

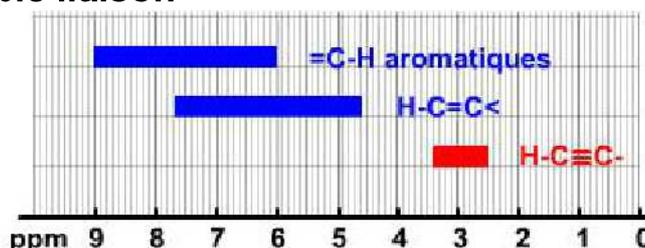
Module sur les spectroscopies.  
**Résonance Magnétique Nucléaire du H.**  
**Cahier des ressources.**



**Table des déplacements chimiques des protons des principales fonctions chimiques organiques.**

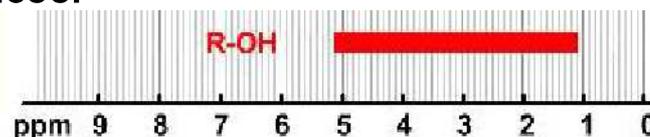
**Double, triple liaison**

Notez la plage de déplacement chimique particulière des alcynes vrais...



**Alcool**

Large plage de déplacement pour ce proton alcoolique. Le déplacement chimique des OH n'est donc pas déterminant pour valider une structure.

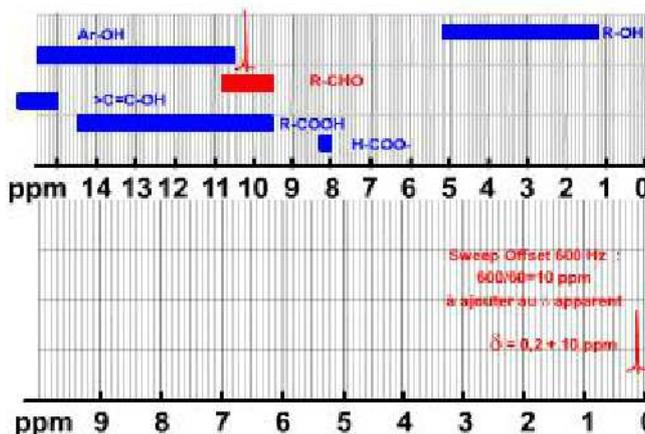


**Acide, Enol, Phénol, Aldéhyde, Formiate**

Mis à part le proton du formiate, des alcools, les protons aldéhydiques, acides, énoliques ou phénoliques sont mobiles et résonnent souvent au-delà de 10 ppm.

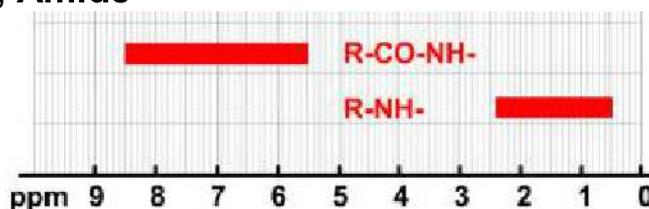
La mention « Sweep Offset » indique qu'il faut ajouter un décalage d'échelle pour obtenir la valeur de leur déplacement chimique.

Ce « sweep offset » est en général donné en Hertz et pour obtenir la valeur du décalage d'origine, il faut diviser ce sweep offset par la valeur du champs de l'appareil ayant servi à faire les mesures. Sachez que dans le cadre de ce module de H RMN, tous les spectres ont été enregistrés sur un appareil à 60 MHz.



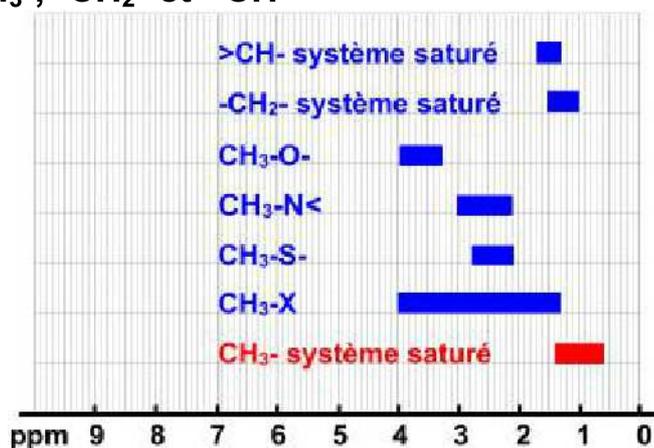
## Amines, Amide

Tout comme le proton alcoolique, les amines et amides ont des plages de résonance assez large.

