

# **Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN)**

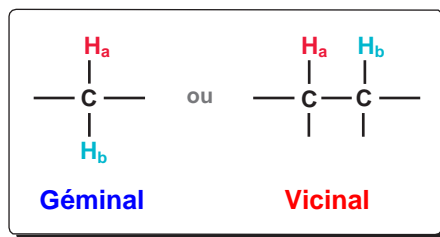
**27-09-2023**

**Lecture 4**

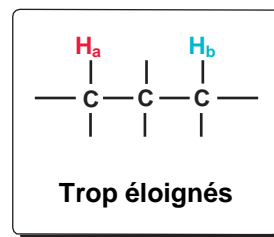
## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.2 Origine du couplage spin-spin

Il est important de remarquer que le couplage spin-spin existe en général entre des protons portés par des carbones adjacents (on parle de **couplage vicinal ou  $^3J$** ).



Découplage observé



Pas de découplage

Le couplage entre des protons portés par le même atome de carbone existe (**couplage géminal ou  $^2J$** ) mais il est beaucoup moins fréquent.

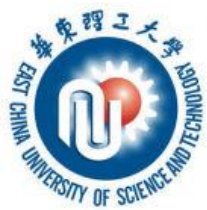
## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.2 Origine du couplage spin-spin

Les protons  $\text{H}_a$  qui ont pour voisin un  $\text{H}_b$  aligné parallèlement au champ, se trouvent exposés non seulement au champ  $\vec{B}_0$ , mais également à une contribution supplémentaire locale provenant du spin  $\alpha$  de  $\text{H}_b$ .

Le champ global étant renforcé ( $\vec{B}_{\text{global}} + \vec{b}$ ), on a un effet de **déblindage**.

Les protons  $\text{H}_a$  qui ont pour voisin un proton  $\text{H}_b$  aligné antiparallèlement au champ  $\vec{B}_0$  (**spin  $\beta$** ) se trouvent exposés à  $\vec{B}_{\text{global}} - \vec{b}$ , d'où un effet de **blindage**.



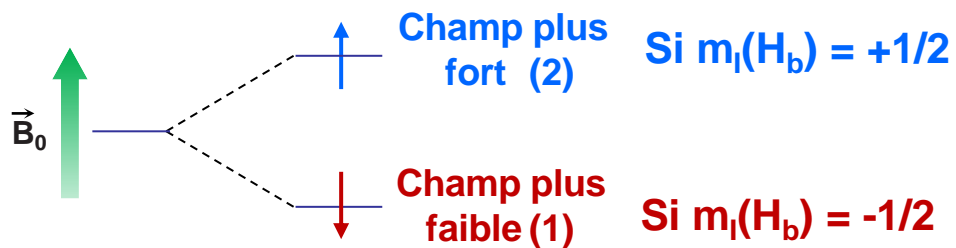
## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.2 Origine du couplage spin-spin

Étant donné qu'il y a approximativement un nombre égal de molécules avec un  $\text{H}_b$  avec un état de spin  $\alpha$  qu'avec un état de spin  $\beta$  (la différence d'énergie entre ces 2 états est faible), on observe 2 absorptions pour  $\text{H}_a$  d'égales intensités.

## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.2 Origine du couplage spin-spin



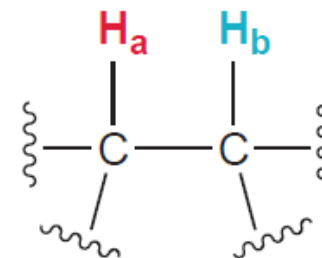
$\text{H}_a$  perçoit un **champ plus fort** donc l'énergie de la transition sera plus grande.

$\text{H}_a$  perçoit un **champ moins fort** donc l'énergie de la transition sera plus petite.

**Avec couplage**

Constante de couplage  $^3J$  (Hz)

1 2



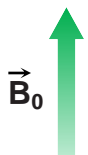
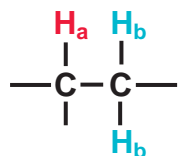
L'effet est réciproque

le signal de  $\text{H}_a$  est un doublet

## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.2 Origine du couplage spin-spin

Champs perçu par  $\text{H}_a$



les deux spins  
sont // au  
champs

ou

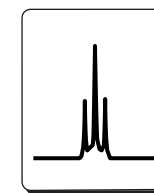


un spin est //  
un spin est  
anti //

ou

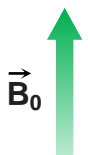
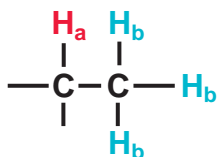


les deux  
spins sont  
anti //



triplet

trois environnements électroniques possibles



3 //

ou



2 //  
1 anti //

ou

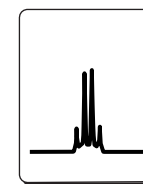


1 //  
2 anti //

ou



3 anti //

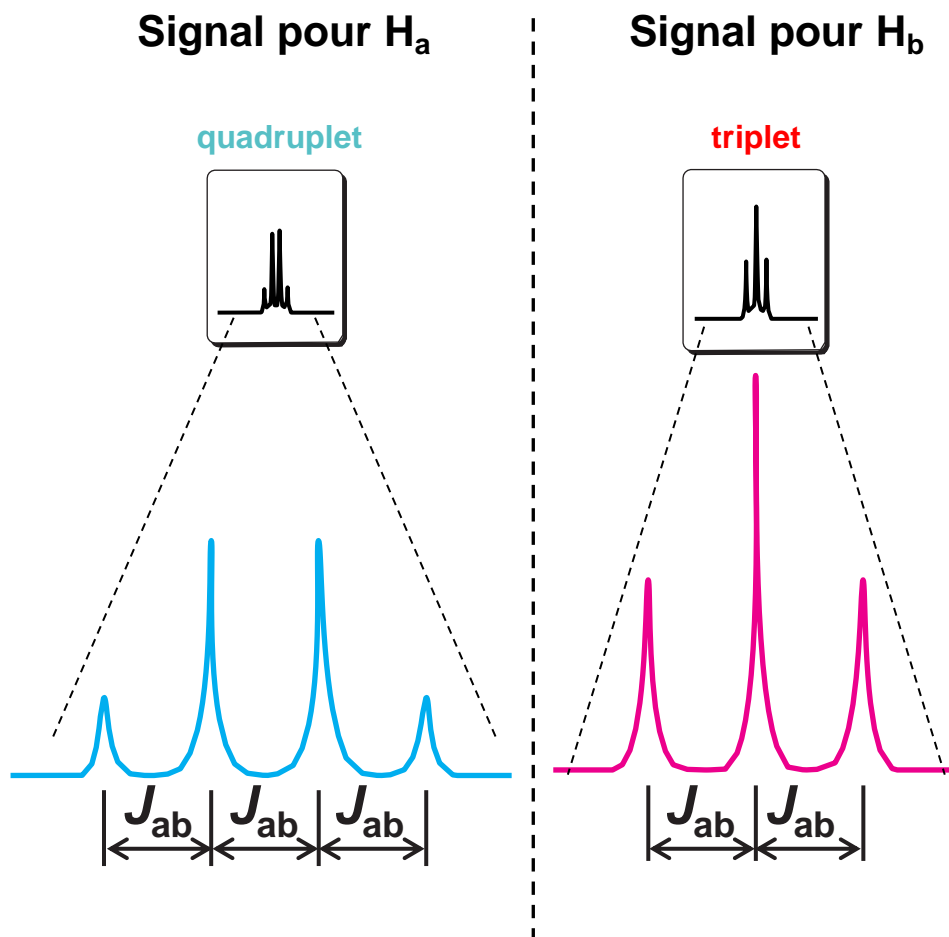
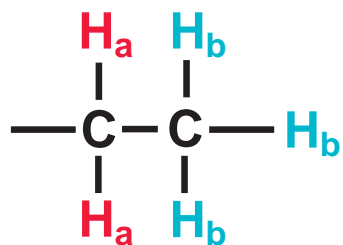


quadruplet

quatre environnements électroniques possibles

## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.2 Origine du couplage spin-spin

