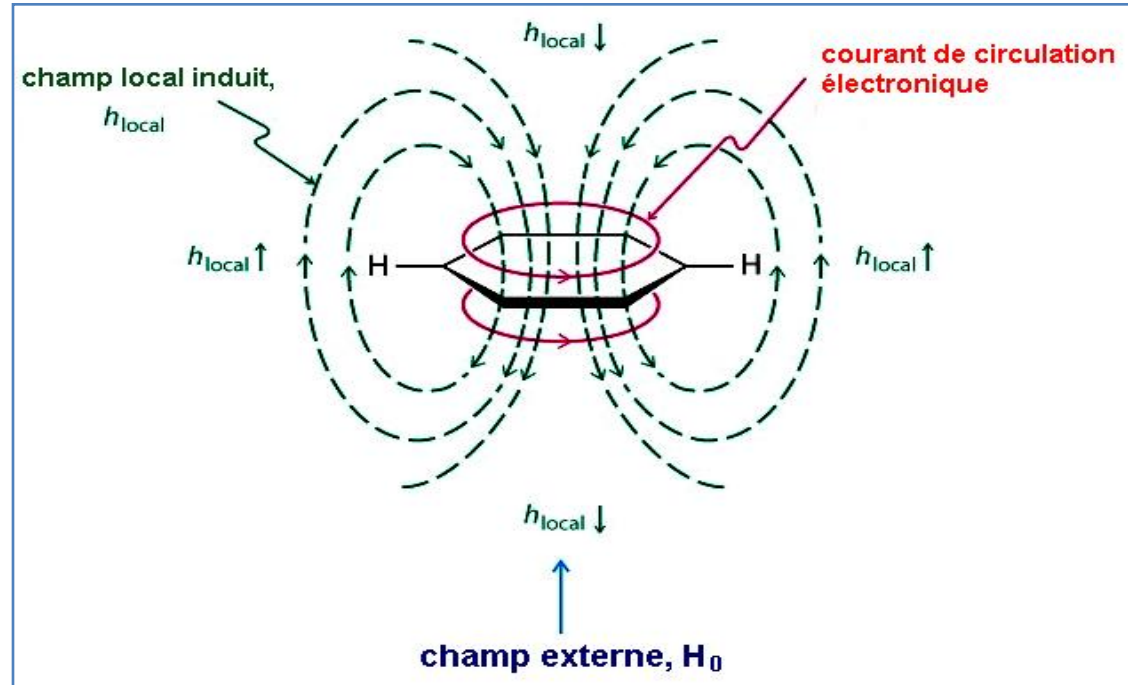




Il est intéressant de déterminer la cause des valeurs élevées des déplacements chimiques des protons aromatiques et éthyléniques, alors que celui du proton acétylénique est relativement faible.

Explication de ces différences par l'anisotropie des liaisons chimiques

- Effet de la non-homogénéité de la densité électronique
- +
- Effet de petits champs magnétiques induits par circulation des électrons

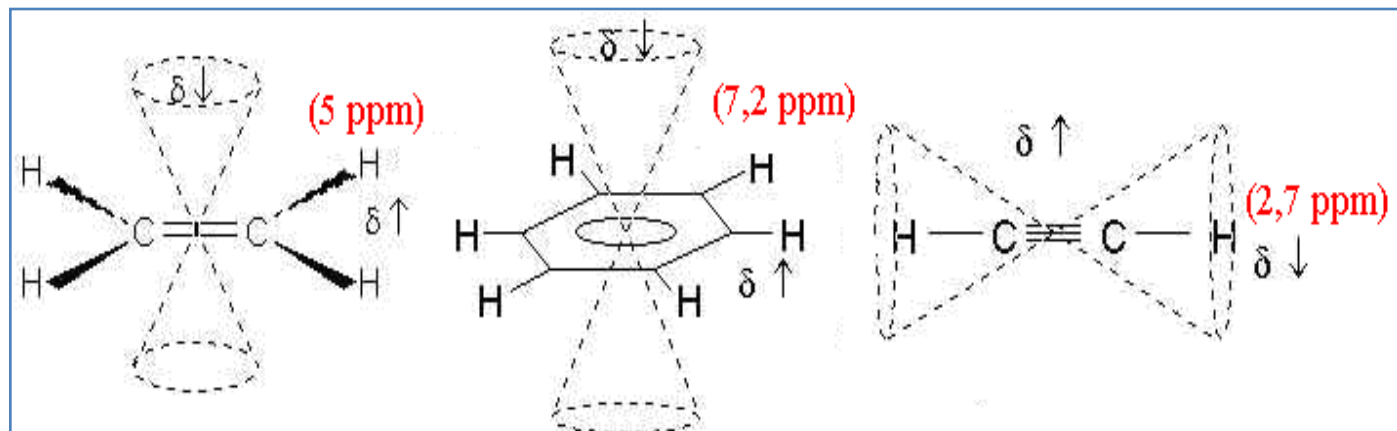


Explication de ces différences

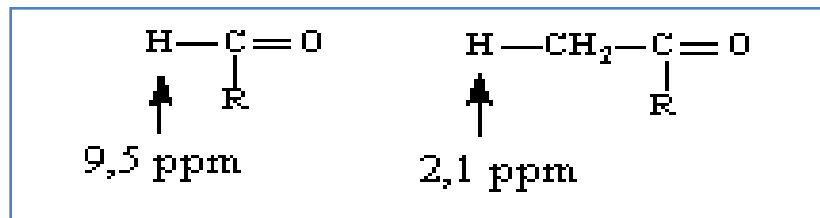
Placés dans un champ magnétique, les électrons p du noyau benzénique peuvent être considérés comme deux éléments de courant, s'opposant au champ magnétique appliqué.

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)

Circulation électronique $\Rightarrow$ création autour du noyau de **cônes d'anisotropie magnétique**



- δ varie selon position du noyau étudié : orientation et distance par rapport aux cônes
- Plus le noyau est éloigné du cône d'anisotropie, plus l'effet diminue.



Constante d'écran

Indépendamment des influences du milieu, la **constante d'écran**, et par conséquent le déplacement chimique δ d'un noyau, est **déterminé essentiellement** par trois facteurs:

➤ la répartition de la couche électronique du proton: elle sera sous l'influence des **effets inductifs** (σ dia) et **mésomères** (σ para) des noyaux voisins: contribution locale;

➤ Les effets d'anisotropie (σ anis): dus aux liaisons chimiques magnétiquement anisotropes; ie, doubles et triples: contribution non locale;

➤ Les effets stériques et autres (liaison H, champs électriques locaux, etc) (σ autres); contribution non locale

Ainsi, la constante d'écran peut être réécrite en la somme de ces contributions:

$$\sigma = \sigma_{\text{dia}} + \sigma_{\text{para}} + \sigma_{\text{anis}} + \sigma_{\text{autres}}$$

VII- 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.

**Surface d'un signal proportionnelle
au nombre de H correspondants**

VII- Intégration des signaux.

Dispositif appelé intégrateur lié à l'enregistreur

⇒ mesure de l'aire des signaux

⇒ série de paliers dont les hauteurs reflètent les $\neq$ valeurs des intégrations

Avec les spectrographes courants l'intégration des aires

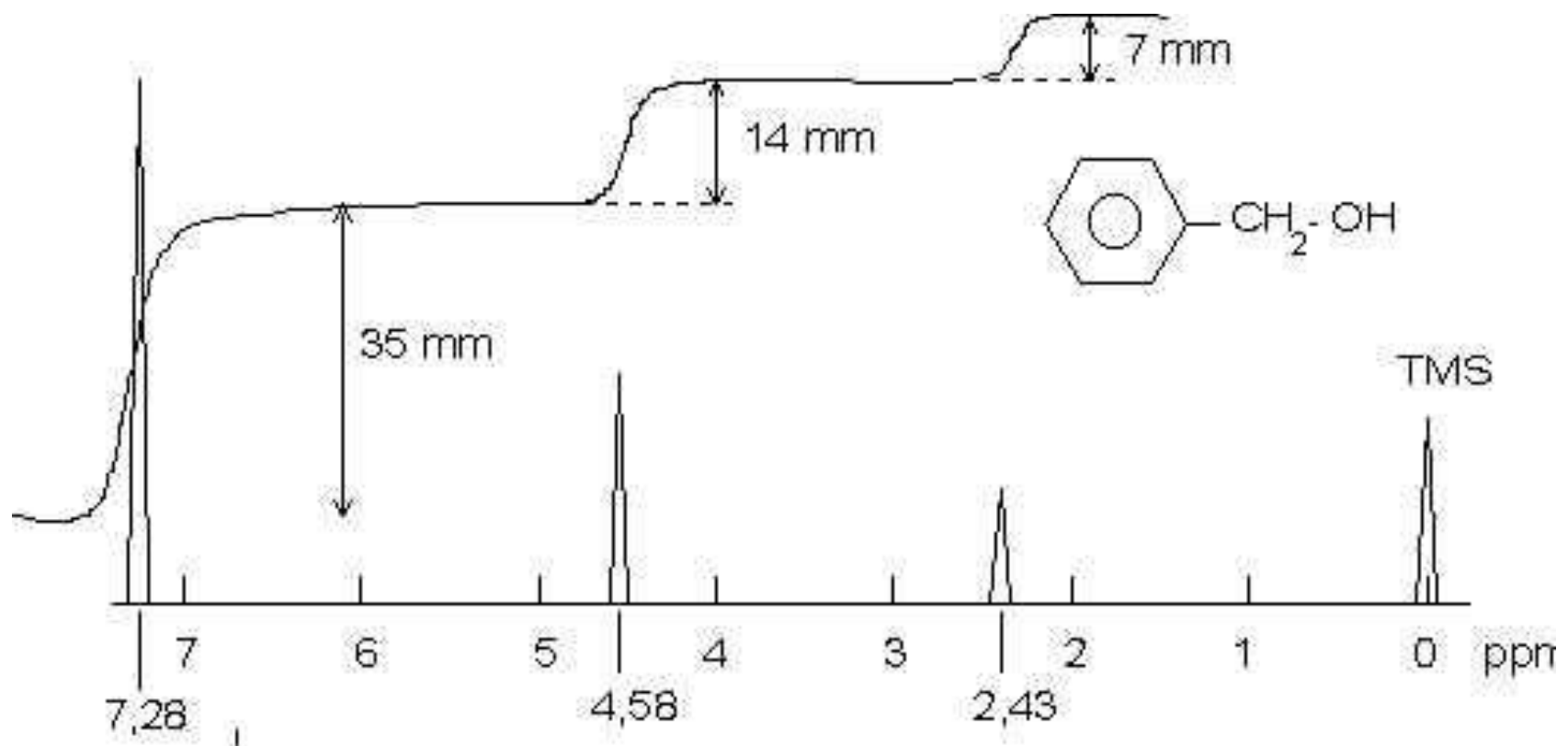
des signaux peut être obtenue directement et se

présente sous la forme d'une série de paliers (voir

figure). La hauteur de chaque palier est proportionnelle à

l'aire intégrée du signal correspondant.

Exemple1: l'alcool benzylique

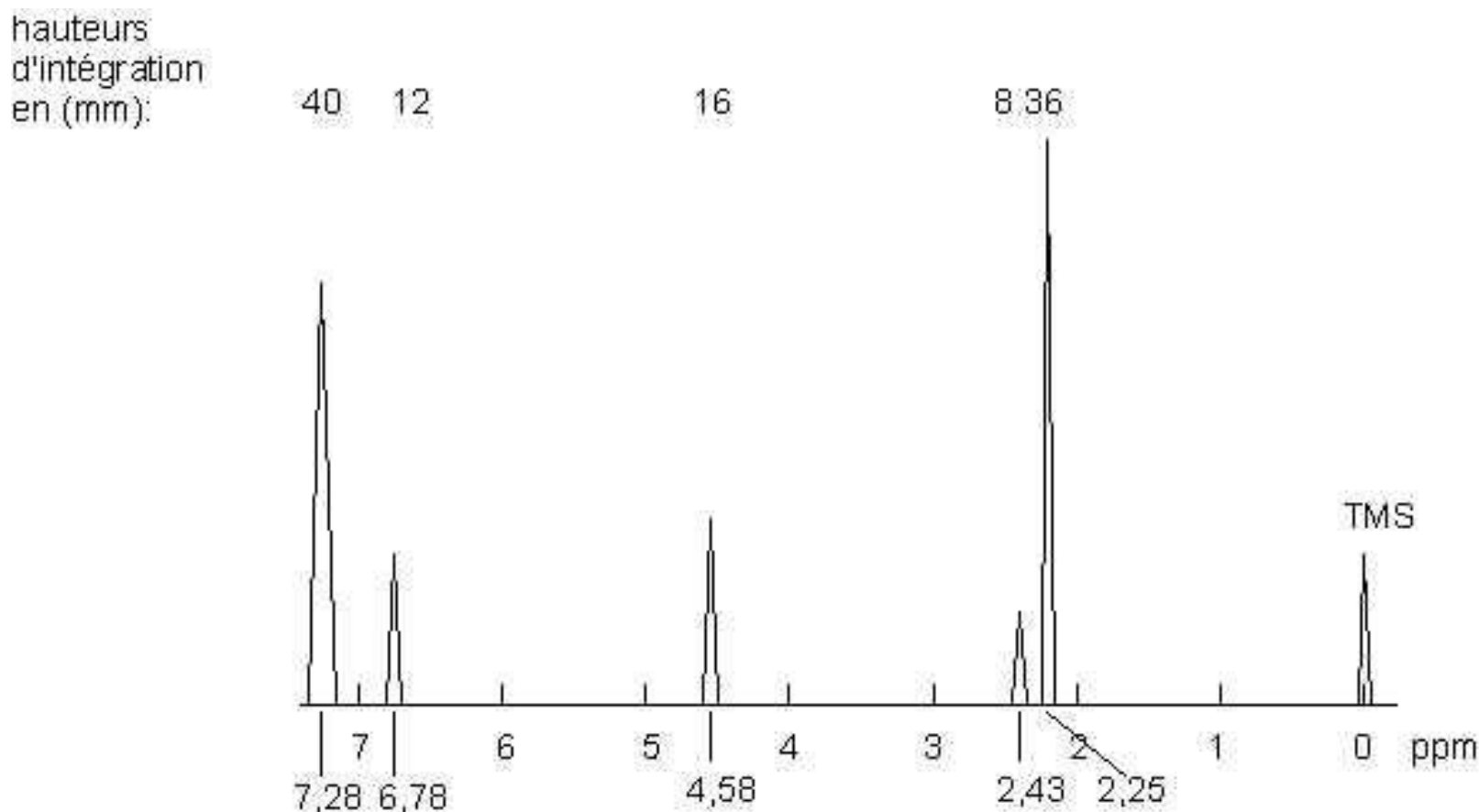


La hauteur du palier correspondant aux protons aromatiques est de 35 mm. Celle du palier correspondant au groupe $\text{-CH}_2\text{-}$ est de 14 mm, soit bien les $2/5$ de 35 mm. Même raisonnement pour le proton de la fonction alcool.