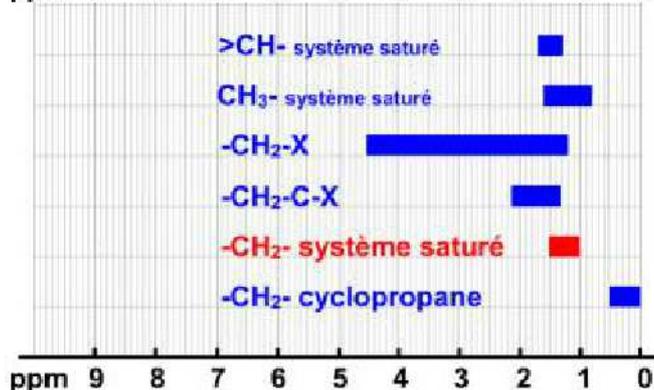


## Groupements CH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>- et >CH-

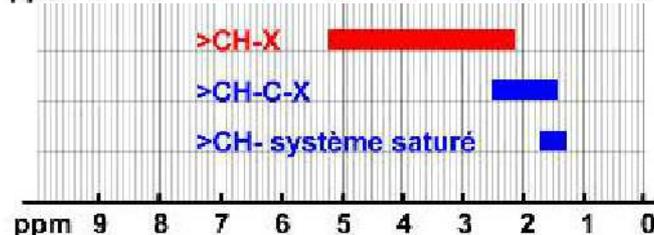
Les déplacements chimiques des groupes méthyles CH<sub>3</sub>-, méthylène -CH<sub>2</sub>- et méthynes >CH- varient fortement en fonction de leur environnement. Des tables spéciales (effet d'environnement en  $\alpha$ , effet d'environnement en  $\beta$ ) leur sont consacrées.



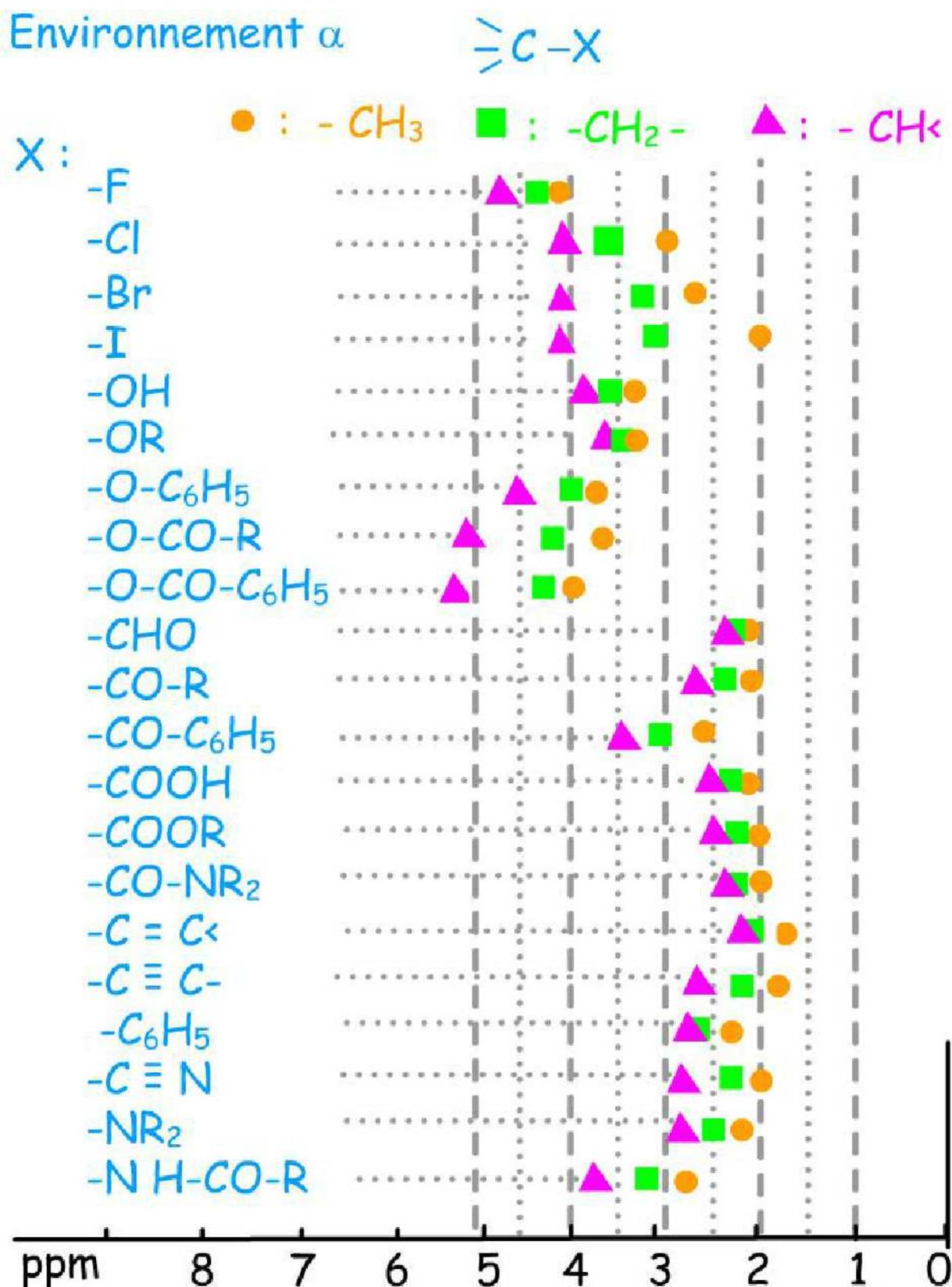
Attention, les méthylènes -CH<sub>2</sub>- et méthynes >CH- peuvent subir un double environnement en  $\alpha$ . Des tables particulières permettent de calculer ces effets.