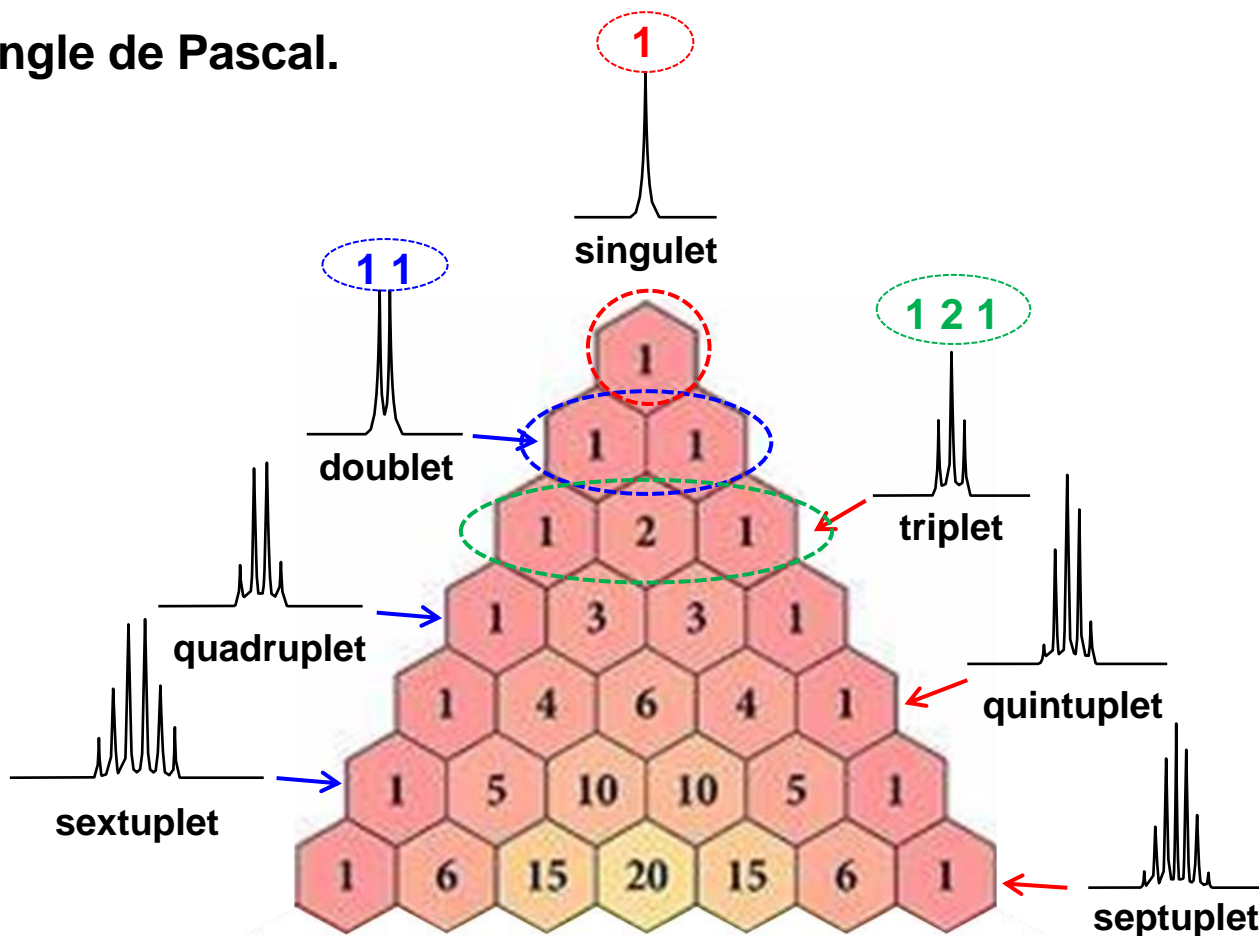


Les constantes de couplage de protons qui sont couplés entre eux sont identiques.

## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.2 Origine du couplage spin-spin

Les signaux RMN de noyaux adjacents à  $n$  voisins équivalents se fragmentent en  $n+1$  pics. Les rapports relatifs de ces pics sont donnés par le triangle de Pascal.



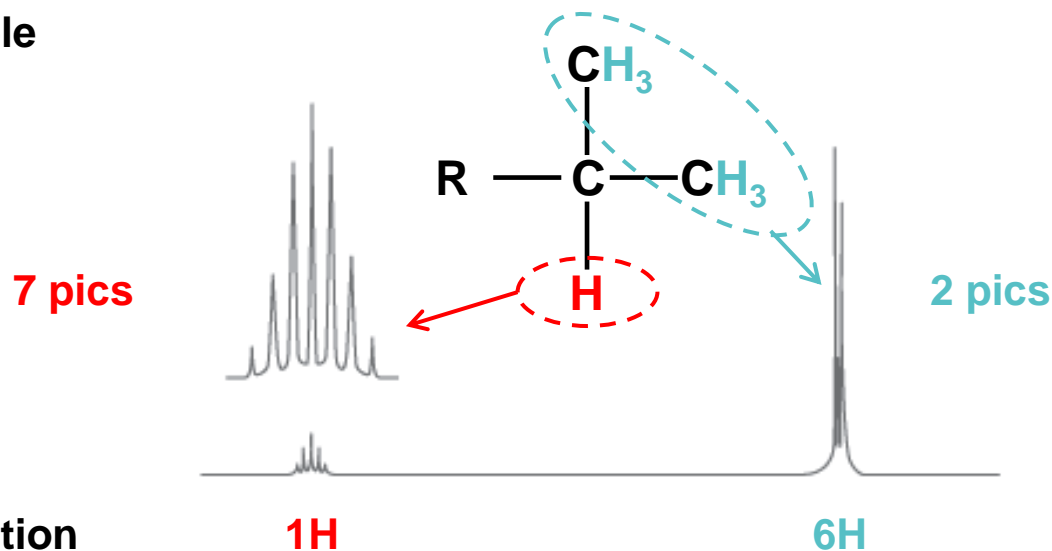


## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.1 Principe - Définition

Pour chaque type de proton, le nombre de pics obtenus sera égal au nombre de protons voisins + 1 (règle «  $N+1$  »).

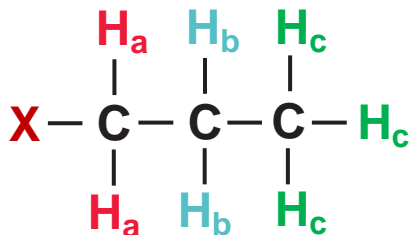
Exemple



Le couplage spin-spin révèle combien d'hydrogènes sont présents sur les carbones adjacents en considérant la multiplicité de l'absorption.

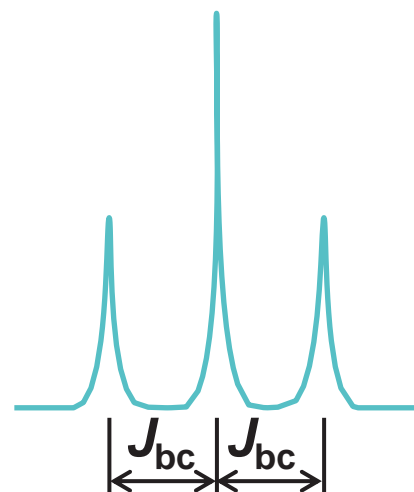
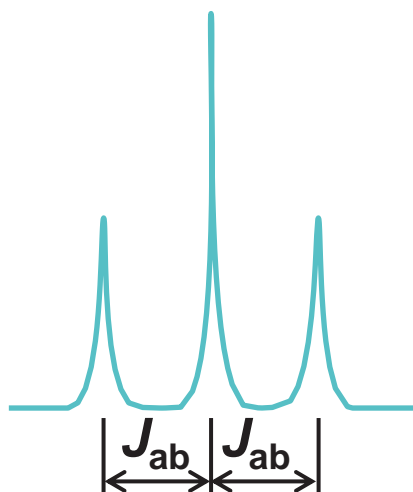
## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.3 Cas plus complexes



Signal pour  $\text{H}_a$

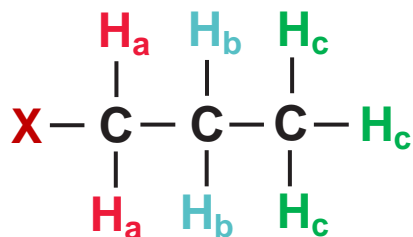
Signal pour  $\text{H}_c$



Combien de pics pour  $\text{H}_b$  ?

