## 3.3 Intégration

Dans une molécule, il existe souvent des **protons équivalents** : ils se comportent de façon identique en RMN, et donnent le **même signal** sur le spectre. Ceci s'explique par l'existence de symétrie dans la molécule, ou par une rotation rapide autour d'une liaison qui permet d'échanger deux protons. C'est le cas, par exemple, des trois atomes d'hydrogène du substituant méthyle  $(-CH_3)$ .

La surface de chaque pic est proportionnelle aux nombre de noyaux d'hydrogène à l'origine de ces signaux. Ce résultat est obtenu par **intégration du signal**. L'intégration des pics apparaît souvent sous la forme d'une courbe en escalier : la hauteur des différents paliers est proportionnelle au nombre de protons responsables du pic intégré.

Remarque : Pour pouvoir comparer les spectres enregistrés sur différents appareils, on utilise souvent une référence. On utilise donc un composé :

- soluble dans le solvant utilisé,
- qui ne donne qu'un seul signal RMN intense et en dehors du domaine usuel des signaux rencontrés,
- inerte chimiquement.

Le tétraméthylsilane  $Si(CH_3)_4$  est couramment utilisé comme référence dans les enregistrements de spectres RMN.

### 3.4 Couplages

Dans le cas de l'éthanol, il y a trois catégories de protons équivalents, on s'attend donc à observer 3 signaux. En réalité, on observe des séries de pics :

- un signal constitué de 4 pics d'intensité 1-3-3-1 correspondant aux protons du groupe CH<sub>2</sub>.
- un signal constitué d' un seul pic correspondant au proton de l'alcool.
- un signal constitué de 3 pics d'intensité 1-2-1 correspondant aux protons du groupe CH<sub>3</sub>

Ceci est dû à l'interaction magnétique entre noyaux voisins et possédant des déplacements chimiques  $\delta$  différents : on parle de couplage.

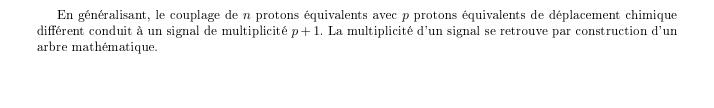
#### Remarques:

- L'écart entre les différents pics d'un signal est constant, et appelé **constante de couplage** J. Elle est indépendante du champ  $B_1$  appliqué, et s'exprime en Hz. Dans le cas de la RMN  ${}_{1}^{1}$ H, les constantes de couplage sont de l'ordre d'une dizaine de hertz.
- L'apparence du signal, c'est à dire le nombre de pics constituant le signal, est appelée multiplicité du signal.

### 3.4.1 Multiplicité du signal d'un système $A_nX_p$

Considérons le cas du groupement  $\operatorname{CH}_2$  constitué de deux protons équivalents. Ils sont couplés aux protons du groupement  $\operatorname{CH}_3$  eux-mêmes équivalents. On a donc un système  $A_2X_3$ . Pour les protons du groupement  $\operatorname{CH}_2$  ressent un champ magnétique qui dépend de l'état de spin des trois protons méthyliques et quatre arrangements sont possibles.

Il apparaît que la probabilité pour avoir deux spins parallèles (ou antiparallèles) est trois fois plus importante que celle d'avoir trois spins parallèles (ou antiparallèles). Ceci explique l'allure du signal.



**Remarque :** On observe que les protons du groupement  $CH_2$  ne sont pas couplés à l'hydrogène porté par l'atome d'oxygène. De façon général, les atomes d'hydrogènes liés à des hétéroatomes  $(O, N, \dots)$  ne sont pas couplés aux autres protons voisins, bien qu'ils ne soient pas équivalents.

# 3.4.2 Multiplicité du signal d'un système $A_n M_p X_q$

Le couplage peut également mettre en jeu, non pas deux catégories de spins (AX), mais trois (AMX). Dans ce cas l'arbre de couplage fait apparaître deux constantes de couplage :  $J_{AM}$  entre A et M et  $J_{AX}$  entre A et X.

Considérons maintenant un système de type  $AM_2X$ , on différencie deux cas : le cas  $J_{AM} > J_{AX}$  et le cas  $J_{AM} < J_{AX}$ . On obtient donc deux arbres de couplages différents.

Remarque En plus de permettre l'explication de l'allure des signaux, les valeurs des constantes de couplages peuvent permettre d'identifier des fonctions chimiques particulières.

 $Constantes\ de\ couplages\ proton\ -\ proton$ 

	СН-СН	$\mathrm{H_{2}C}{=}\mathrm{C}$	HC=CH cis	HC=CH trans
J (Hz)	6-8	0-3	6-12	12-18
Cyclohex.	A-A	A-E	E-E	НС=СН
J (Hz)	6-14	0-5	0-5	5-7
Benzène	ortho	méta	para	
J (Hz)	6-10	1-3	0-1	