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 : $\delta_{\text{Ar-H}} = 6,78$; $\delta_{\text{méthyl}} = 2,25$). 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).

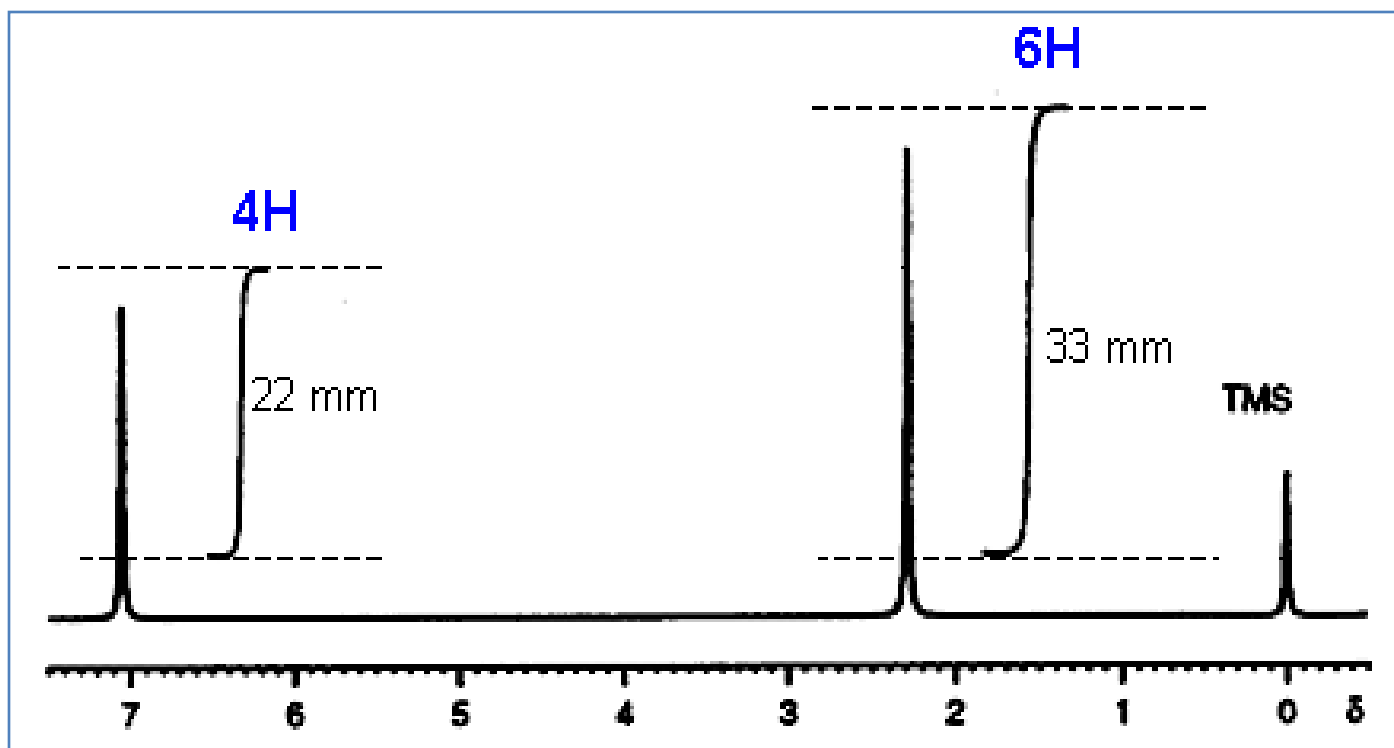
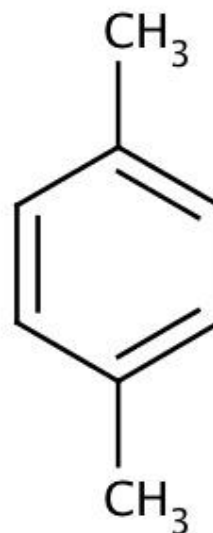
On ramène tout à 1 (de manière à rapporter à 1 molécule de chaque produit :

1 molécule d'alcool benzylique $\frac{3}{4} \Rightarrow 8$ mm et

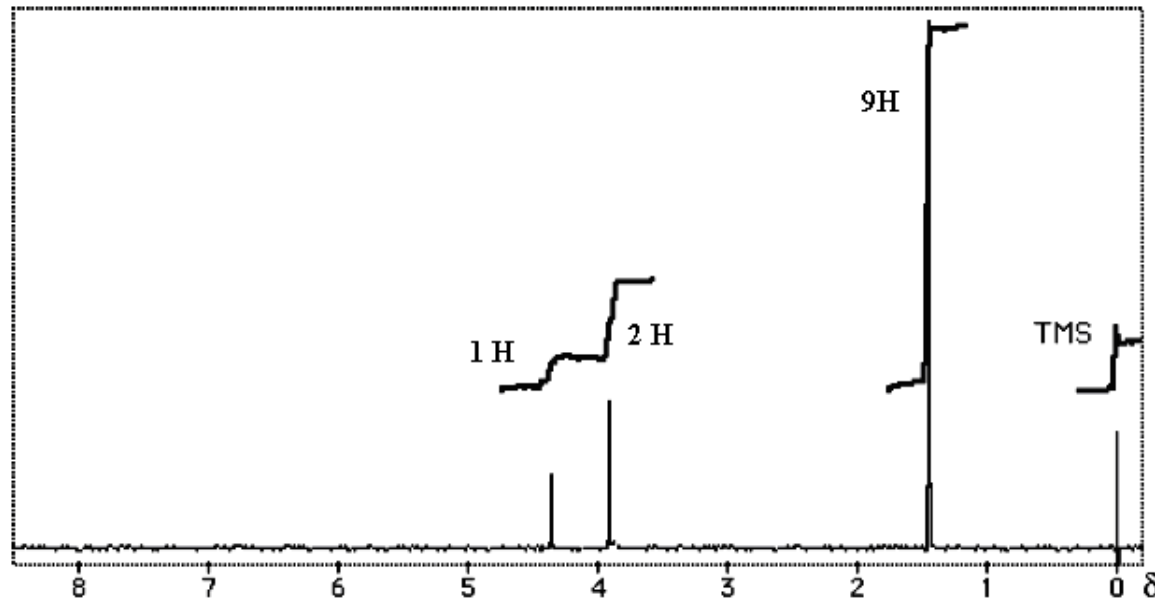
1 molécule de mésitylène $\frac{3}{4} \Rightarrow 4$ mm

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

Exemple 2 : p-xylène



Exemple 3 : $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$



3 signaux de surface relatives intégrant 9, 2, 1 H

- $\delta = 1,4$ ppm ; 9 H ; groupe tertibutyle
- $\delta = 3,9$ ppm ; deux protons du groupe CH_2
- $\delta = 4,3$ ppm ; proton du groupement O-H

VIII - STRUCTURE FINE - COUPLAGE SPIN-SPIN

VIII.1 - Principe

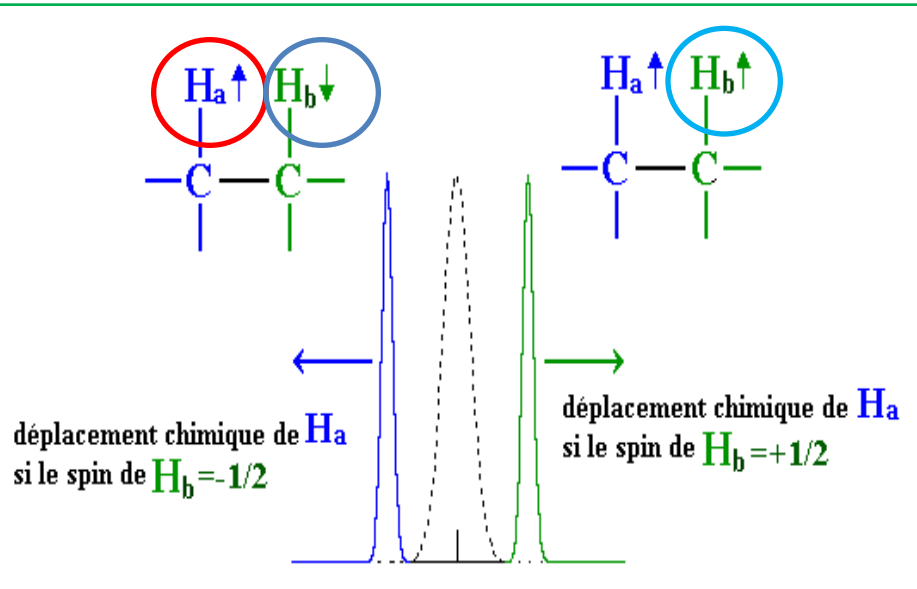
➤ Champ local d'un noyau dépend de son environnement électronique (donc de la constante d'écran σ).

➤ Il est influencé par

- présence
- orientation

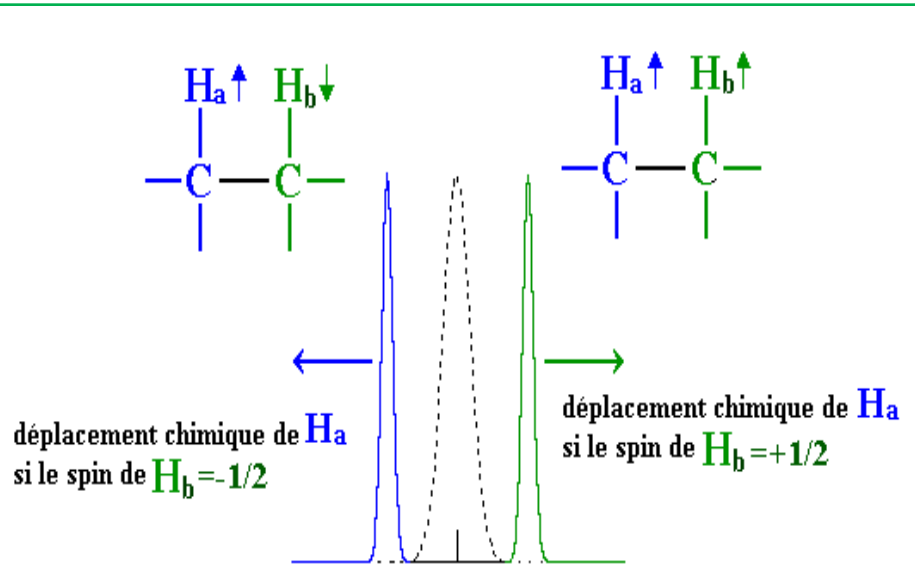
} des spins d'autres noyaux de la molécule

lorsque ces spins $\neq$ zéro



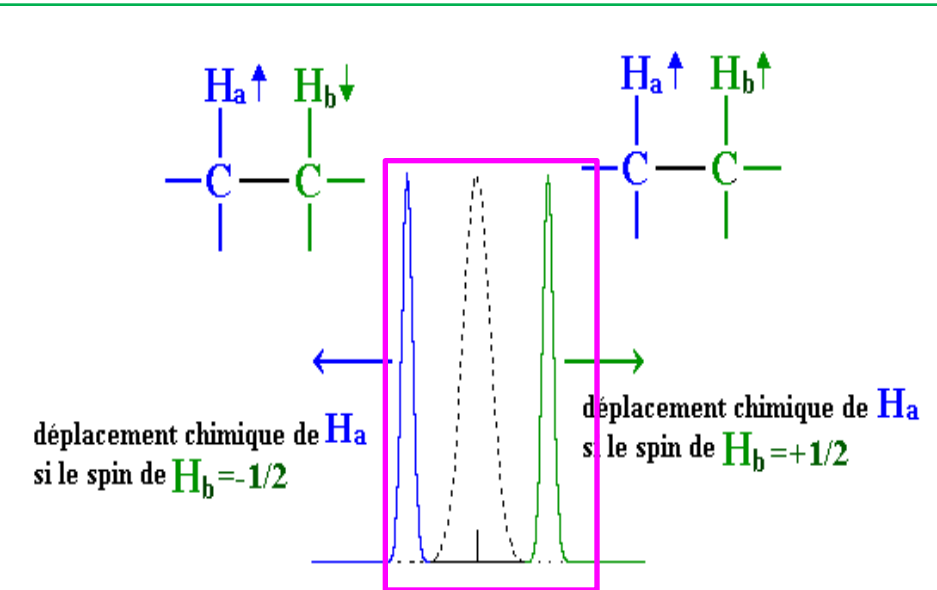
➤ Soit H_a le proton résonant
Soit H_b le proton voisin de H_a

Champ local au voisinage de H_a est **influencé**
par les 2 orientations possibles du spin de H_b
($+\frac{1}{2}$ et $-\frac{1}{2}$)

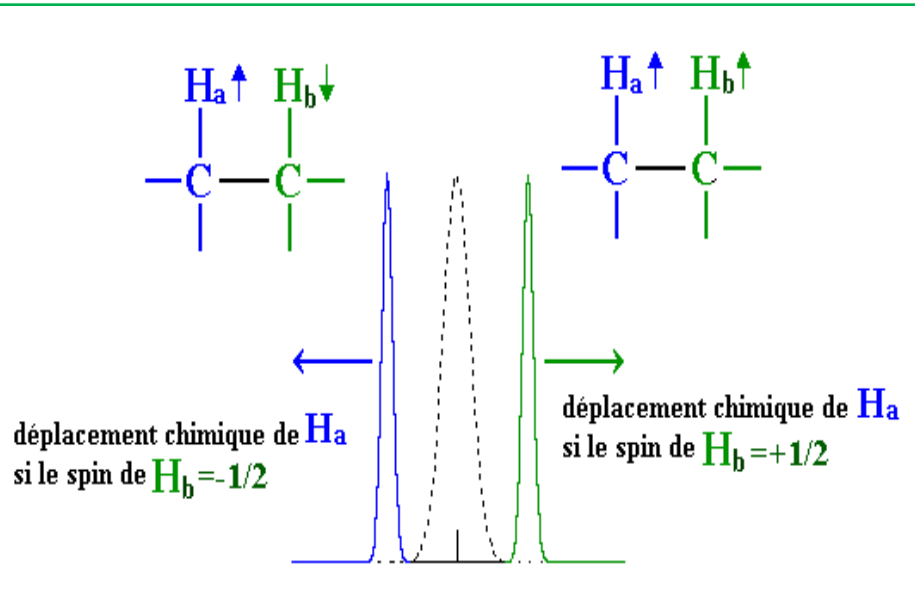


- Spin = $+1/2$: champ local blindé
- Spin = $-1/2$: champ local déblindé

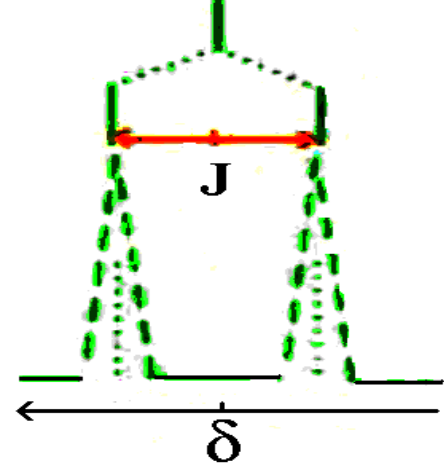
⇒ Effet de deux champs magnétiques sur H_a