## III.3 Couplage spin-spin

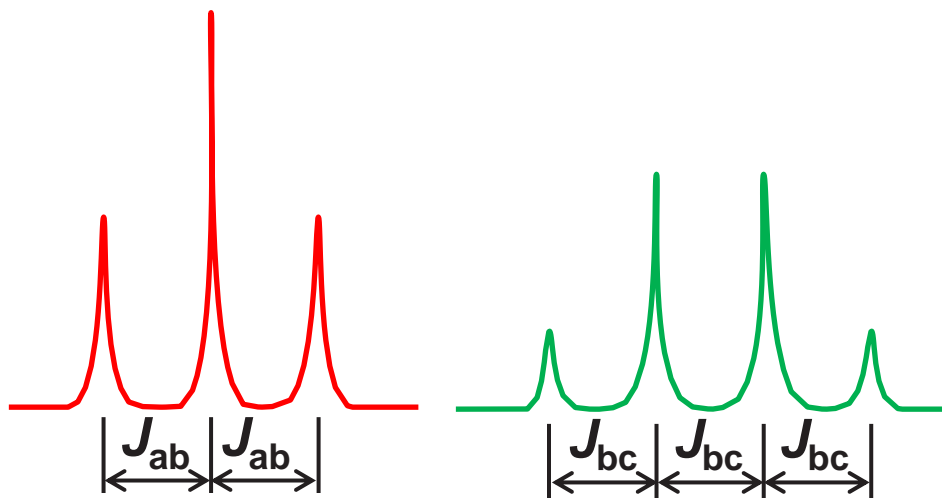
### III.3.3 Cas plus complexes



Combien de pics pour  $\text{H}_b$  ?

Signal dû à  $\text{H}_a$

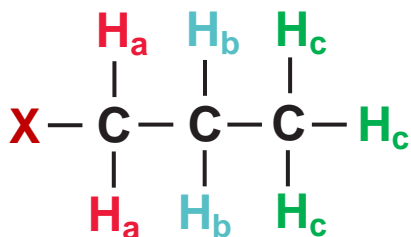
Signal dû à  $\text{H}_c$



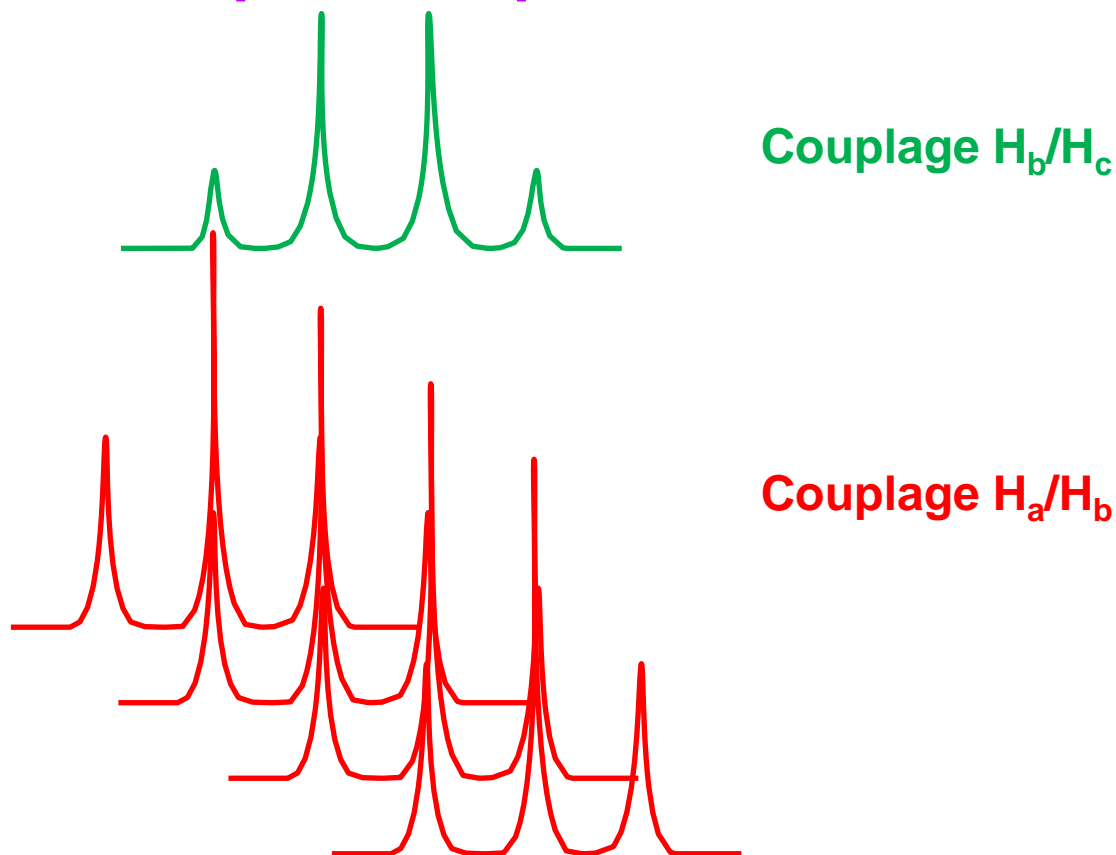
Trois cas de figure

## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.3 Cas plus complexes



$$\text{Si } J_{ab} = J_{bc}$$

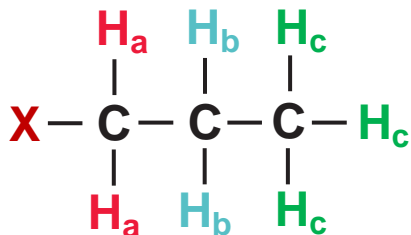


Il y a 6 pics!

Il faut cependant tenir compte du nombre de spins.