Il n'y a pas de tables spéciales pour les triples environnements possibles des groupes méthynes >CH-.

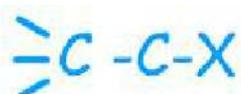


# Tables d'environnement en $\alpha$ .



# Tables d'environnement en $\beta$ .

Environnement  $\beta$

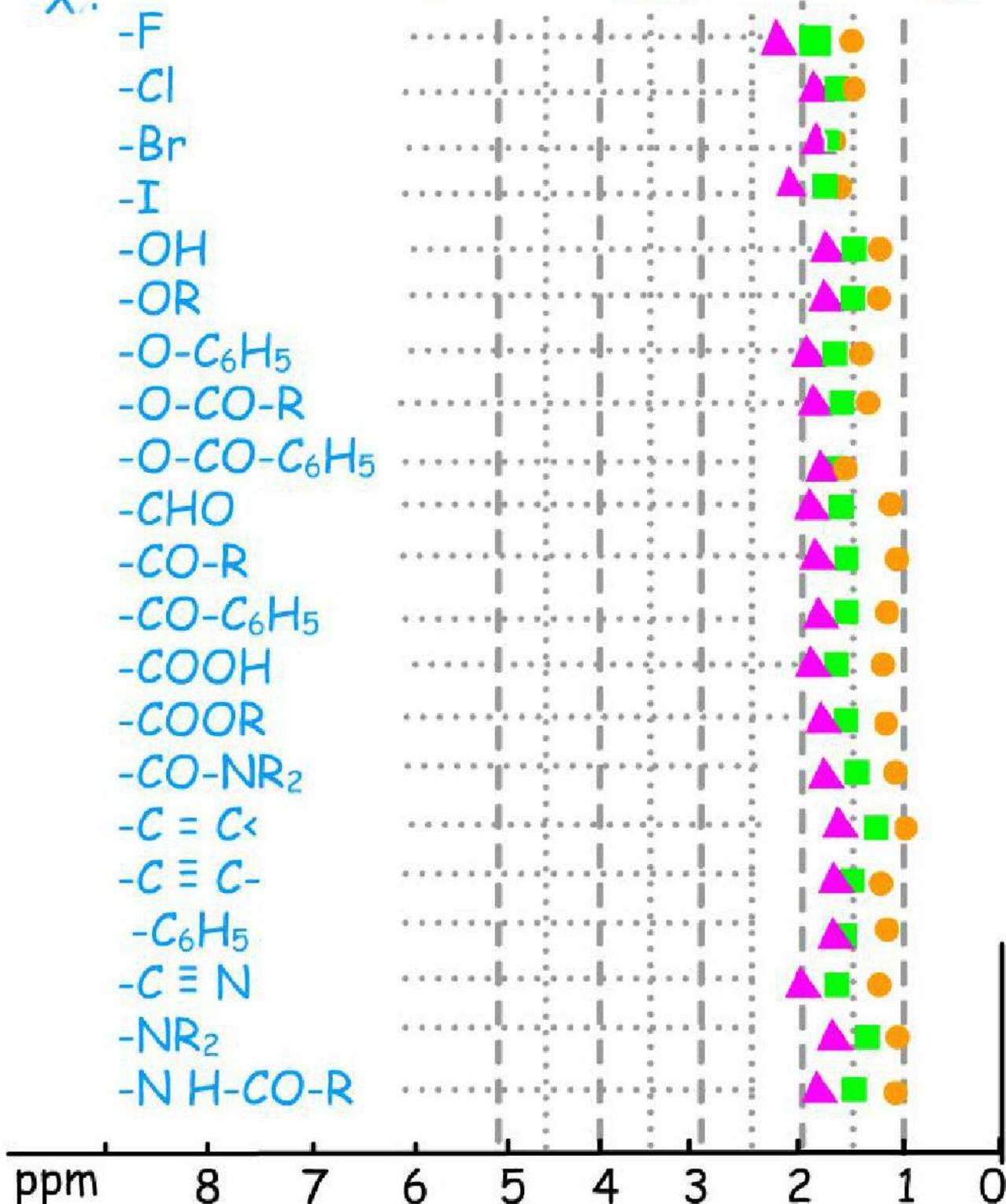


● : -CH<sub>3</sub>

■ : -CH<sub>2</sub>-

▲ : -CH<

X:



# Tables de double environnement en $\alpha$ . Méthylène X-CH<sub>2</sub>-Y subissant un double environnement en $\alpha$ .

Double environnement.  
Calcul selon la règle de Shooley  
 $\delta = \text{cte écran X} + \text{cte écran Y} + 0,23$