- D'où, signal RMN sous la forme d'un doublet
- probabilité pour H_b d'avoir le spin $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$ est à peu près la même $\Rightarrow$
- composantes d'égales intensités



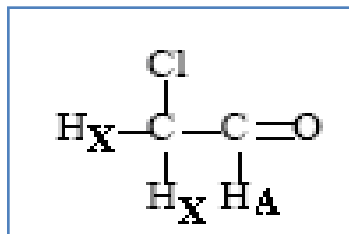
- Interaction entre noyaux appelée couplage spin-spin.
- Elle se transmet par les électrons de liaison.
- L'importance du couplage est estimée par une **constante J**



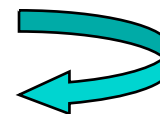
*Les couplages ne peuvent
apparaître qu'entre protons
non équivalents*

- * J : constante de couplage, exprimée en Hertz
- * Indépendante du champ magnétique externe
- * Renseigne sur le voisinage des noyaux

Pour les 2 protons X



2 protons X perturbés par les 2
orientations possibles du spin de A

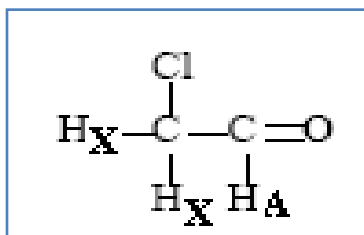


2 arrangements

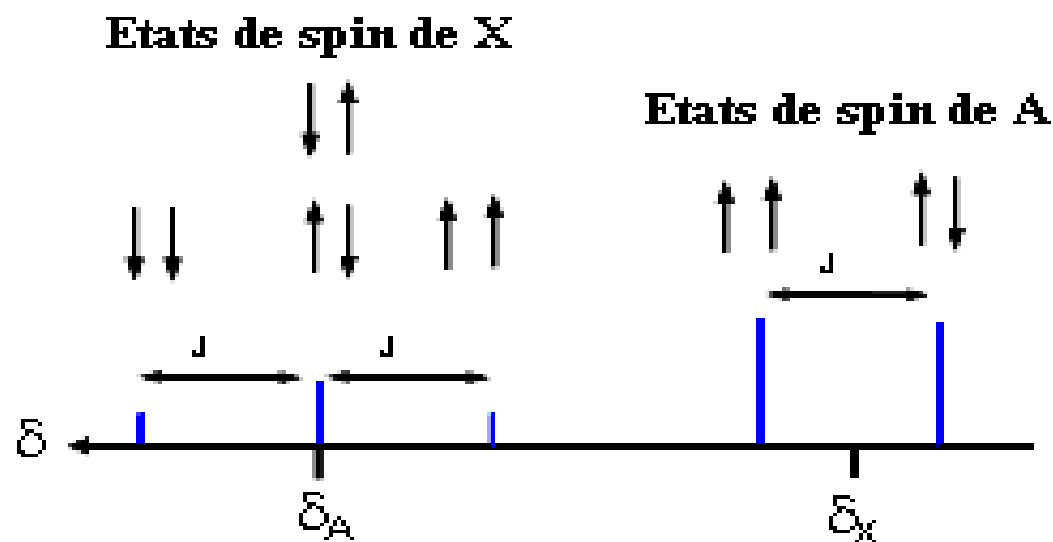
Etats de spin de A



⇒ Signal de X : doublet avec un rapport
d'intensité 1/1



Système AX_2

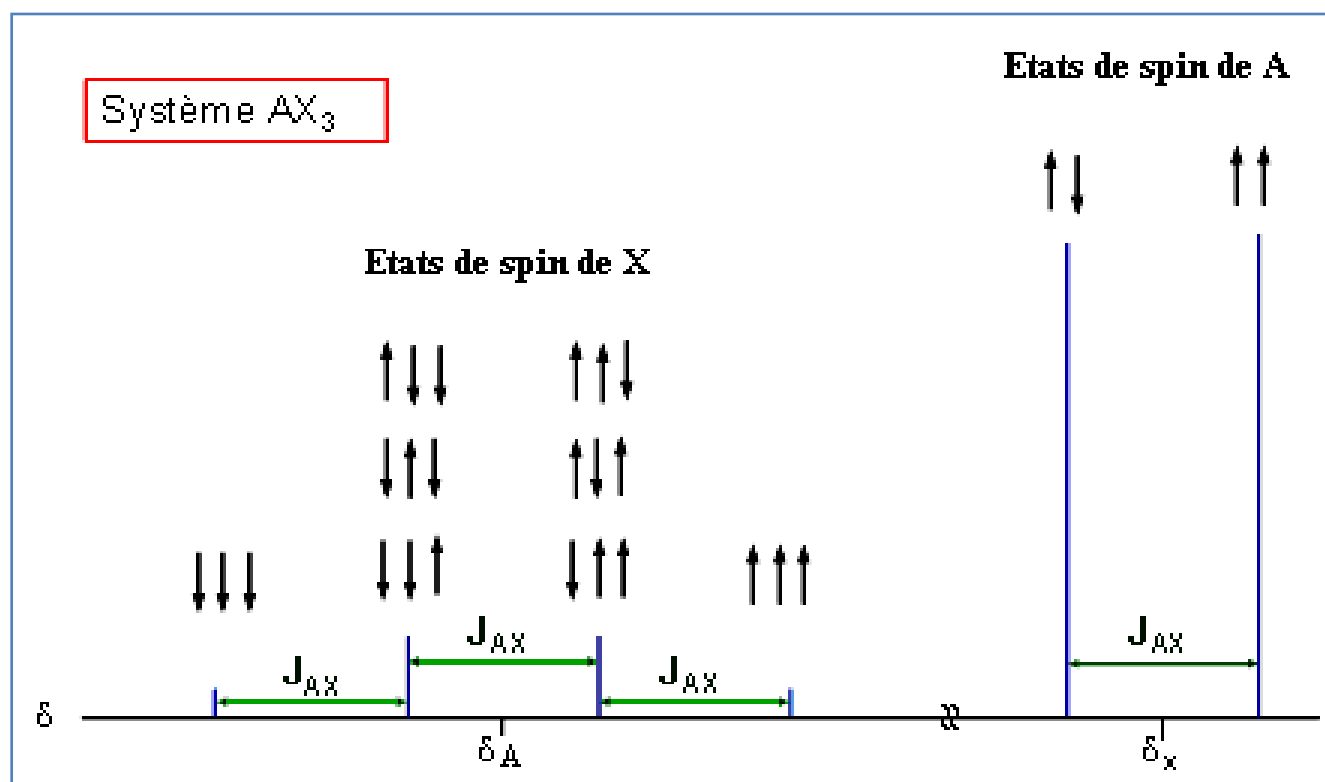
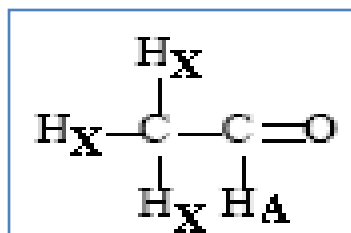


A : triplet 1/2/1

X : doublet 1/1

VIII.3.3 - Système AX_3

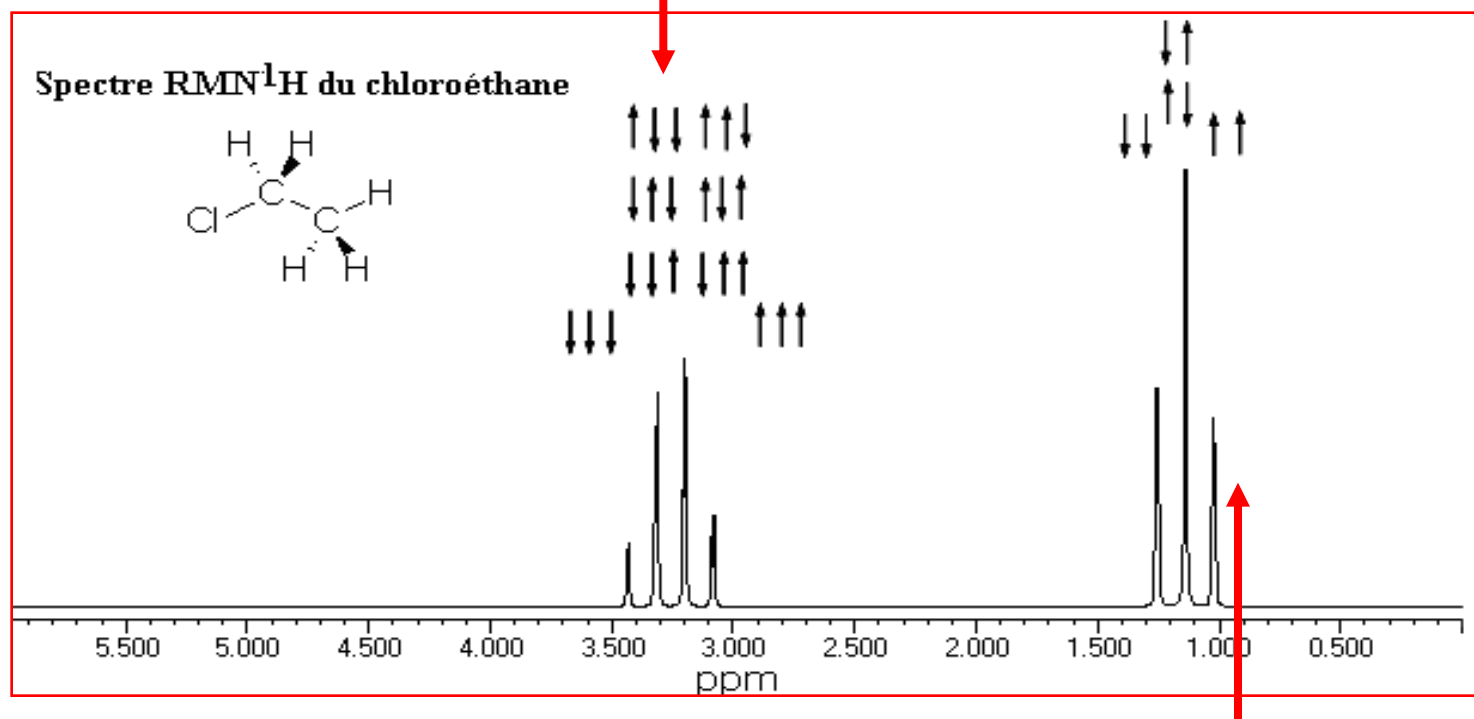
Exemple :



VIII.3.4 - Système A_2X_3

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

signal du $\text{-CH}_2\text{-}$: quadruplet d'intensités 1/3/3/1

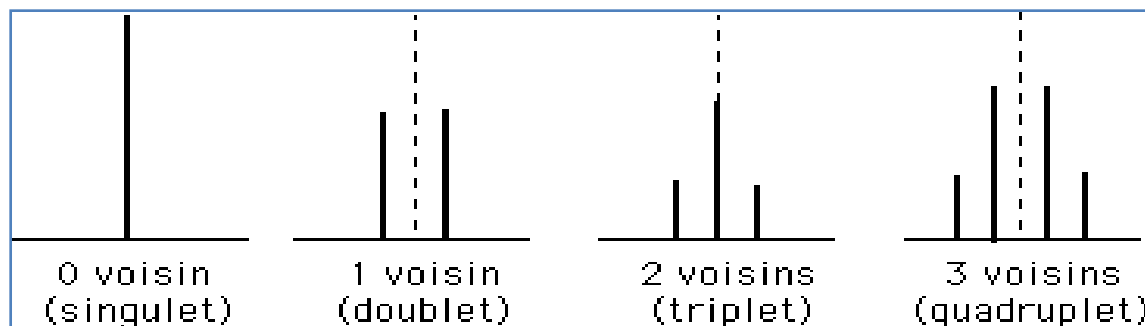


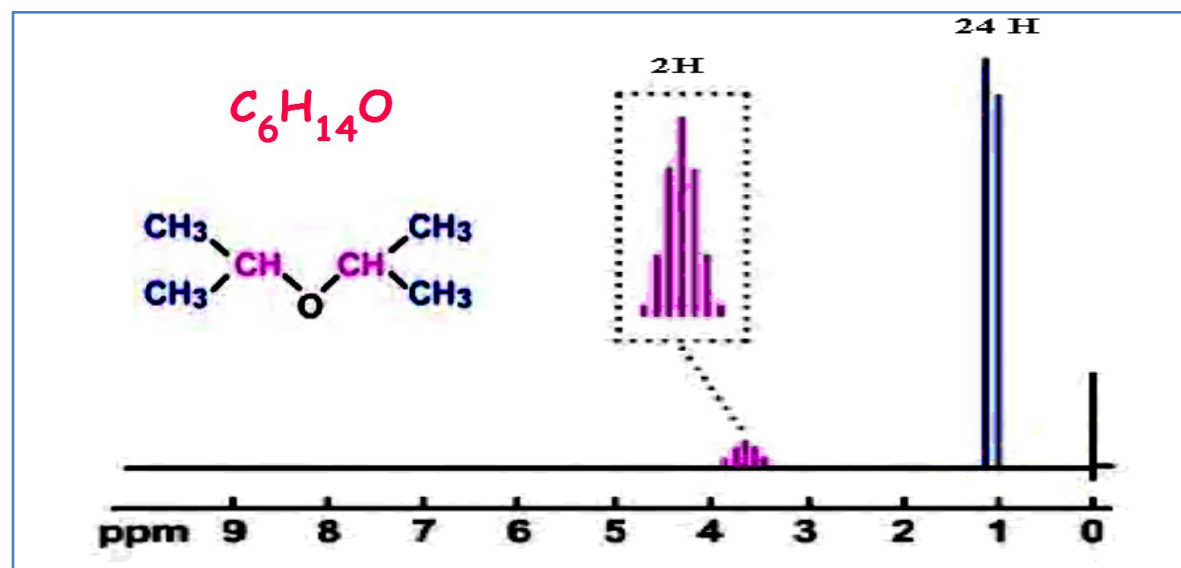
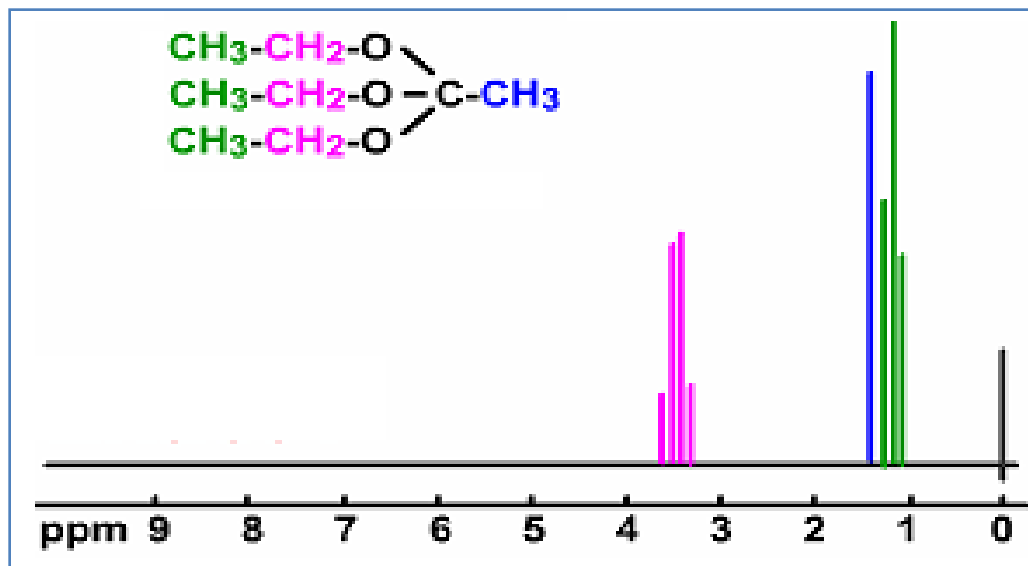
signal du -CH_3 : triplet d'intensités 1/2/1