## III.3 Couplage spin-spin

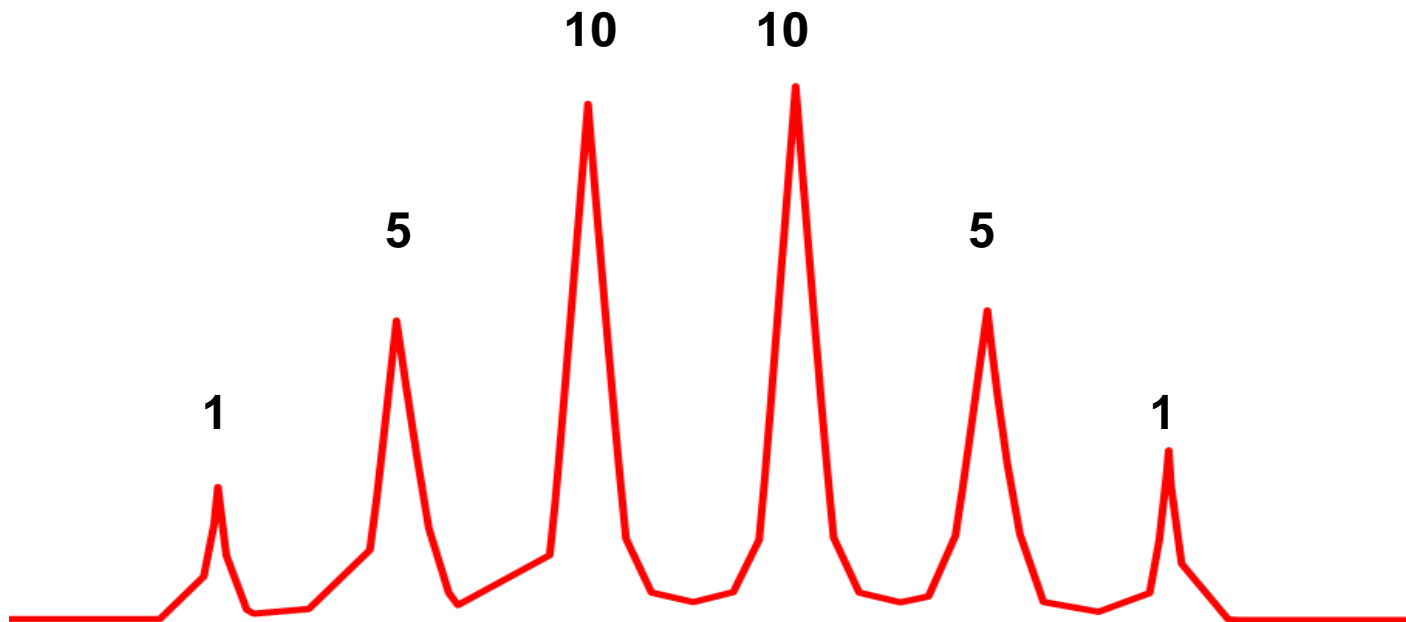
### III.3.3 Cas plus complexes



Si  $J_{ab} = J_{bc}$

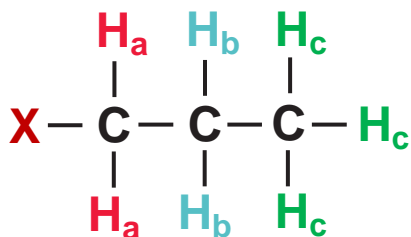
**2 spins** viennent de  $\text{H}_a$

**3 spins** viennent de  $\text{H}_c$

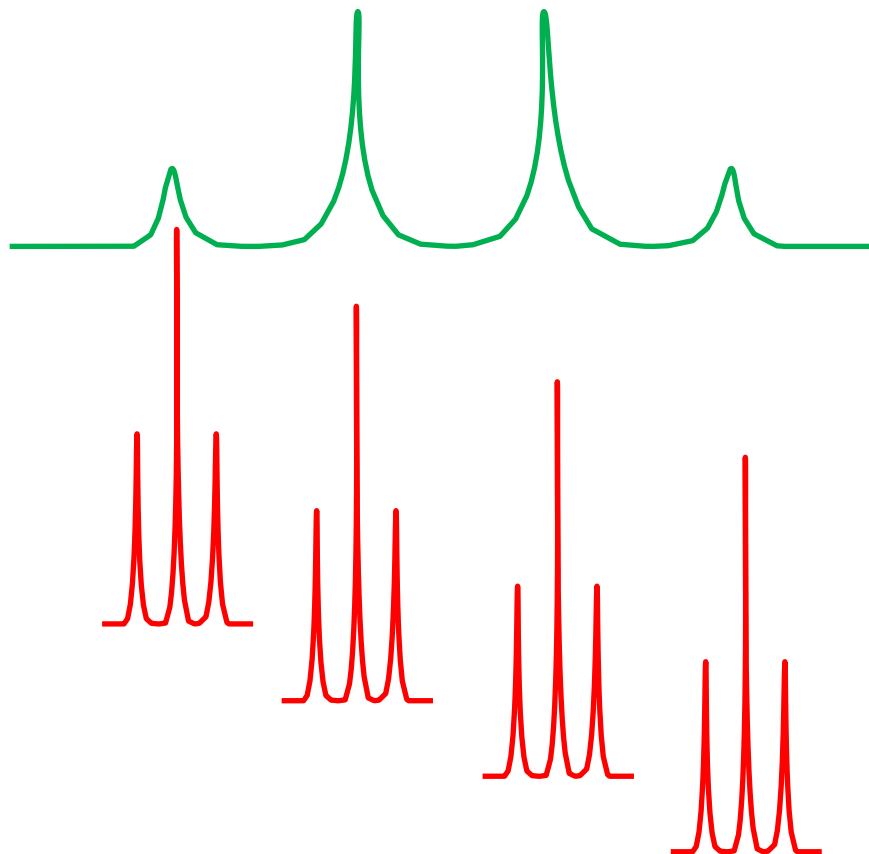


## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.3 Cas plus complexes



Si  $J_{ab} < J_{bc}$

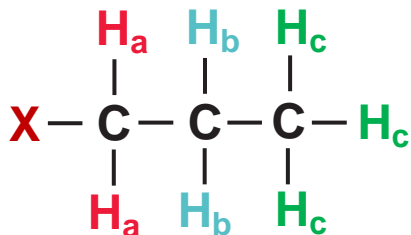


Il y a 12 pics!

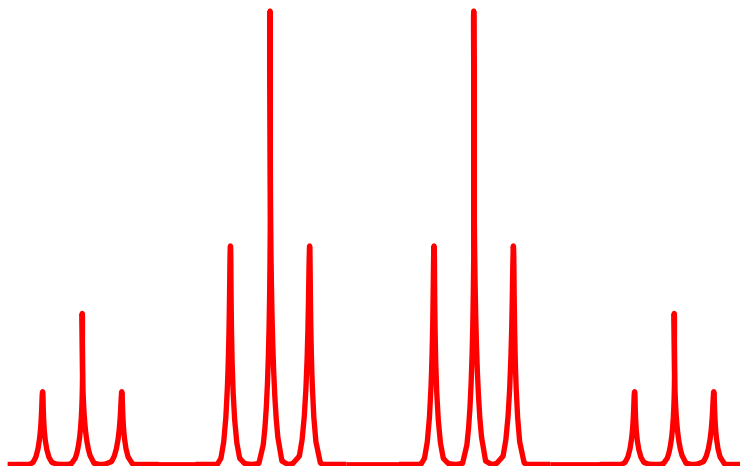
L'intensité des pics dépend des valeurs de  $J_{ab}$  et  $J_{bc}$

## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.3 Cas plus complexes



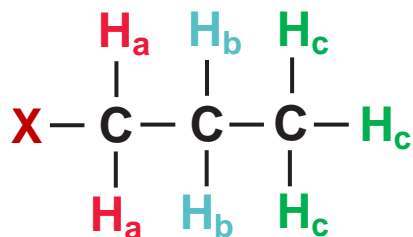
$$\text{Si } J_{ab} < J_{bc}$$



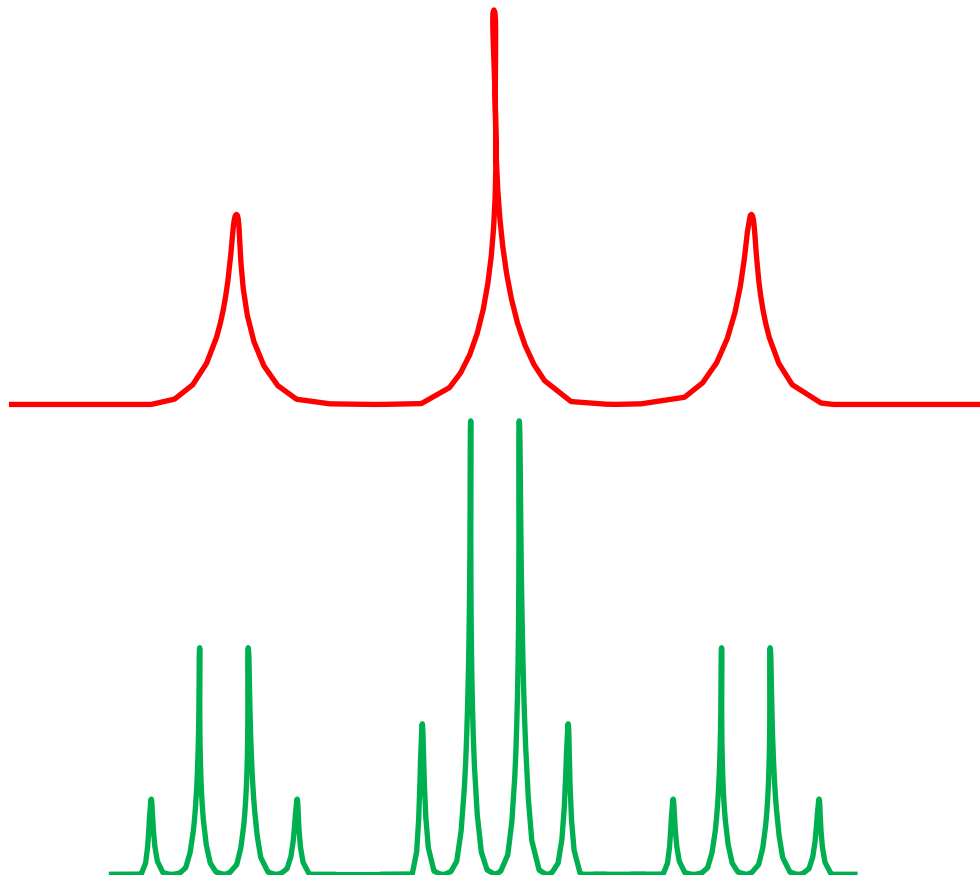
Ces 12 pics correspondent à 4 triplets

## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.3 Cas plus complexes



$$\text{Si } J_{ab} > J_{bc}$$

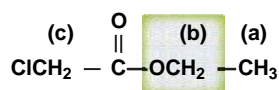


Dans ce cas, nous avons 3 quadruplets

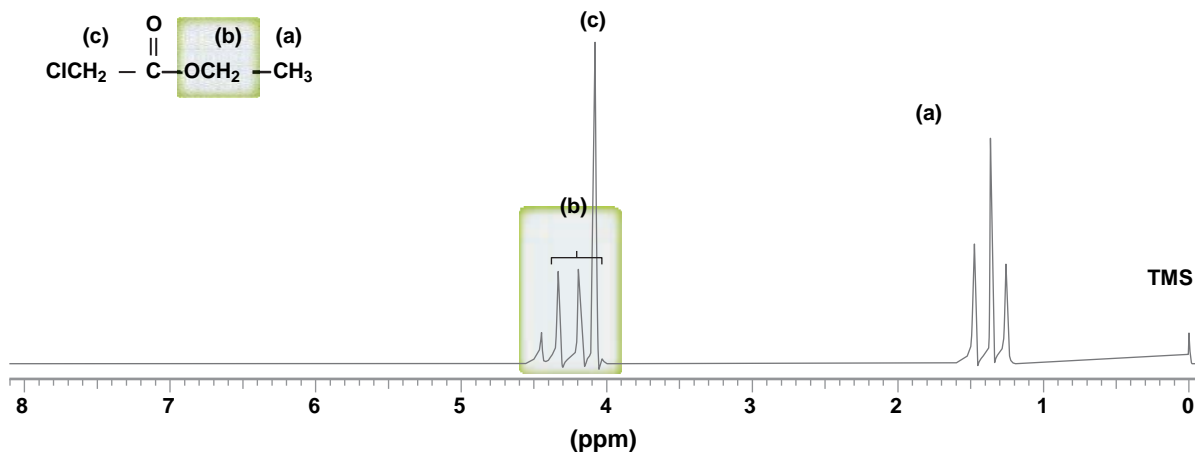


## Couplage spin-spin

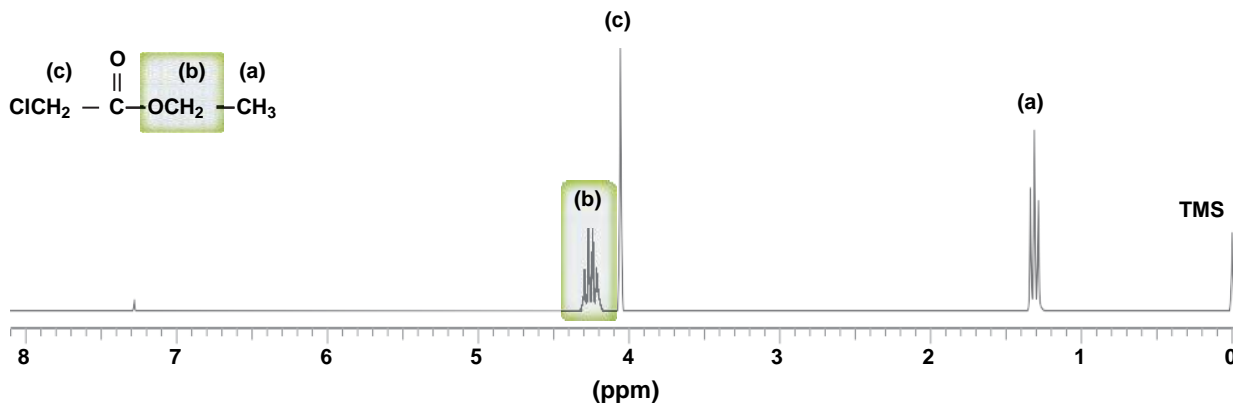
### Chloroacétate d'éthyle



RMN 60 MHz



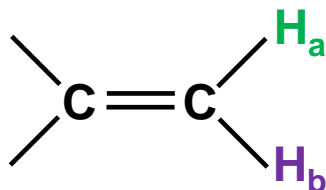
RMN 300 MHz



## III.3 Couplage spin-spin

### III.3.4 Échec de la règle (N+1)

Quand on a affaire à des **protons voisins portés par des atomes différents**, la règle (N+1) est en général non respectée. Il est difficile de prévoir à l'avance ; seul le signal du spectre peut donner la solution.



**Cas des protons d'alcènes** : Les protons portés par le même carbone mais avec une rotation libre empêchée, ne sont pas équivalents.

Protons diastéréotopiques (par exemple  $\text{CH}_2$  en  $\alpha$  d'un carbone asymétrique)

## III.3 Couplage spin-spin

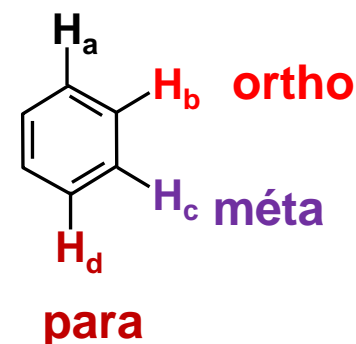
### III.3.5 Composés aromatiques

Cas général (y compris cycles monosubstitués) : dans un cycle aromatique, on peut avoir les couplages suivants :

$J_{\text{HaHb}}$  : couplage ortho ( $^3J$ ), 7-10 Hz

$J_{\text{HaHc}}$  : couplage méta à longue distance ( $^4J$ ), 2-3 Hz

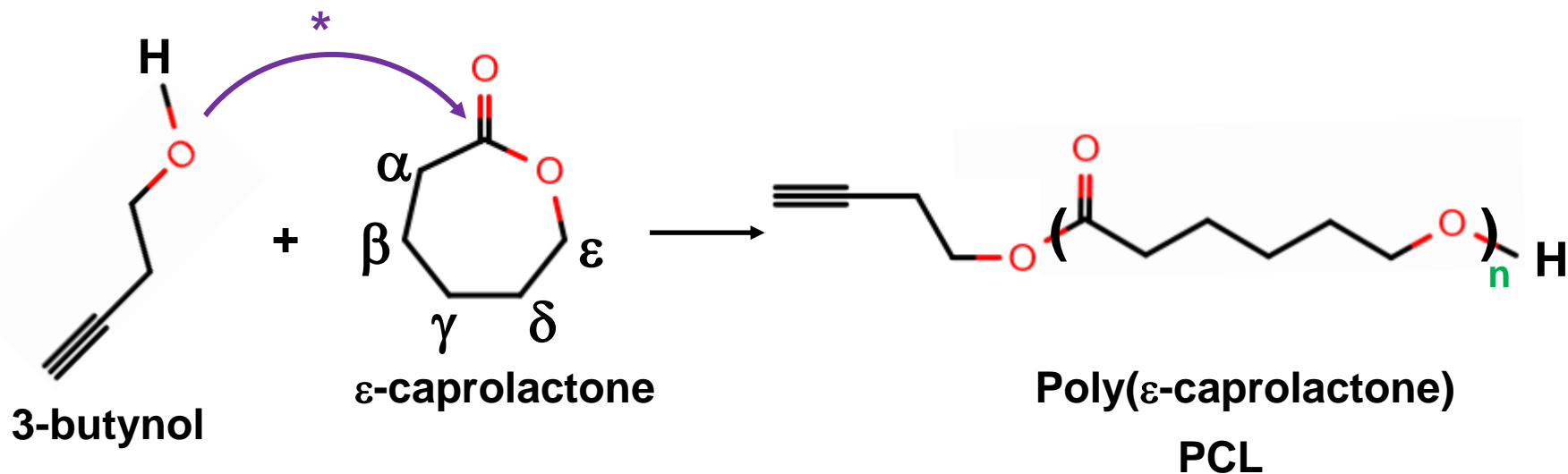
$J_{\text{HaHd}}$  : couplage para à longue distance ( $^5J$ ), 0-1 Hz (généralement nul)