	NHCOR	NO2	NRAR	NR2	NH2	Car	C=C	CN	CC	CONR2	COOR	COOH	COAr	COR	CHO	OCOCF3	OCOAR	OCOR	Oar	OR	OH	I	Br	Cl	F
	1.32	1.32	1.64	1.57	1.57	1.85	1.70	1.7	1.44	1.59	1.55	1.55	1.9	1.7	1.7	3.2	3.8	3.13	3.23	2.36	2.56	1.82	2.33	2.53	3.2
F	3.2	4.75	5.07	5.00	5.00	5.28	5.13	5.13	4.87	5.02	4.98	4.98	5.33	5.13	5.13	6.63	7.23	6.56	6.66	5.79	5.99	5.25	5.76	5.96	6.63
Cl	2.53	4.08	4.40	4.33	4.33	4.61	4.46	4.46	4.20	4.35	4.31	4.31	4.66	4.46	4.46	5.96	6.56	5.89	5.99	5.12	5.32	4.58	5.09	5.29	6.63
Br	2.33	3.88	4.20	4.13	4.13	4.41	4.26	4.26	4.00	4.15	4.11	4.11	4.46	4.26	4.26	5.76	6.36	5.69	5.79	4.92	5.12	4.38	4.89		
I	1.82	3.37	3.69	3.62	3.62	3.90	3.75	3.75	3.49	3.64	3.60	3.60	3.95	3.75	3.75	5.25	5.85	5.18	5.28	4.41	4.61	3.87			
OH	2.56	4.11	4.43	4.36	4.36	4.64	4.49	4.49	4.23	4.38	4.34	4.34	4.69	4.49	4.49	5.99	6.59	5.92	6.02	5.15	5.35				
OR	2.36	3.91	4.23	4.16	4.16	4.44	4.29	4.29	4.03	4.18	4.14	4.14	4.49	4.29	4.29	5.79	6.39	5.72	5.82	4.95					
OAr	3.23	4.78	5.10	5.03	5.03	5.31	5.16	5.16	4.90	5.05	5.01	5.01	5.36	5.16	5.16	6.66	7.26	6.59	6.69						
OCOR	3.13	4.68	5.00	4.93	4.93	5.21	5.06	5.06	4.80	4.95	4.91	4.91	5.26	5.06	5.06	6.56	7.16	6.49							
OCOAr	3.8	5.35	5.67	5.60	5.60	5.88	5.73	5.73	5.47	5.62	5.58	5.58	5.93	5.73	5.73	7.23	7.83								
OCOCF3	3.2	4.75	5.07	5.00	5.00	5.28	5.13	5.13	4.87	5.02	4.98	4.98	5.33	5.13	5.13	6.63									
CHO	1.7	3.25	3.57	3.50	3.50	3.78	3.63	3.63	3.37	3.52	3.48	3.48	3.83	3.63	3.63										
COR	1.7	3.25	3.57	3.50	3.50	3.78	3.63	3.63	3.37	3.52	3.48	3.48	3.83	3.63	3.63										
COAr	1.9	3.45	3.77	3.70	3.70	3.98	3.83	3.83	3.57	3.72	3.68	3.68	4.03												
COOH	1.55	3.10	3.42	3.35	3.35	3.63	3.48	3.48	3.22	3.37	3.33	3.33													
COOR	1.55	3.10	3.42	3.35	3.35	3.63	3.48	3.48	3.22	3.37	3.33	3.33													
CONR2	1.59	3.14	3.46	3.39	3.39	3.67	3.52	3.52	3.26	3.41															
CC	1.44	2.99	3.31	3.24	3.24	3.52	3.37	3.37	3.11																
CN	1.7	3.25	3.57	3.50	3.50	3.78	3.63	3.63																	
C=C	1.32	2.87	3.19	3.12	3.12	3.40	3.25																		
CAr	1.85	3.40	3.72	3.65	3.65	3.93																			
NH2	1.57	3.12	3.44	3.37	3.37																				
NR2	1.57	3.12	3.44	3.37	3.37																				
NRAR	1.64	3.19	3.51																						
NO2	1.32	2.87	2.87																						
NHCOR	1.32	2.87	2.87																						

Les chiffres en italiques correspondent aux valeurs des constantes d'écran appliquées pour ce calcul.

**Double environnement.  
Calcul selon notre approximation.  
 $\delta \text{X-CH}_2\text{-Y} = \delta \text{CH}_2\text{-X} + \delta \text{CH}_2\text{-Y} - 1,40$**