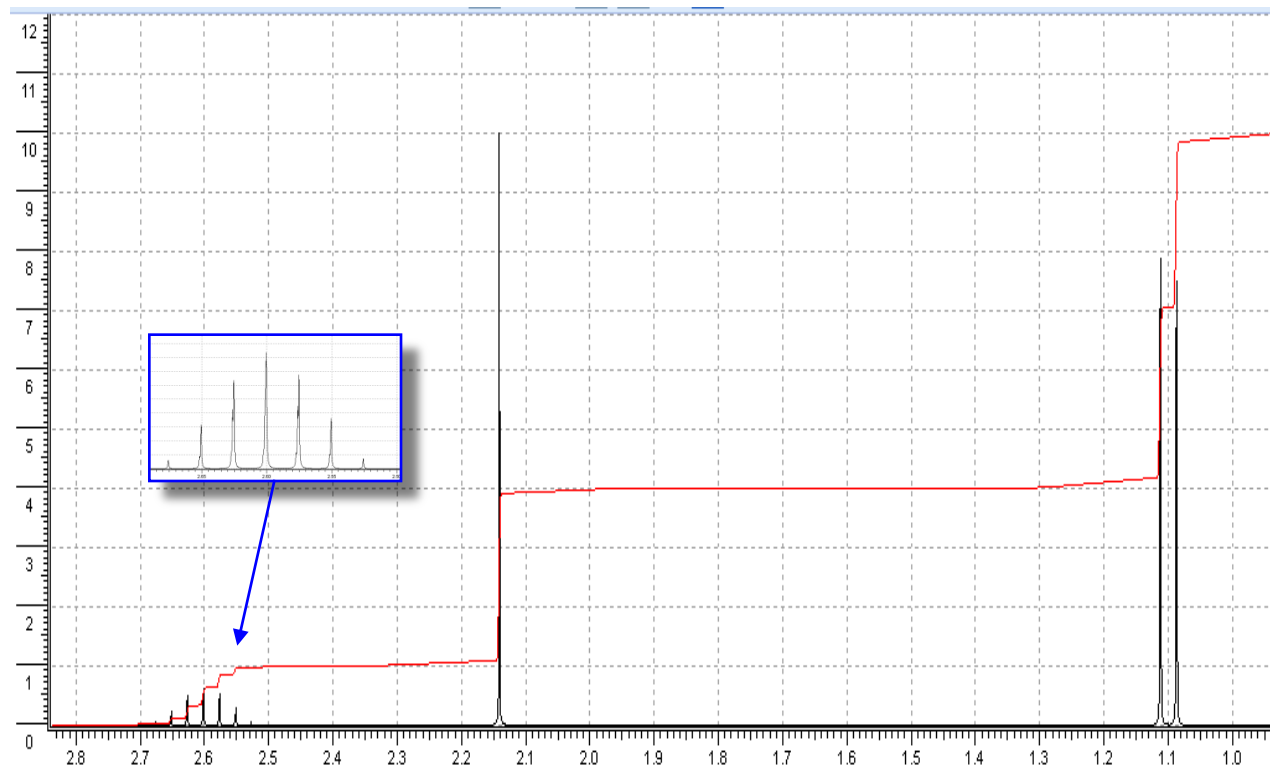
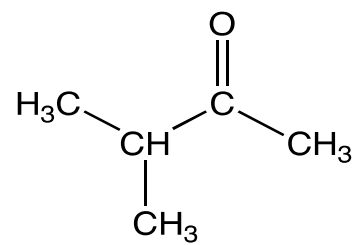
VIII.3.5 - Généralisation pour un système de premier ordre

H_A couplé avec n protons équivalents X voisins $\Rightarrow$ signal = multiplet de $(n+1)$ raies avec intensités relatives selon triangle de Pascal

nombre de voisins n	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







Si pour un proton il y a couplage avec **deux groupes voisins de n_1 et n_2 protons**, la **multiplicité** est donnée par : $(n_1+1)(n_2+1)$

Exemple : $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}$

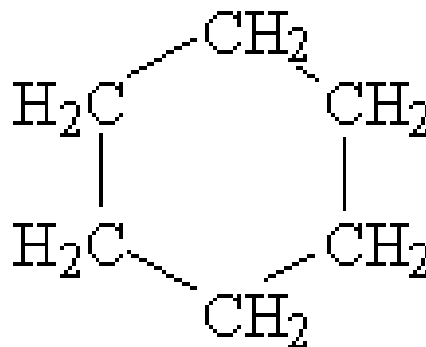
CH_2 : $2+1=3$ triplet

CH_2 : $(2+1)(2+1)=9$ signal à 9 composantes
Mais souvent on n'observe pas les pics faibles. On dit : MULTIPLET

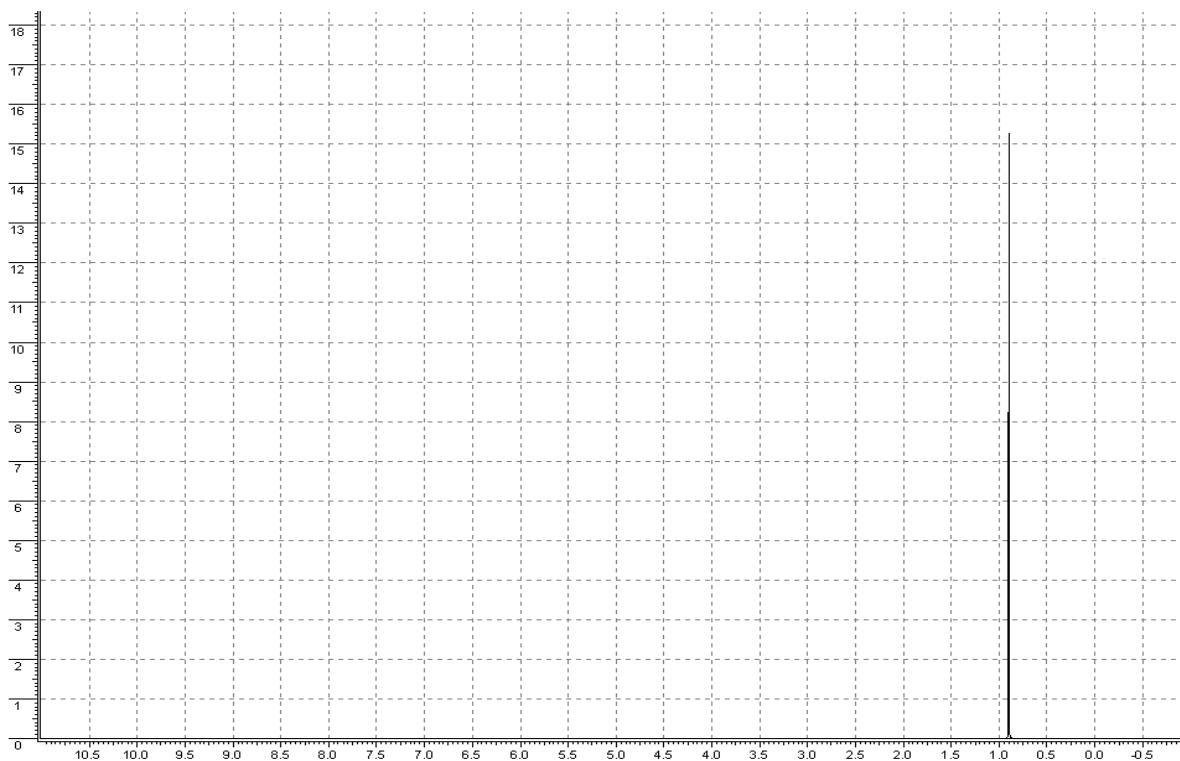
CH_2 : $2+1=3$ triplet

Fin de la partie RMN

Exo1: Prédire le spectre RMN ^1H
du cyclohexane



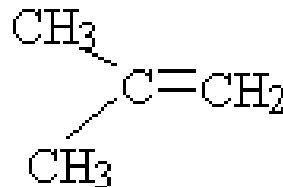
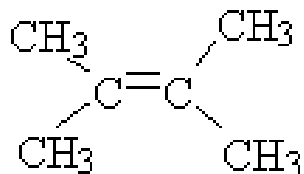
Exo2 : Déduire la structure du
composé de formule brute
 C_5H_{12} dont le spectre RMN ^1H
est le suivant



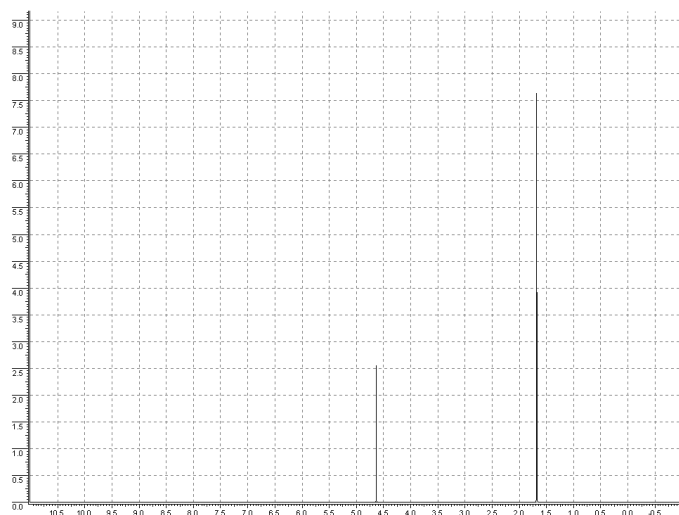
Exo 7: Attribuer à chacun des composés suivant son spectre respectif

