

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 ($-\text{CH}_3$).

La surface de chaque pic est proportionnelle au 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 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 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_2 .
- 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_3 .

Ceci est dû à l'interaction magnétique entre **noyaux voisins** et possédant des **déplacements chimiques δ 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 ^1H , 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 CH_2 constitué de deux protons équivalents. Ils sont couplés aux protons du groupement CH_3 eux-mêmes équivalents. On a donc un système A_2X_3 . Pour les protons du groupement 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.

En généralisant, le couplage de n protons équivalents avec p protons équivalents de déplacement chimique différent conduit à un signal de multiplicité $p + 1$. La multiplicité d'un signal se retrouve par construction d'un arbre mathématique.

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, ...) ne sont pas couplés aux autres protons voisins, bien qu'ils ne soient pas équivalents.

3.4.2 Multiplicité du signal d'un système $A_nM_pX_q$

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

	CH-CH	H ₂ C=C	HC=CH <i>cis</i>	HC=CH <i>trans</i>
<i>J</i> (Hz)	6-8	0-3	6-12	12-18
Cyclohex.	A-A	A-E	E-E	HC=CH
<i>J</i> (Hz)	6-14	0-5	0-5	5-7
Benzène	ortho	méta	para	
<i>J</i> (Hz)	6-10	1-3	0-1	