	NHCOR	NO2	NRAR	NR2	NH2	Car	C=C	CN	CC	CONR2	COOR	COOH	COAr	COR	CHO	OCOCF3	OCOAR	OCOR	Oar	OR	OH	I	Br	Cl	F	
	3.25	4.30	3.10	2.50	2.60	2.70	2.05	2.40	2.20	2.15	2.30	2.35	3.00	2.40	2.30	4.45	4.35	4.20	4.00	3.40	3.55	3.10	3.30	3.60	4.35	
F	4.35	7.25	6.05	5.45	5.55	5.65	5.00	5.35	5.15	5.10	5.25	5.30	5.95	5.35	5.25	7.40	7.30	7.15	6.95	6.35	6.50	6.05	6.25	6.55	7.30	
Cl	3.6	6.50	5.30	4.70	4.80	4.90	4.25	4.60	4.40	4.35	4.50	4.55	5.20	4.60	4.50	6.65	6.55	6.40	6.20	5.60	5.75	5.30	5.50	5.80		
Br	3.3	6.20	5.00	4.40	4.50	4.60	3.95	4.30	4.10	4.05	4.20	4.25	4.90	4.30	4.20	6.35	6.25	6.10	5.90	5.30	5.45	5.00	5.20			
I	3.1	6.00	4.80	4.20	4.30	4.40	3.75	4.10	3.90	3.85	4.00	4.05	4.70	4.10	4.00	6.15	6.05	5.90	5.70	5.10	5.25	4.80				
OH	3.55	6.45	5.25	4.65	4.75	4.85	4.20	4.55	4.35	4.30	4.45	4.50	5.15	4.55	4.45	6.60	6.50	6.35	6.15	5.55	5.70					
OR	3.4	6.30	5.10	4.50	4.60	4.70	4.05	4.40	4.20	4.15	4.30	4.35	5.00	4.40	4.30	6.45	6.35	6.20	6.00	5.40						
Oar	4.00	6.90	5.70	5.10	5.20	5.30	4.65	5.00	4.80	4.75	4.90	4.95	5.60	5.00	4.90	7.05	6.95	6.80	6.60							
OCOR	4.2	7.10	5.90	5.30	5.40	5.50	4.85	5.20	5.00	4.95	5.10	5.15	5.80	5.20	5.10	7.25	7.15	7.00								
OCOAr	4.35	7.25	6.05	5.45	5.55	5.65	5.00	5.35	5.15	5.10	5.25	5.30	5.95	5.35	5.25	7.40	7.30									
OCOCF3	4.45	7.35	6.15	5.55	5.65	5.75	5.10	5.45	5.25	5.20	5.35	5.40	6.05	5.45	5.35	7.50										
CHO	2.3	4.15	4.00	3.40	3.50	3.60	2.95	3.30	3.10	3.05	3.20	3.25	3.90	3.30	3.20											
COR	2.4	4.25	4.10	3.50	3.60	3.70	3.05	3.40	3.20	3.15	3.30	3.35	4.00	3.40	3.40											
COAr	3.00	4.85	4.70	4.10	4.20	4.30	3.65	4.00	3.80	3.75	3.90	3.95	4.60													
COOH	2.35	4.20	4.05	3.45	3.55	3.65	3.00	3.35	3.15	3.10	3.25	3.30														
COOR	2.3	4.15	4.00	3.40	3.50	3.60	2.95	3.30	3.10	3.05	3.20															
CONR2	2.15	4.00	3.85	3.25	3.35	3.45	2.80	3.15	2.95	2.90																
CC	2.2	4.05	3.90	3.30	3.40	3.50	2.85	3.20	3.00																	
CN	2.4	4.25	4.10	3.50	3.60	3.70	3.05	3.40	3.20	3.15	3.30															
C=C	2.05	3.90	3.75	3.15	3.25	3.35	2.70																			
C=Ar	2.7	4.55	4.40	3.80	3.90	4.00																				