## Exemple d'utilisation de la RMN

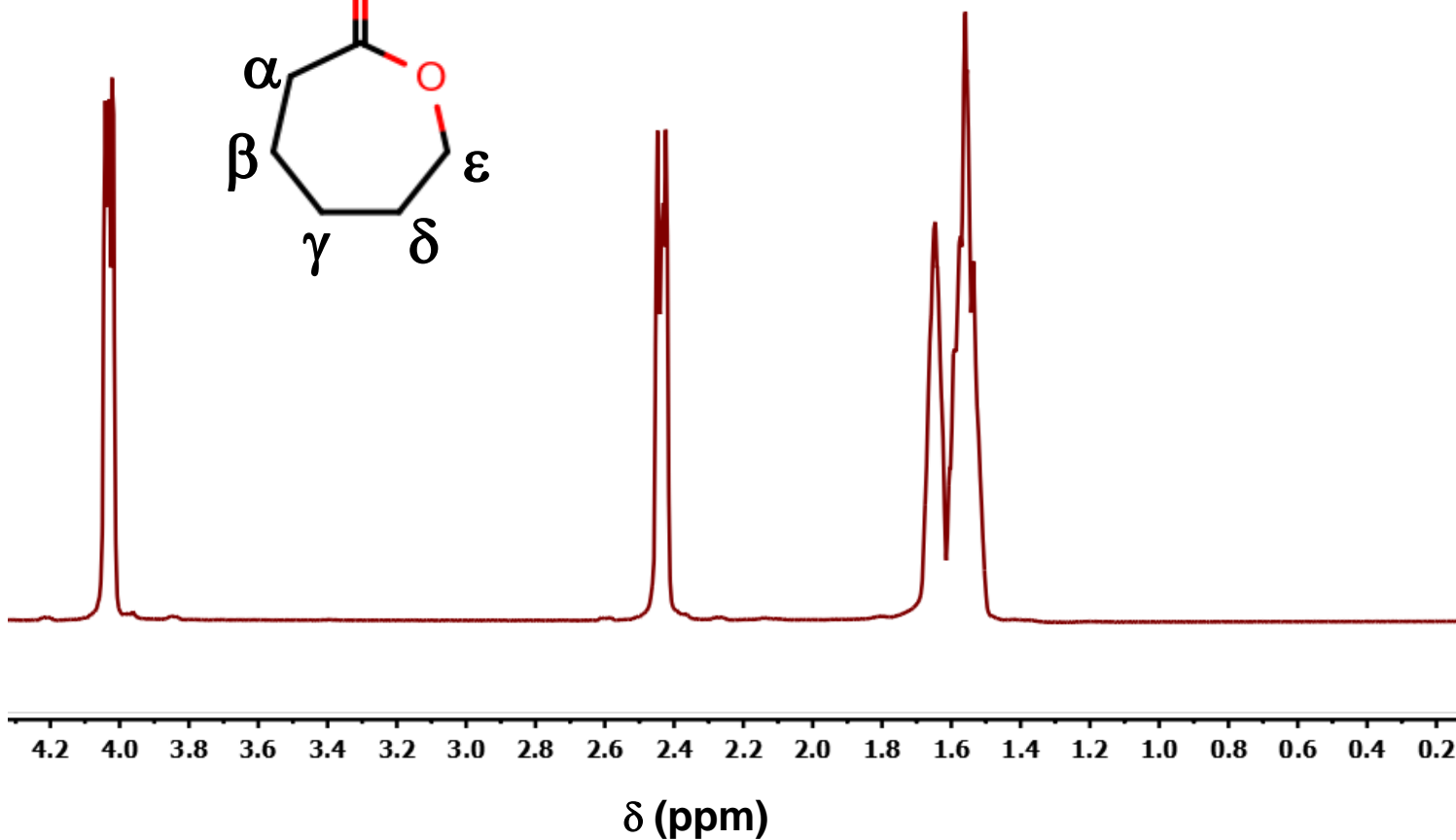
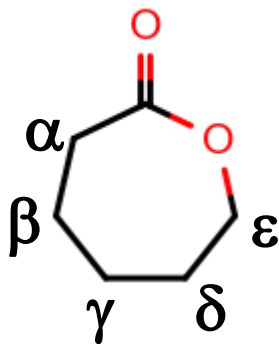
## Exemple d'application