Composé A : 2,3-dimethyl-2-butène

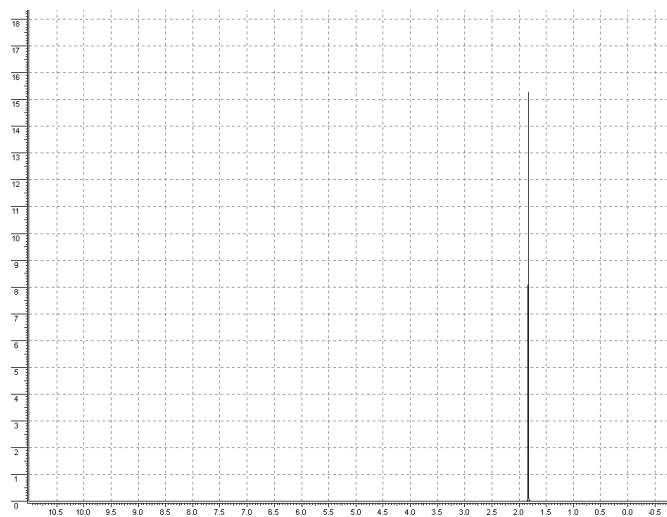
Composé B : 2-methylpropène



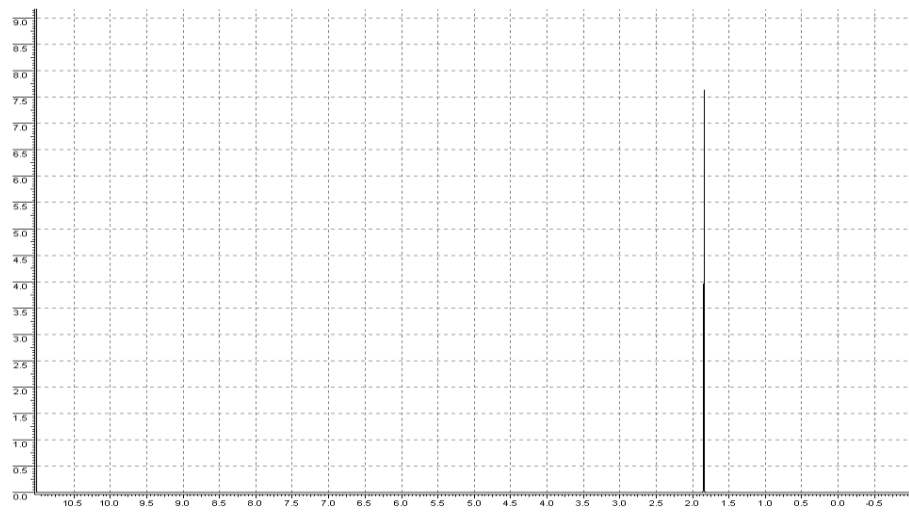
Spectre 1



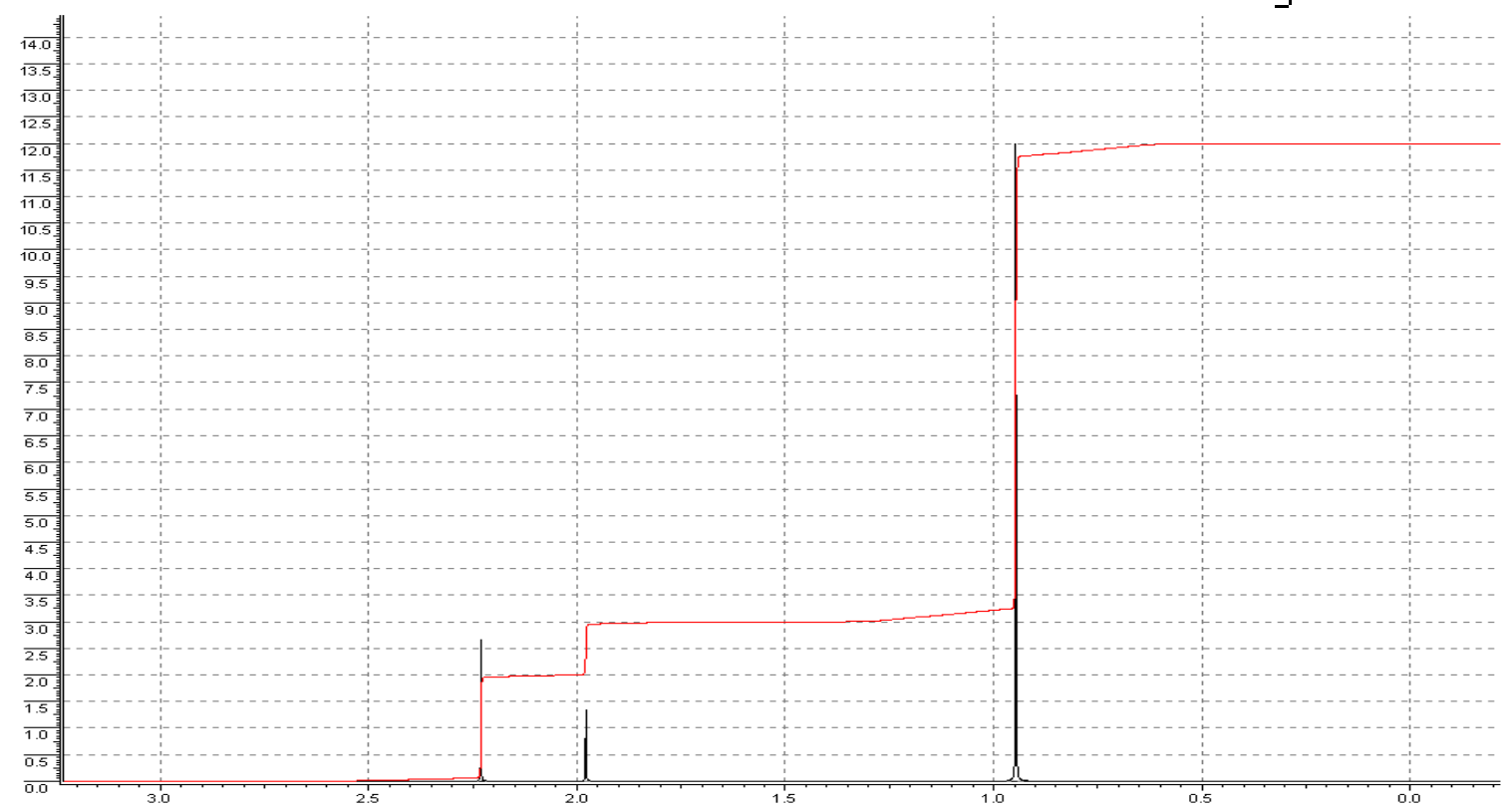
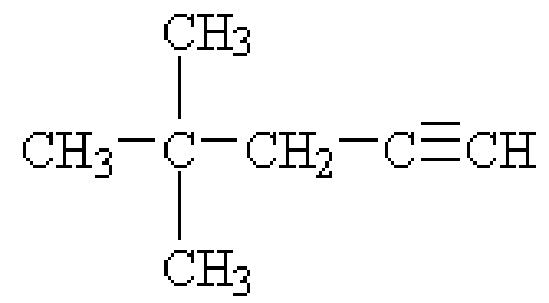
Spectre 2



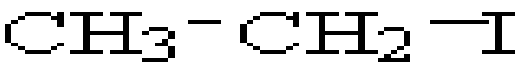
Exo 8: Dites si le spectre suivant correspond à celui du 2-butyne



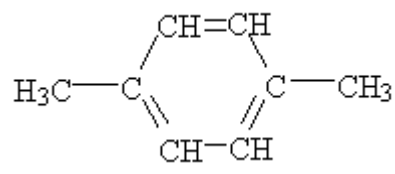
Exo 9 : Interpréter le spectre suivant sachant du



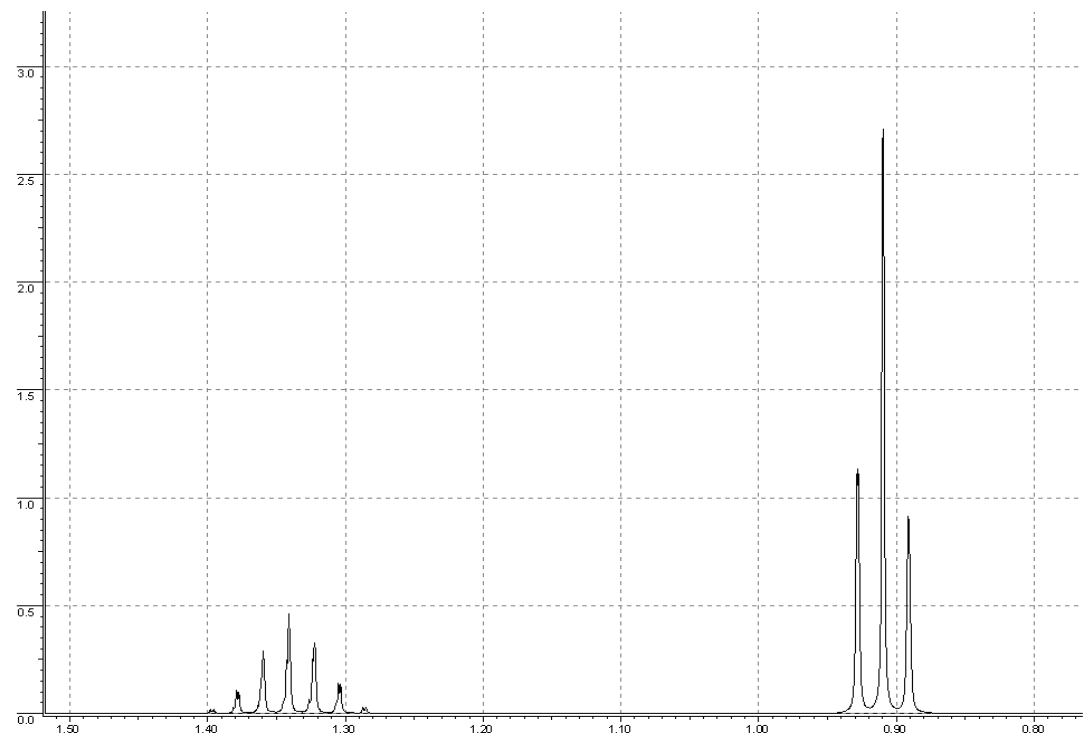
Exo10 : Expliquer l'allure du spectre RMN ^1H du iodoéthane



Exo 11 : *Prédire le spectre RMN ¹H avec la courbe d'intégration du para-xylène.*

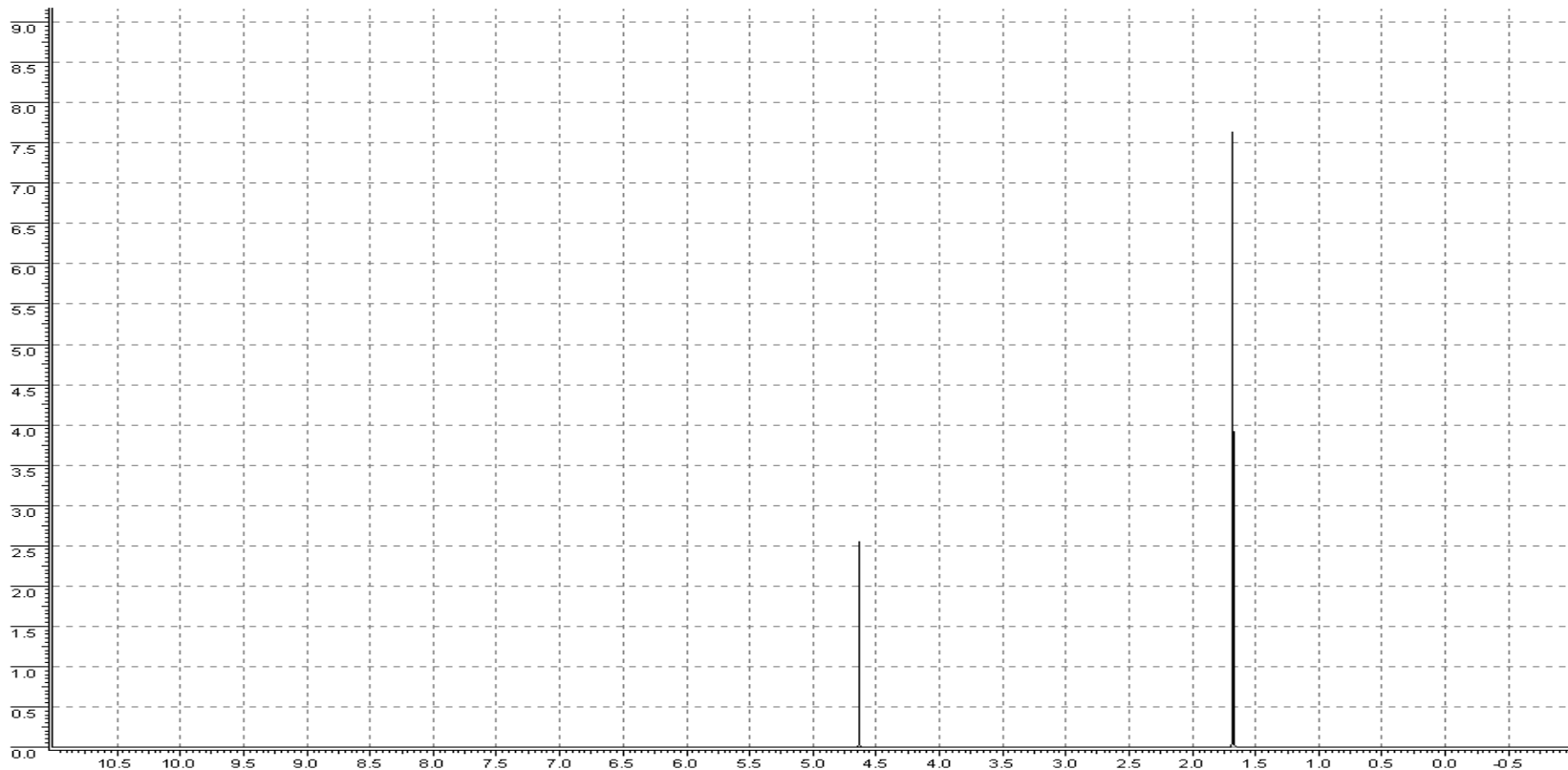
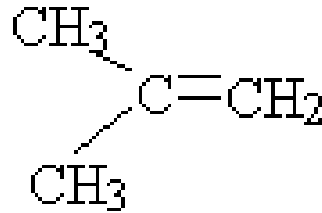


Exo 12 : *Expliquer l'allure du spectre RMN ¹H du propane CH₃-CH₂-CH₃*



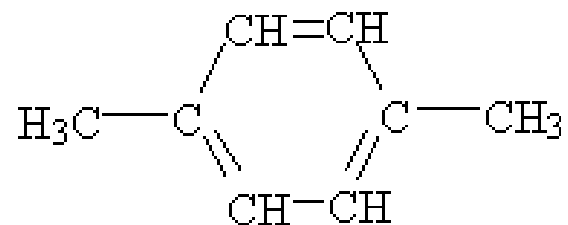
Exo 13 : Prédire le spectre RMN ^1H de l'éthylène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$

Exo 14 : Expliquer le spectre RMN ^1H du 2-méthylpropène

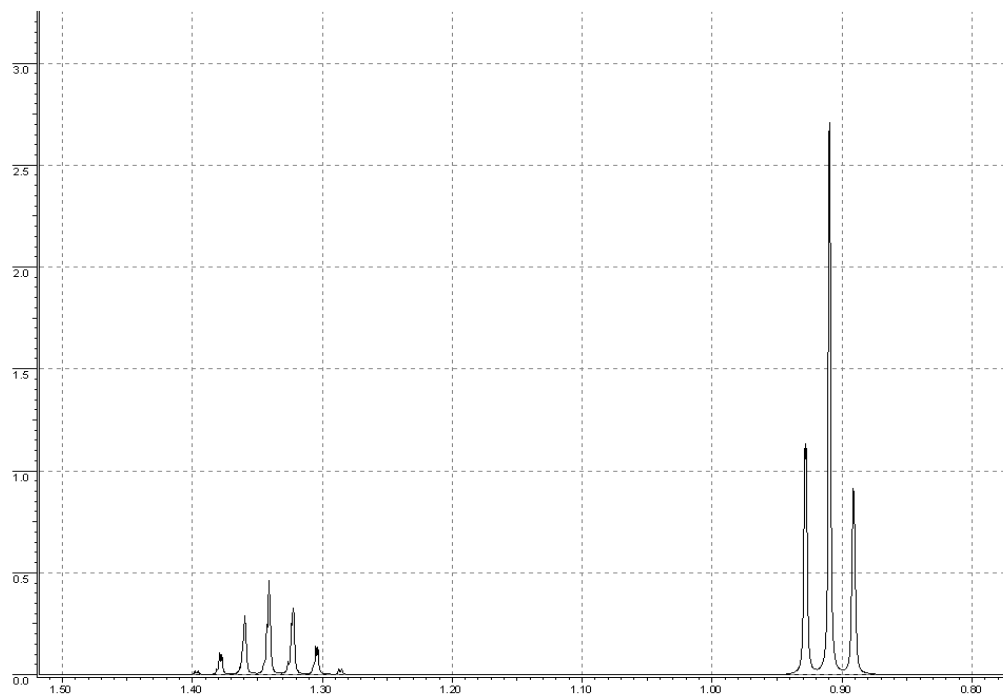


Exo 15 :

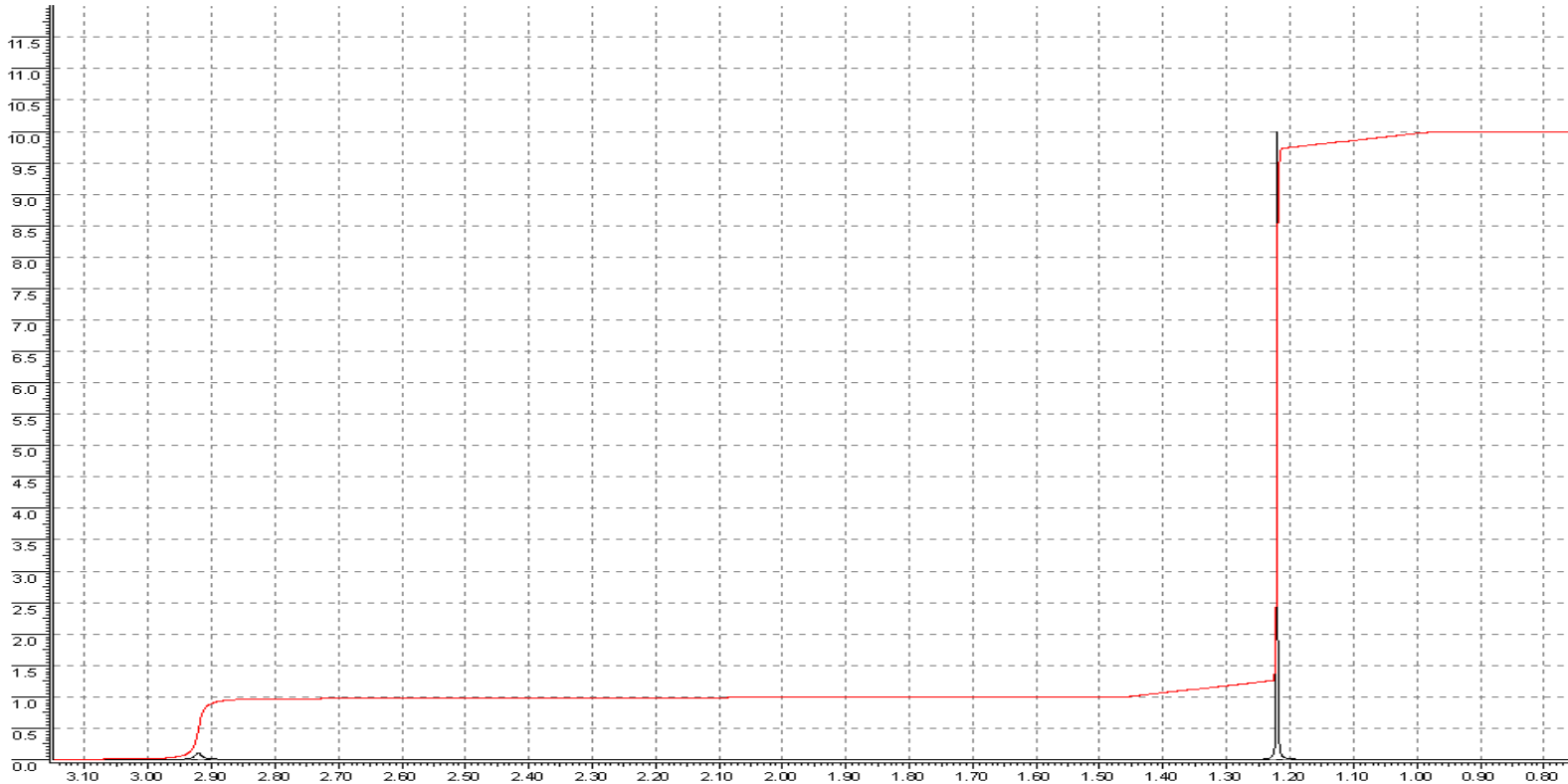
Prédire le spectre RMN ^1H avec la courbe d'intégration du para-xylène.