NH2	2.60	4.45	4.30	3.70	3.80																					
NR2	2.5	4.35	4.20	3.60																						
NRAR	3.10	4.95	6.00	4.80																						
NO2	4.3	6.15	7.20																							
NHCOR	3.25																									

Les chiffres en italique correspondent aux déplacements chimiques généralement observés pour un seul environnement en  $\alpha$  du méthylène.

## Tables de déplacements chimiques des H aromatiques.

Les substituants du noyau aromatique apportent des contributions différentes au déplacement chimique selon leur position par rapport au proton du cycle examiné.

Chaque contribution du substituant est à ajouter ou retrancher selon le cas à la valeur du déplacement chimique du proton considéré.

Pour la première substitution, la valeur du déplacement chimique du proton est à considérer est 7,27 ppm, déplacement chimique correspondant aux protons du noyau non substitué c'est à dire le benzène.

### Tableau des contributions :

Substituant	ortho	méta	para
H	0.00	0.00	0.00
F	-0.30	-0.02	-0.22
Cl	0.03	-0.06	-0.04
Br	0.22	-0.13	-0.03
I	0.40	-0.26	-0.03
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	0.18	0.00	0.08
CH <sub>3</sub>	-0.17	-0.09	-0.18
CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	-0.15	-0.06	-0.18
CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.14	-0.09	-0.18
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.01	-0.10	-0.24
CH <sub>2</sub> OH	-0.10	-0.10	-0.10
CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0.00	0.00	0.00
CH <sub>2</sub> Cl	0.00	0.01	0.00
CHCl <sub>2</sub>	-0.10	-0.06	-0.10
CCl <sub>3</sub>	0.80	0.20	0.20
CHO	0.58	0.21	0.27
COCH <sub>3</sub>	0.64	0.09	0.30
COCl	0.83	0.16	0.30
COOH	0.80	0.14	0.20
CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	0.74	0.07	0.20
OCH <sub>3</sub>	-0.43	-0.09	-0.37
OCOCH <sub>3</sub>	-0.21	-0.02	-0.13
OH	<b>-0.50</b>	<b>-0.14</b>	<b>-0.40</b>
SCH <sub>3</sub>	-0.03	0.00	0.00
CN	<b>0.27</b>	<b>-0.11</b>	<b>-0.30</b>
NO <sub>2</sub>	<b>0.95</b>	<b>0.17</b>	<b>0.33</b>
NH <sub>2</sub>	-0.75	-0.24	-0.63
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-0.60	-0.10	-0.62