### Polymérisation par ouverture de cycle



\* nécessite l'utilisation d'un catalyseur

## $\epsilon$ -caprolactone

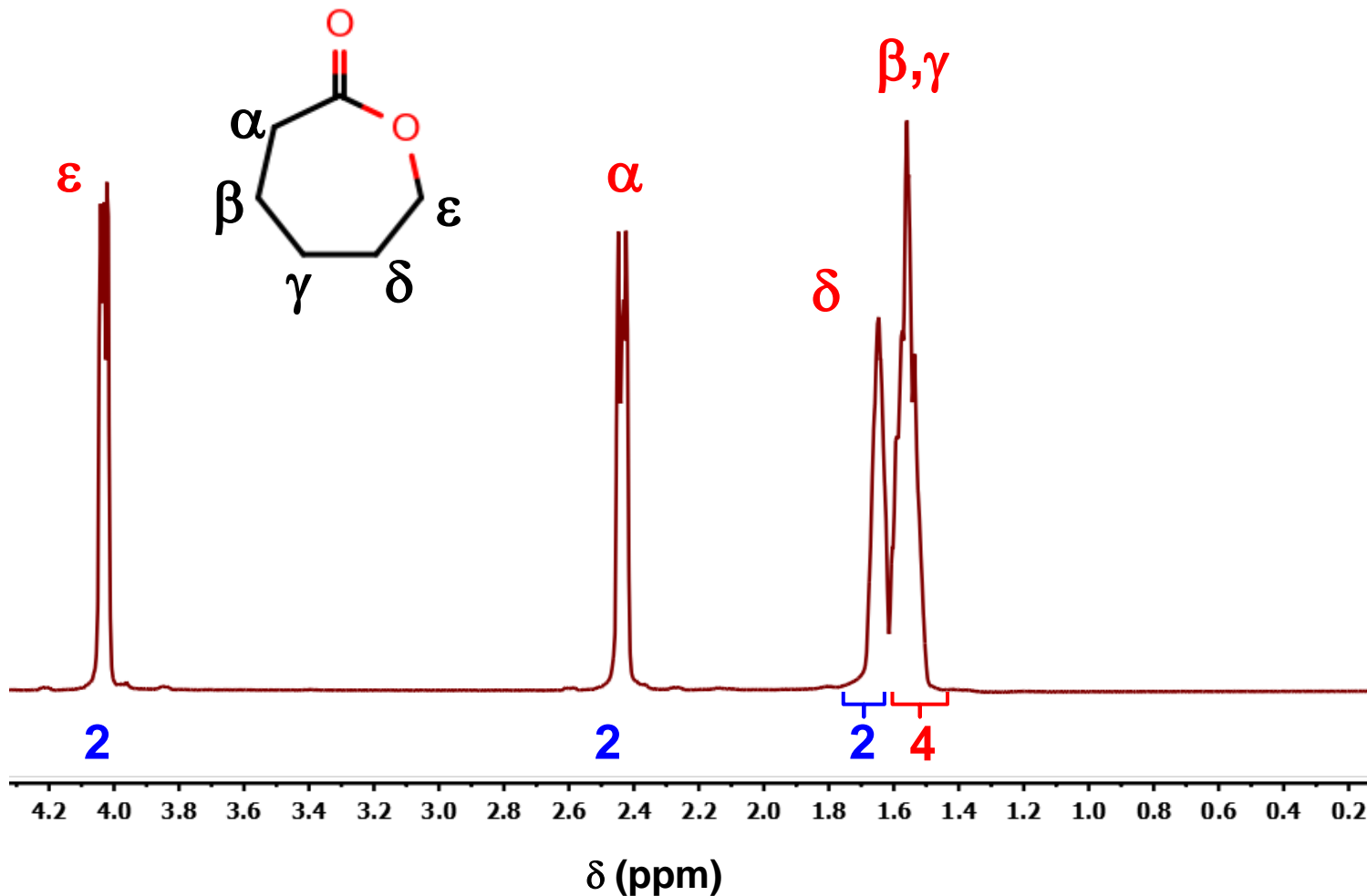


Attribuez chacun des pics

Donnez les valeurs d'intégrales

# RMN du $^1\text{H}$

## $\epsilon$ -caprolactone

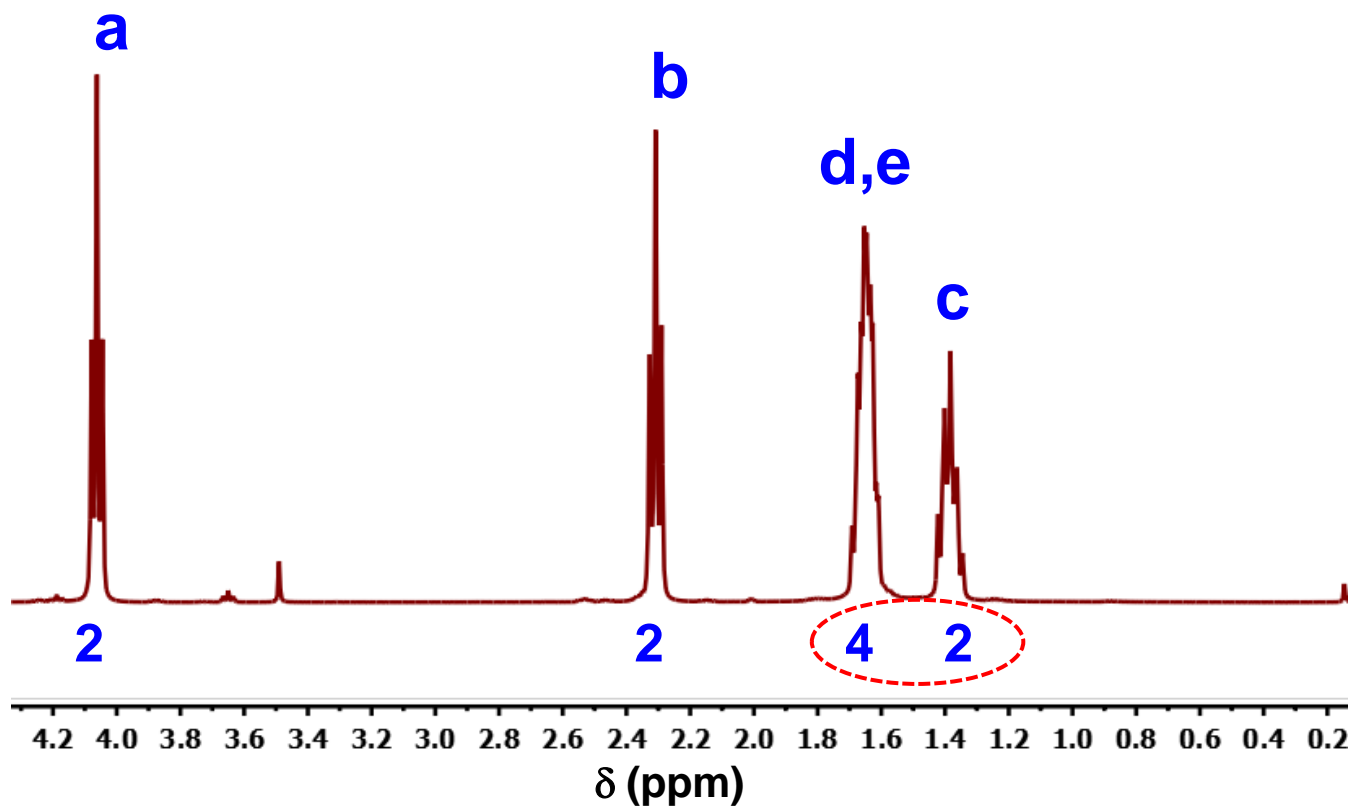
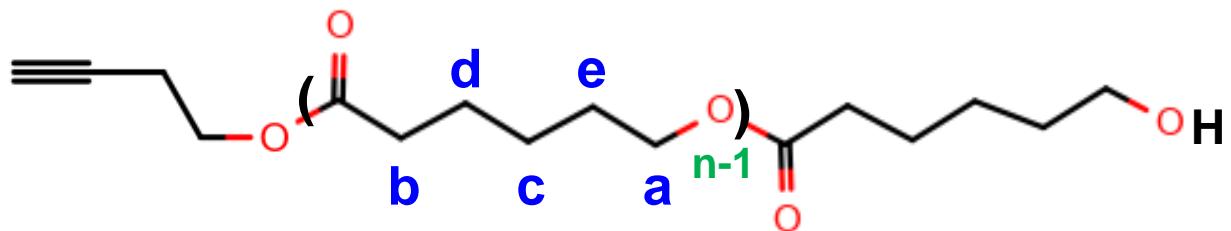


Attribuez chacun des pics

Donnez les valeurs d'intégrales

# RMN du $^1\text{H}$

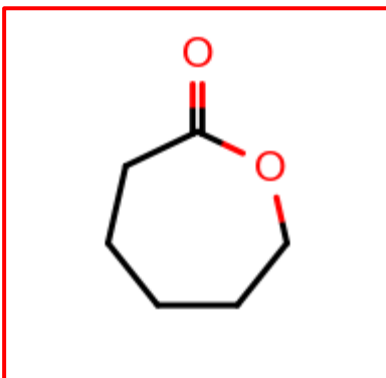
PCL



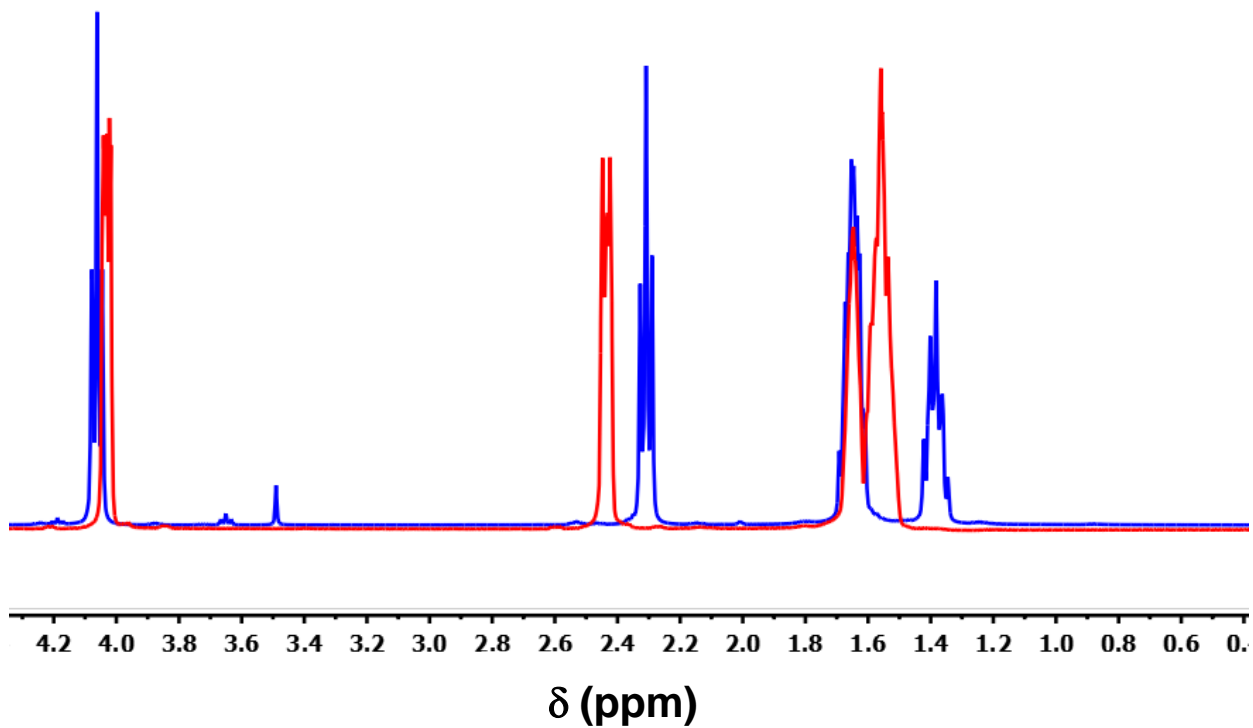
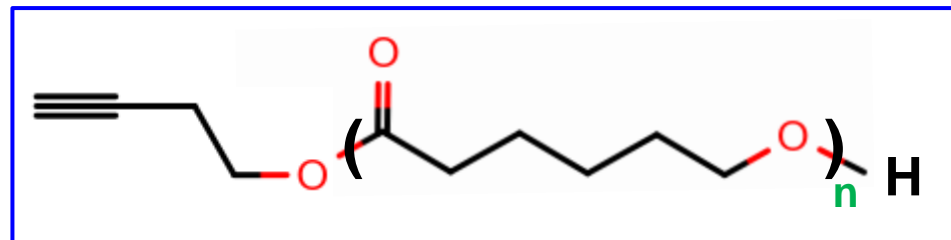
Attribuez chacun des pics