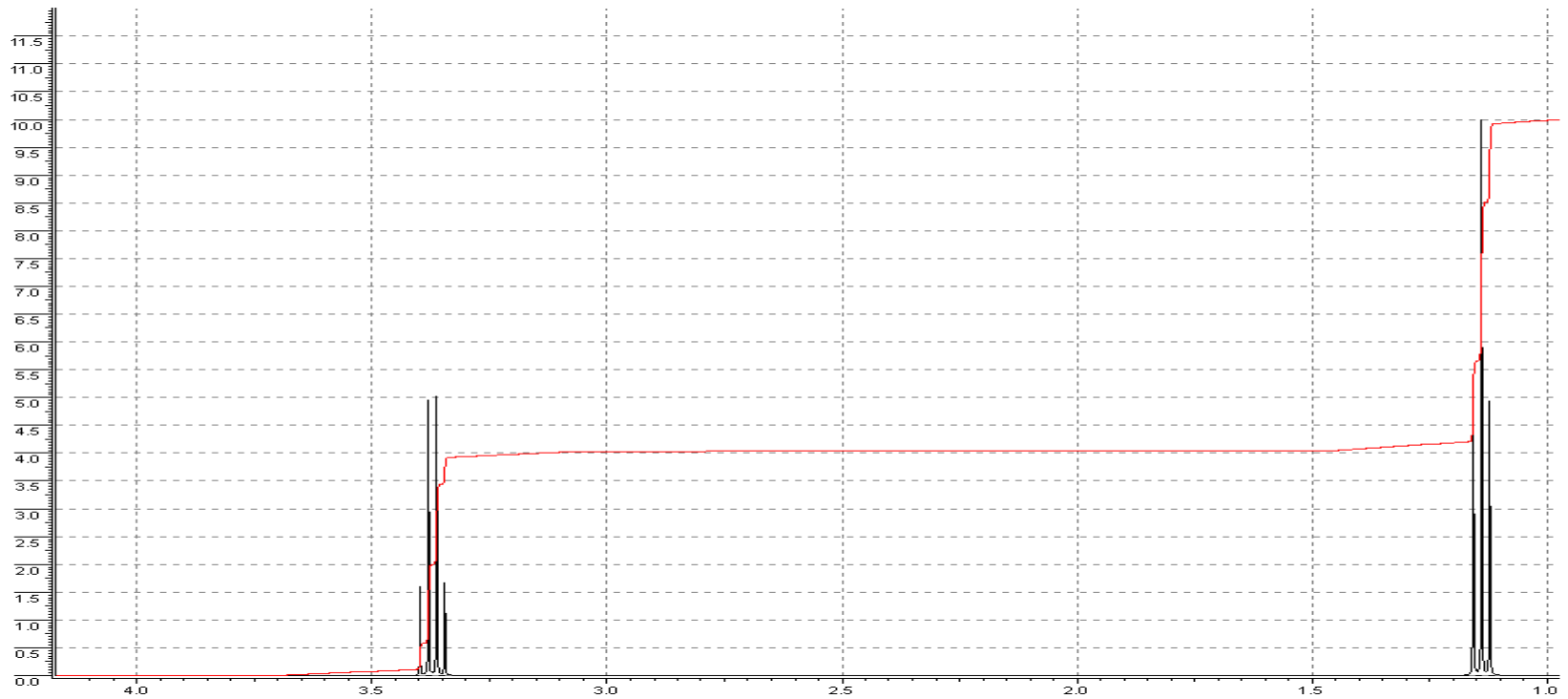
Exo 16 : Expliquer l'allure du spectre RMN ^1H du propane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$



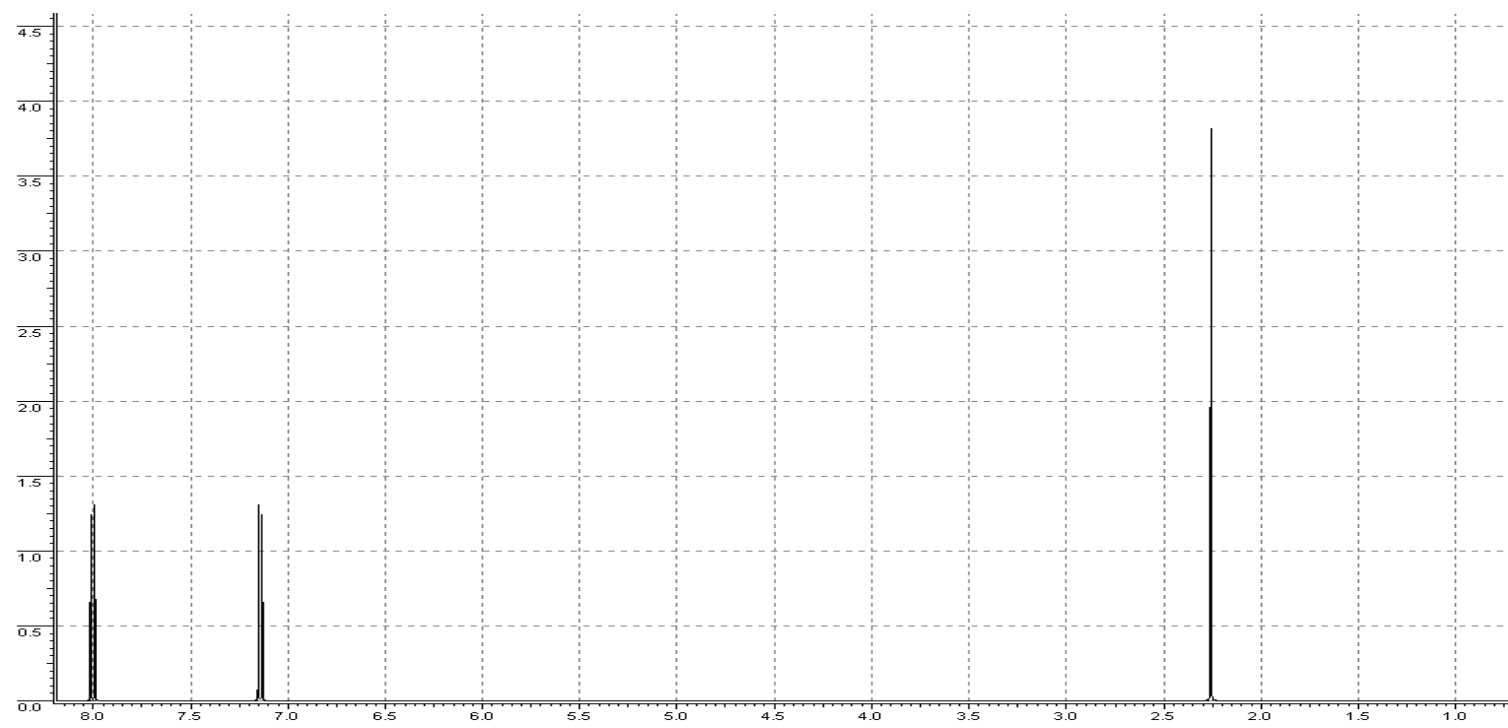
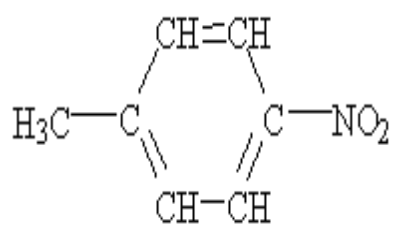
Exo 17 : Prouver vous confirmer que le spectre RMN ^1H est celui d'un alcool. Lequel ?



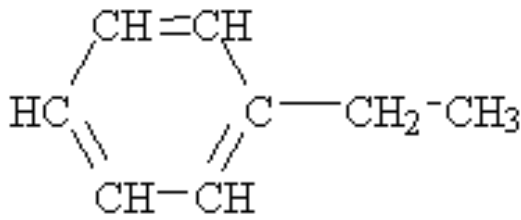
Exo 18: Interpréter le spectre RMN ^1H du



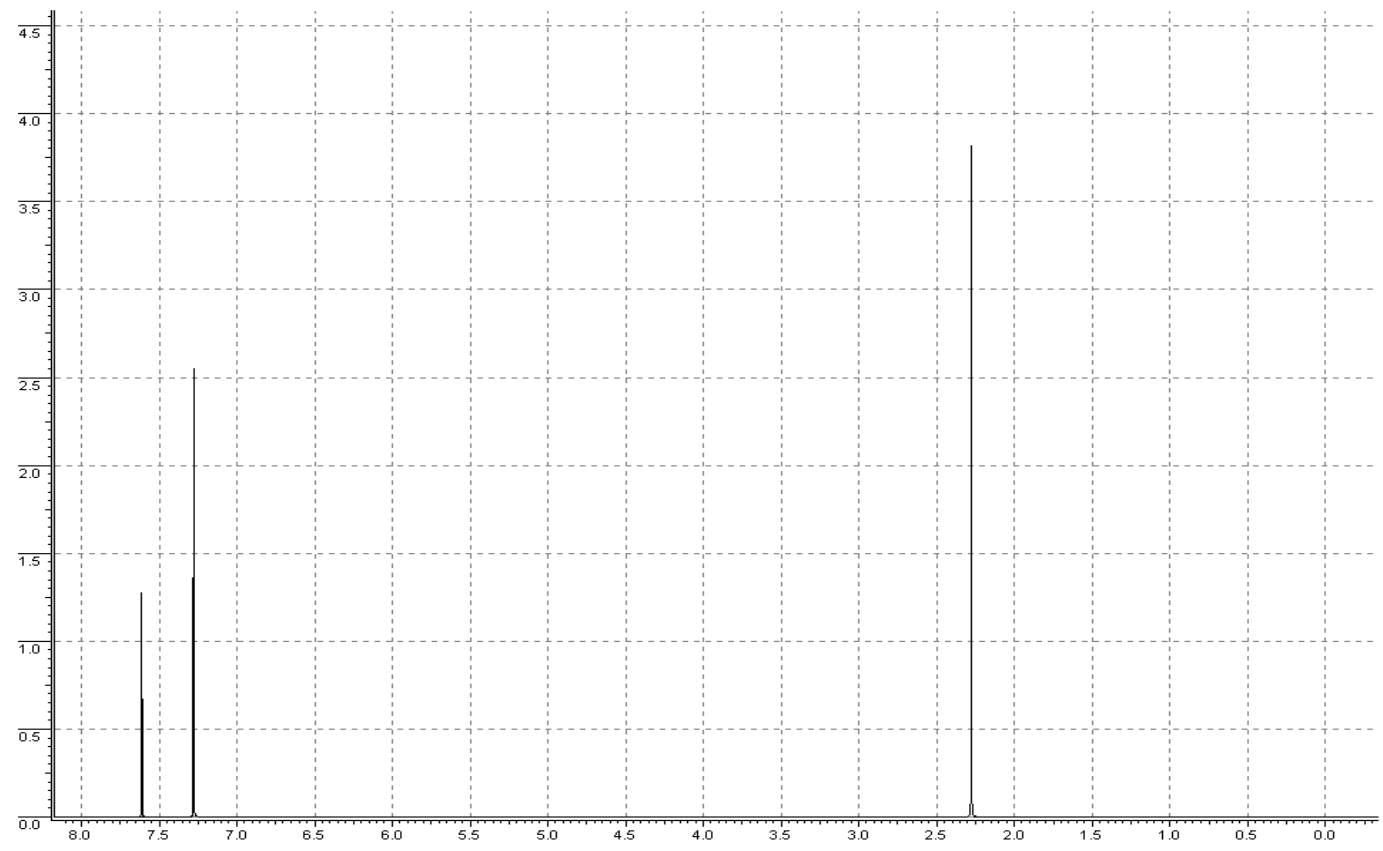
Exo19 : Interpréter le spectre du para-nitrotoluène