# RMN du $^1\text{H}$

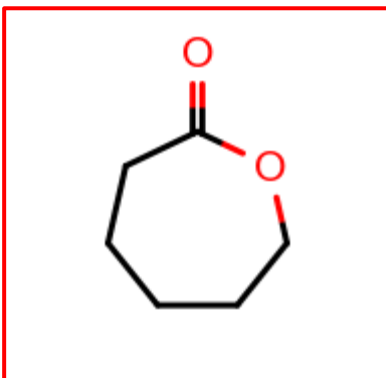


versus

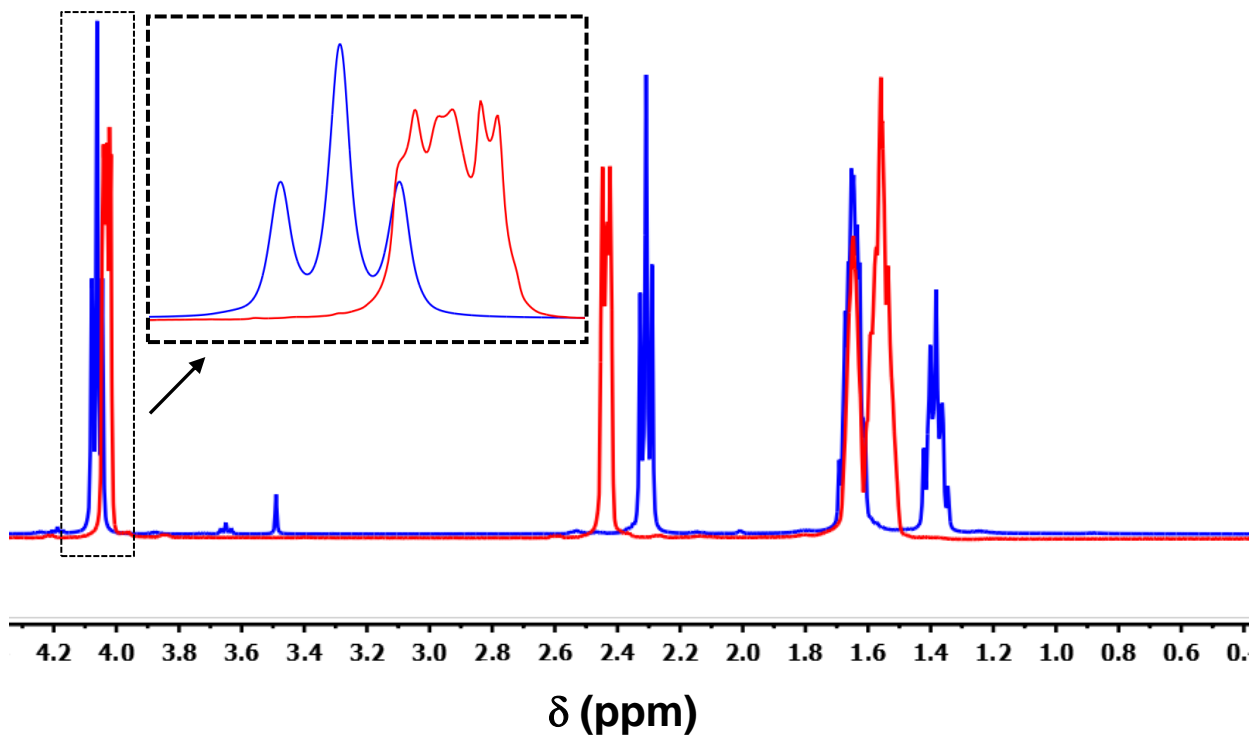
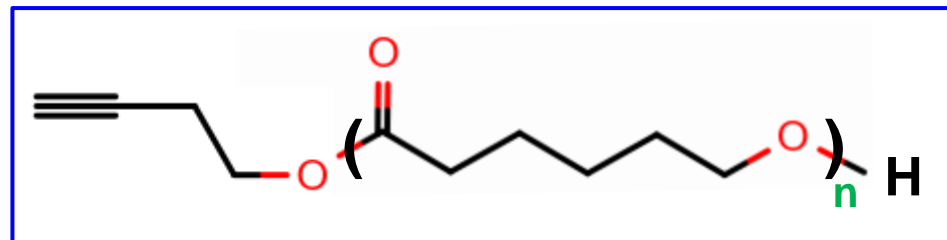


Il est possible de savoir si il reste des monomères dans la solution

# RMN du $^1\text{H}$

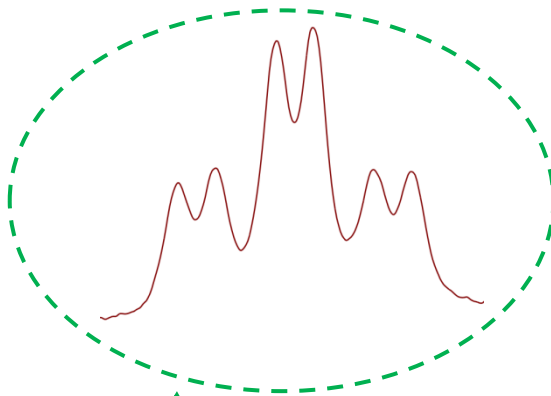
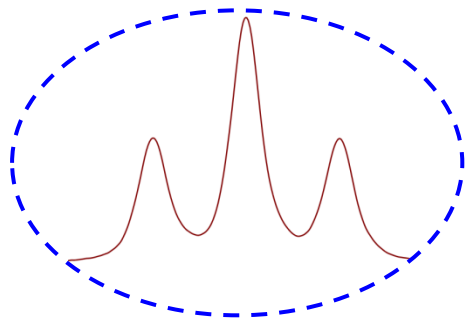
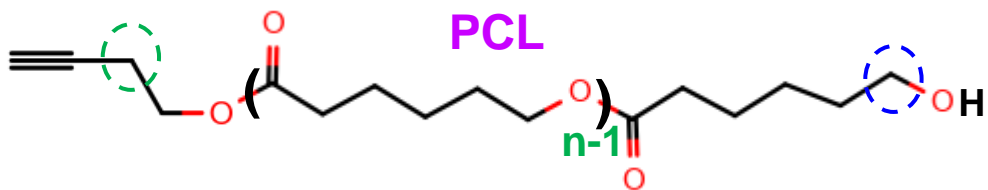


versus



Effet de la rigidité du cycle sur le couplage spin-spin

# RMN du $^1\text{H}$



$$n = 150/3 = 50$$

$$n = 150/2 = 75$$

mais ...  $75 \neq 50$  !!!

Pourquoi ??

Intégration