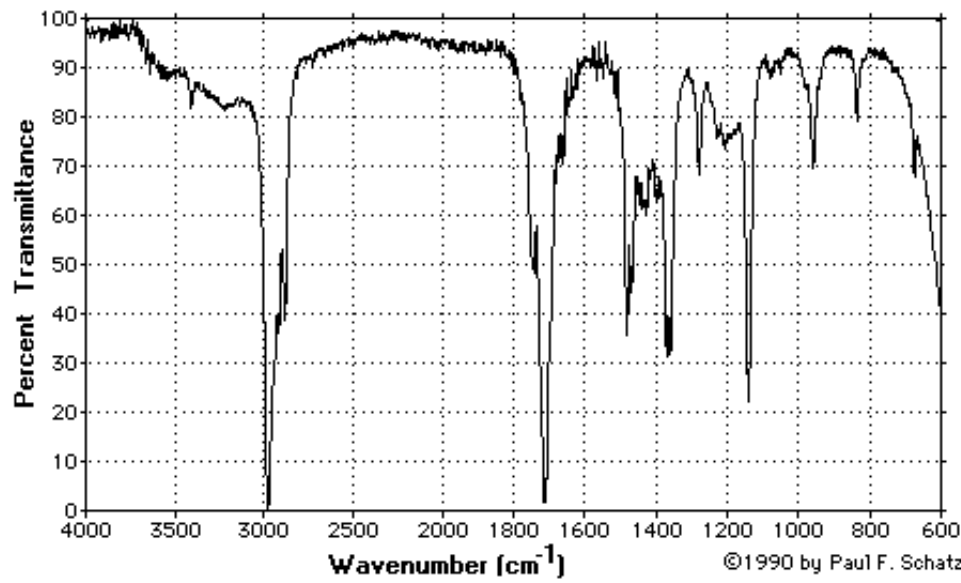
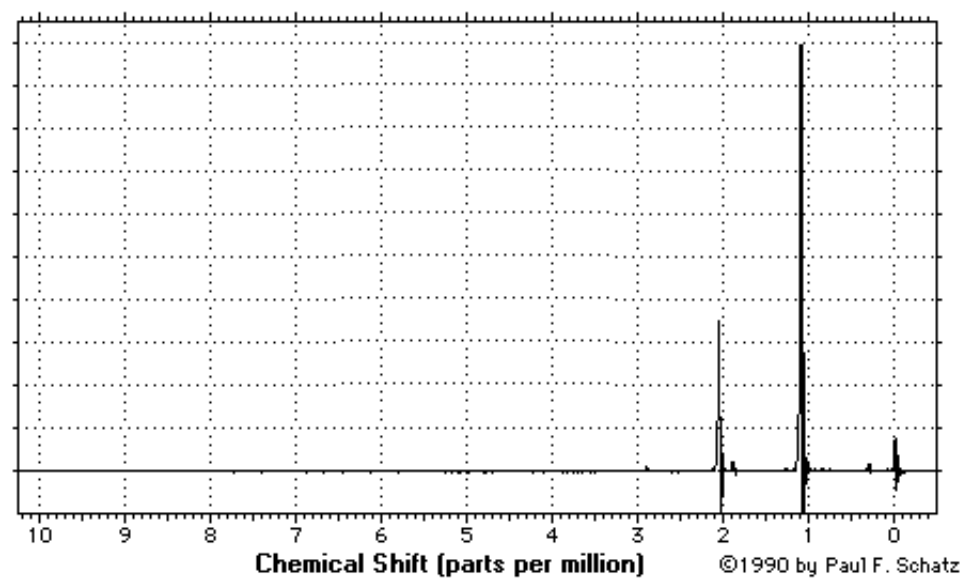
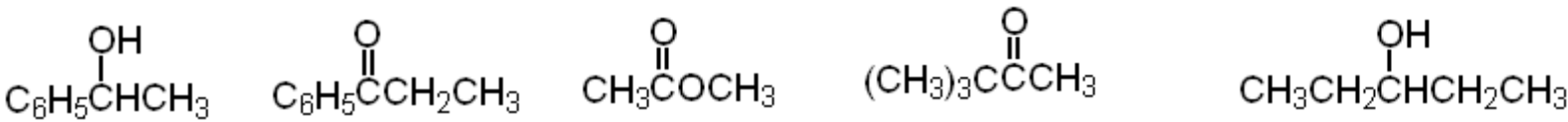
Exo 20 : Prédire le spectre de l'éthylbenzène



Exo21: Interpréter le spectre du 3,5-dibromotoluene. Tracer l'allure de la courbe d'intégration

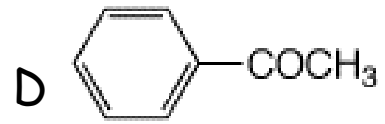
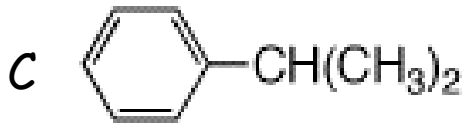
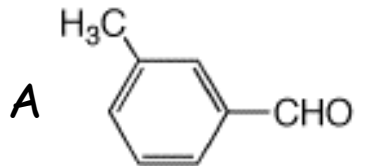
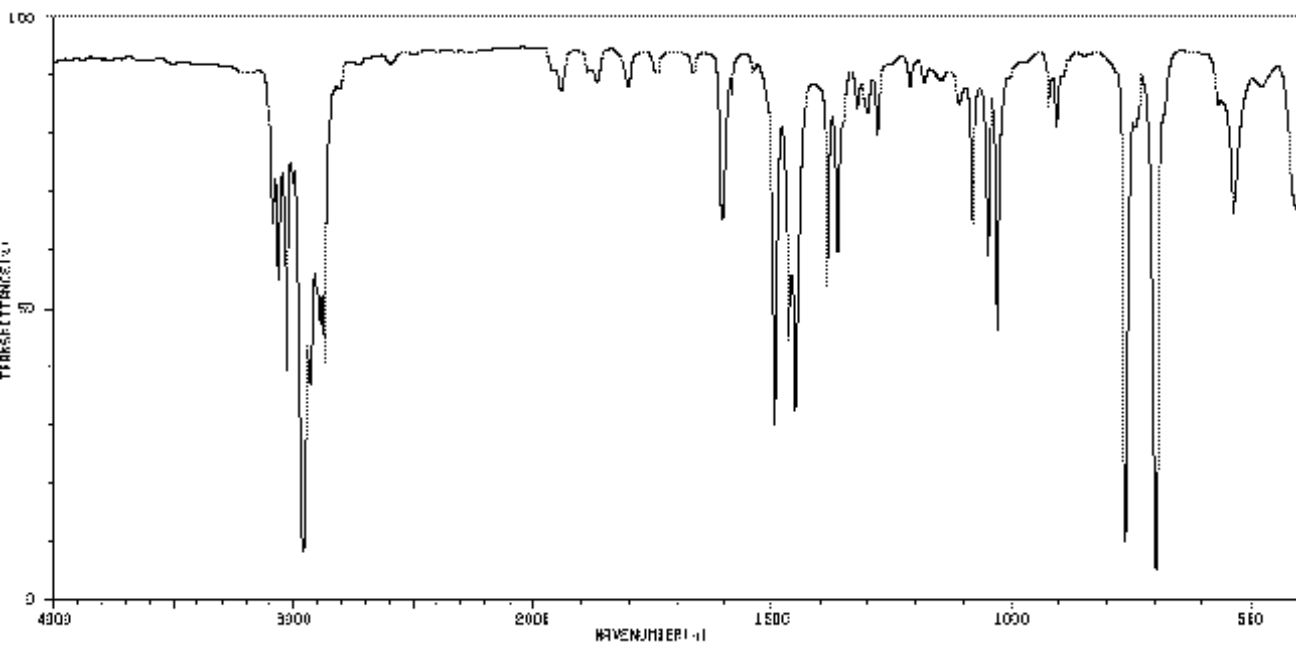
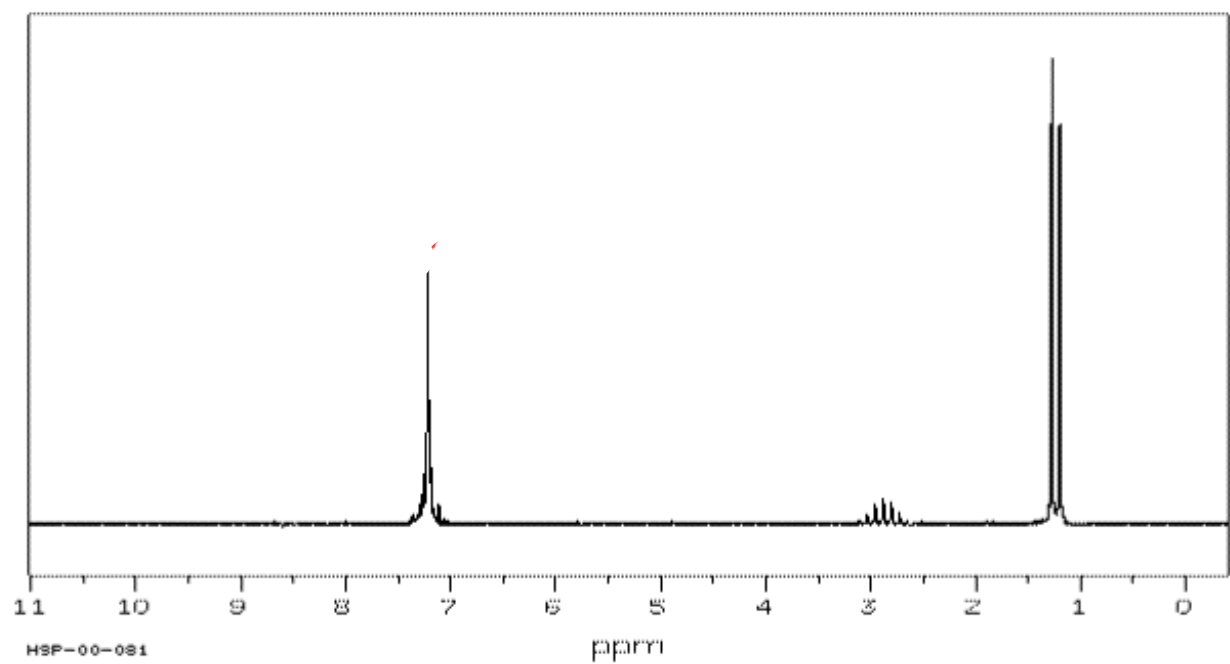


Exo 22 : Les spectres RMN ^1H et IR ci-dessous sont celui d'un des composés suivants :



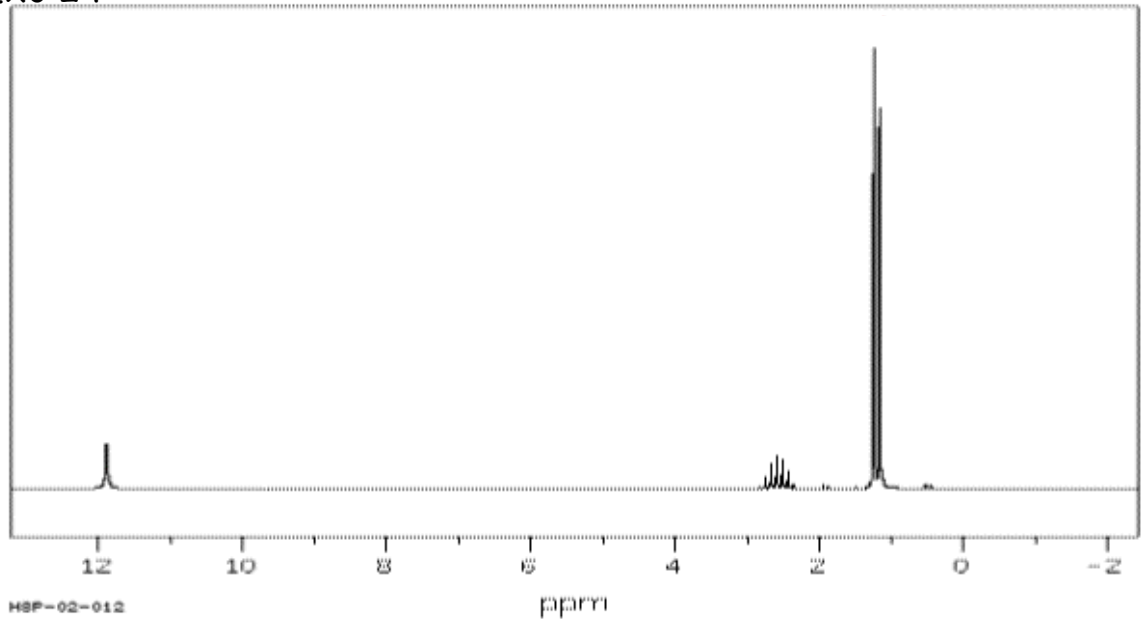
Dites lequel en justifiant votre réponse.

Exo 23 : Soient les deux spectres RMN¹H et IR suivants:

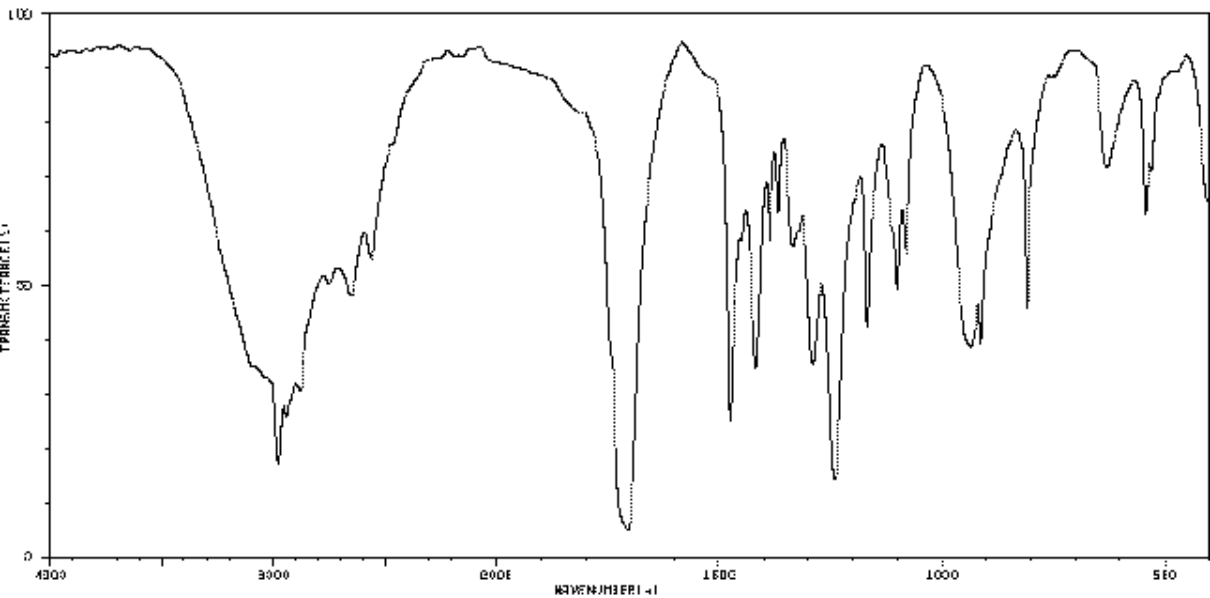


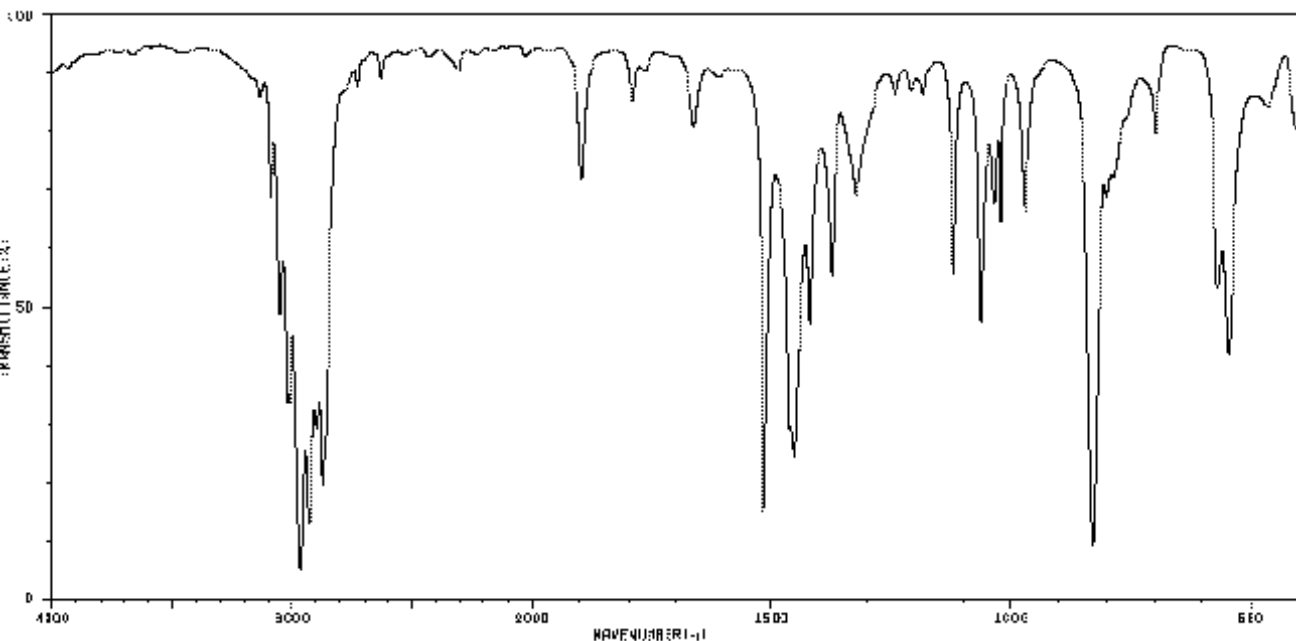
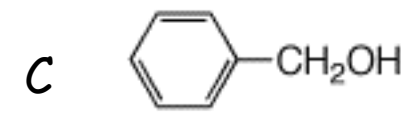
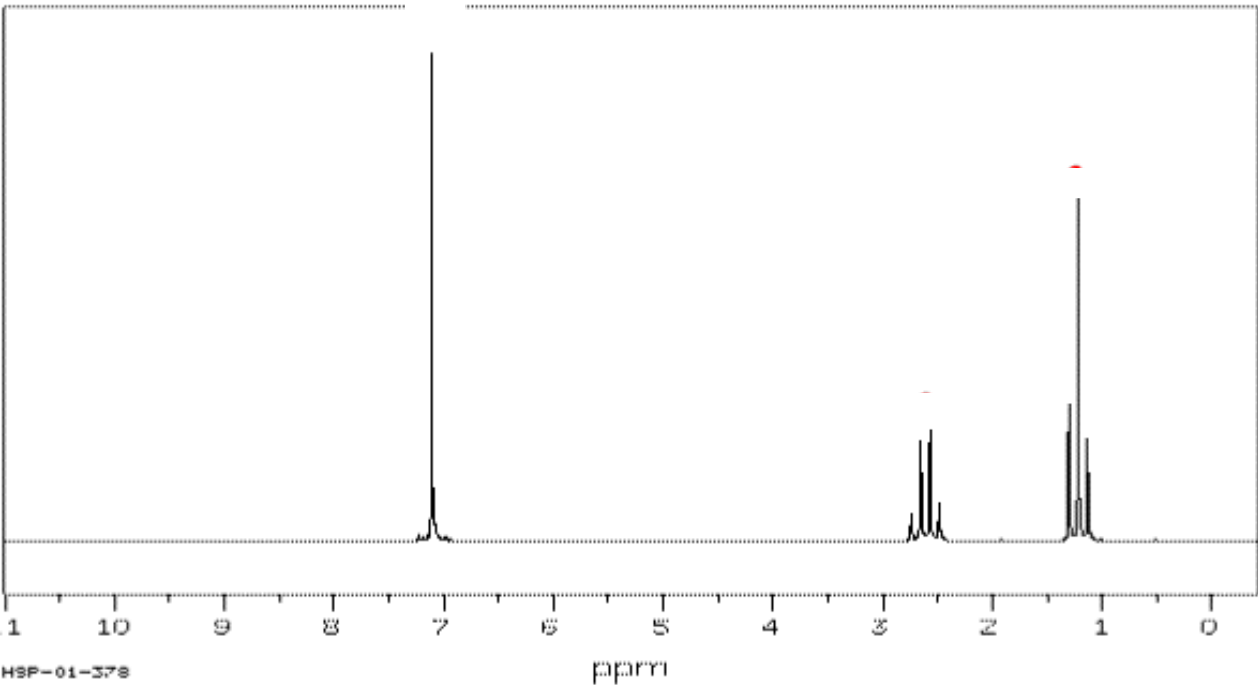
De quel composé s'agit-il ? Justifier

Exo 24 – 27 :
 Attribuer les spectres à leur produit tout en justifiant votre réponse
 Exo 24

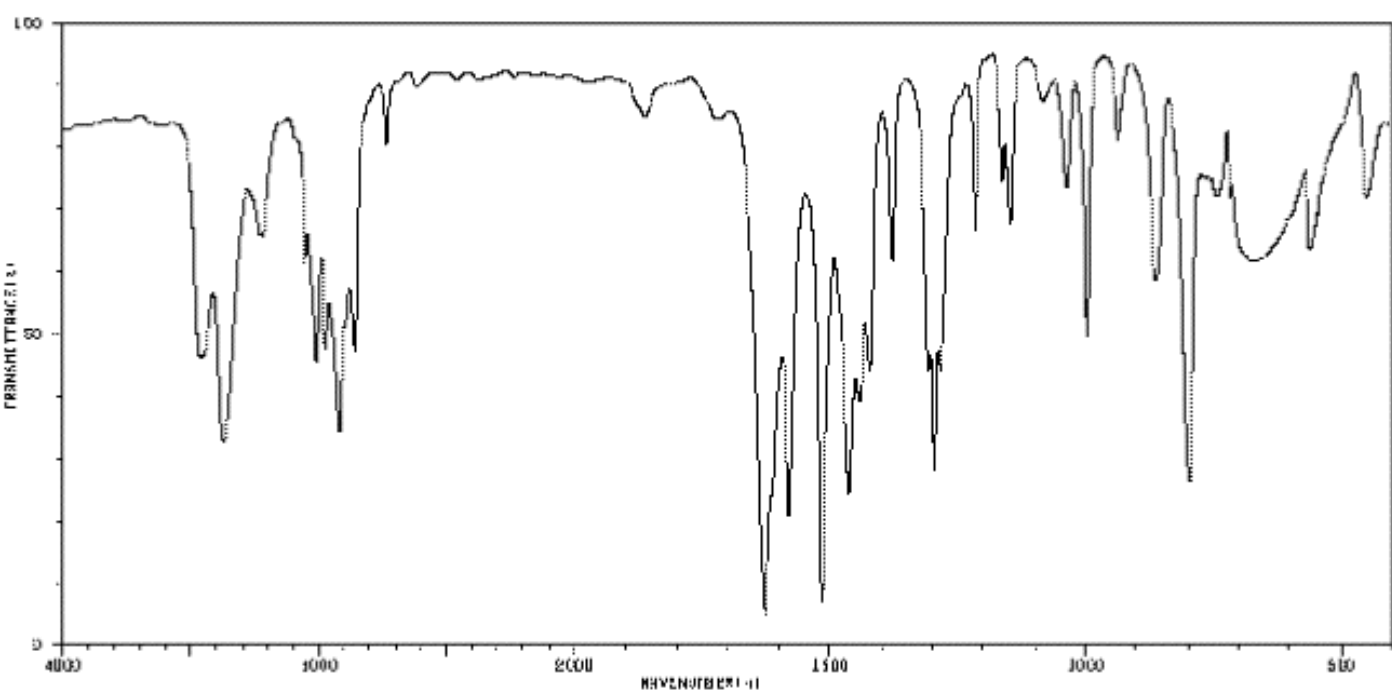
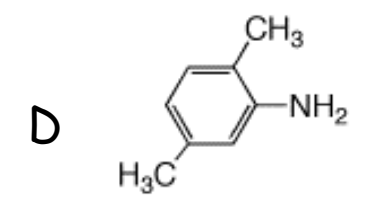
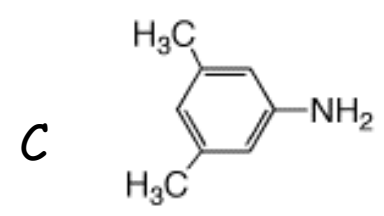
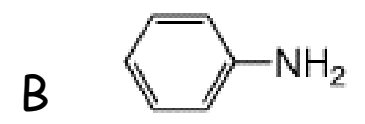
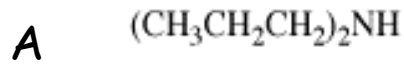
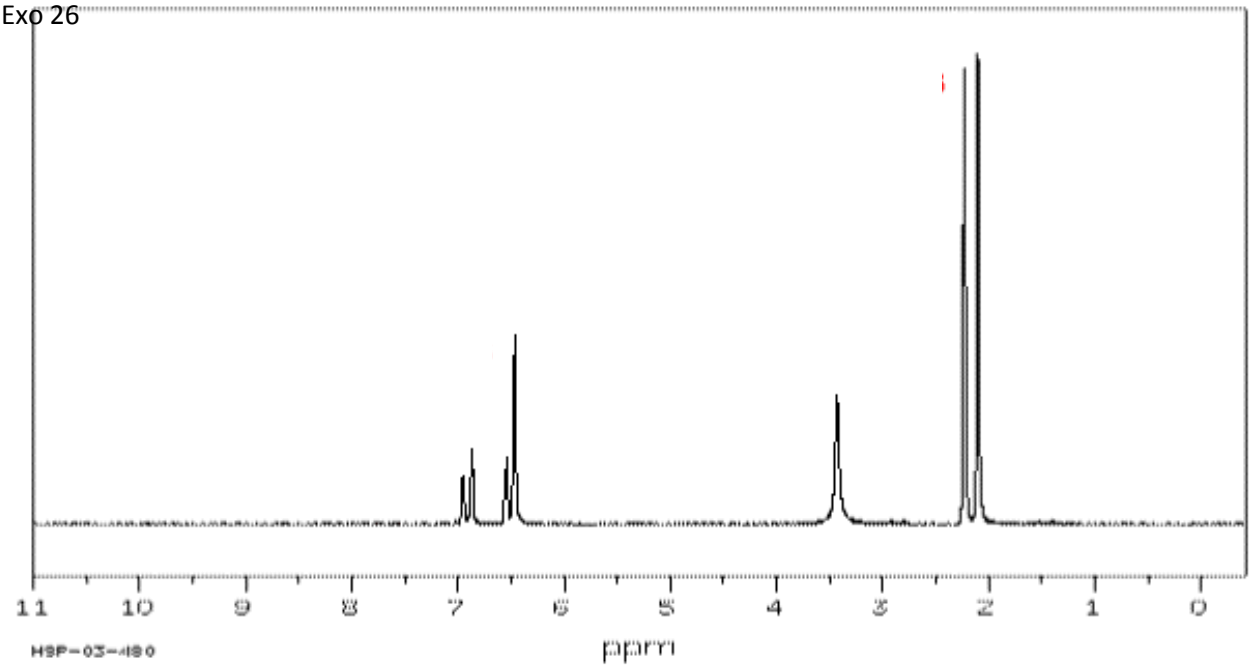


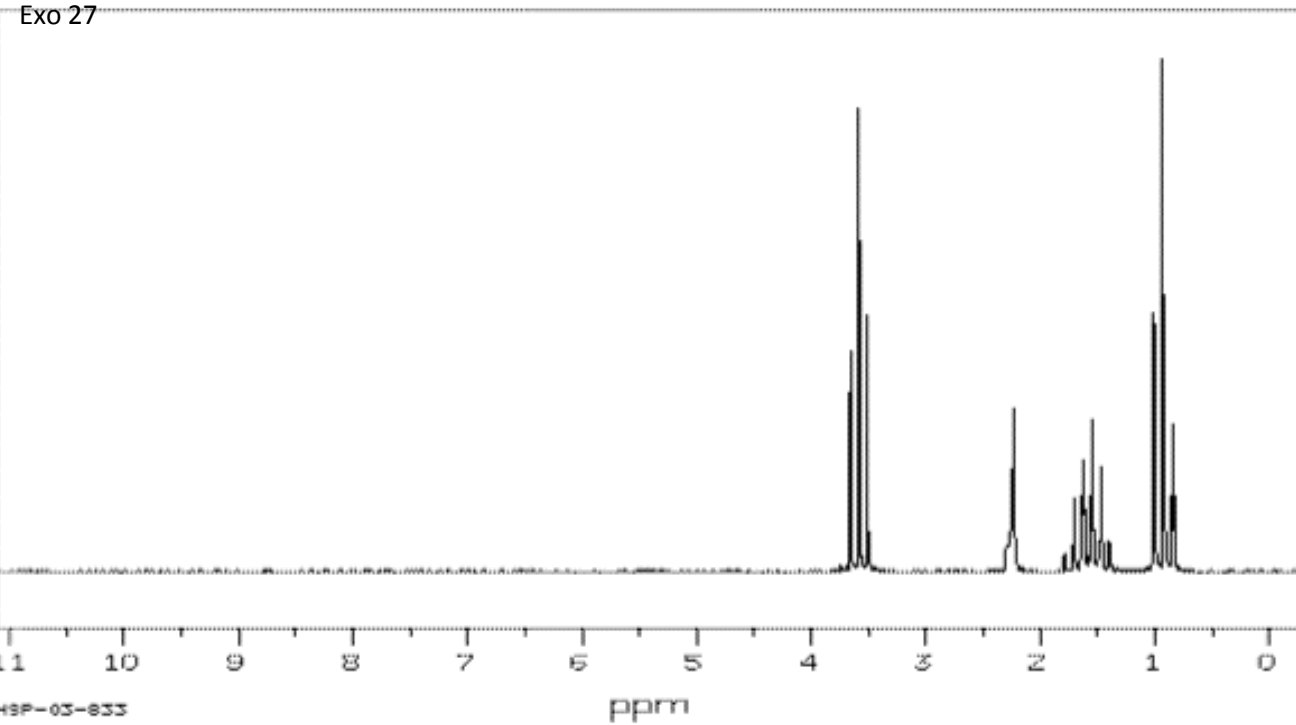
- A CC(=O)c1ccccc1
- B CC(=O)OCC
- C CC(C)C(=O)O
- D CCCC(=O)O



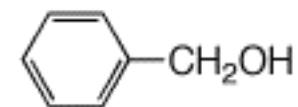


Exo 26

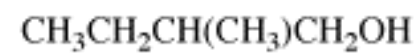




A



B



C



D