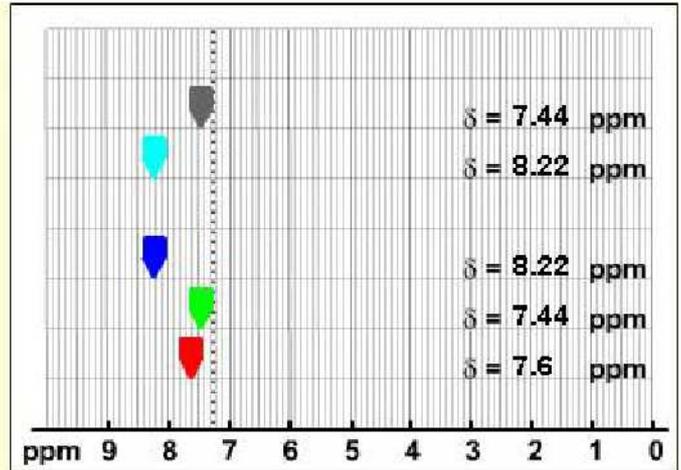
## Effet d'un substituant

Ainsi, le groupement NO<sub>2</sub> a un effet déblindant de 0.95 en position ortho, de 0.17 en position méta et de 0.33 en position para. Pour estimer le déplacement chimique d'un proton on additionne ces différents effets à 7.27 valeur du déplacement chimique des proton du noyau aromatique non substitué.

$$\delta_{\text{H bleu}} = 7.27 + 0.95 = 8.22 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{H vert}} = 7.27 + 0.17 = 7.44 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{H rou}} = 7.27 + 0.33 = 7.60 \text{ ppm}$$



## Effet de deux substituants

Si on substitue maintenant le noyau par un groupement cyano en position méta du NO<sub>2</sub>, on rajoute alors les contributions (+0.27, -0.11, -0.30) de ce groupe CN aux précédents déplacements chimiques.

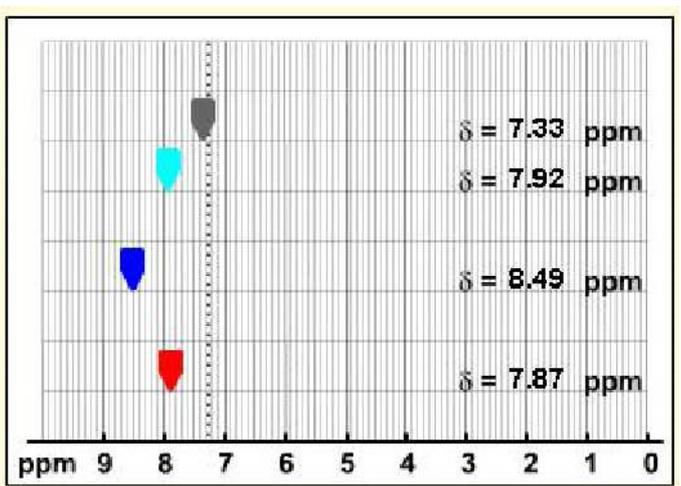
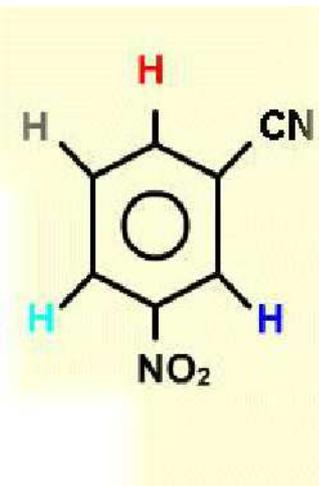
On obtient :

$$\delta_{\text{H bleu}} = 8.22 + 0.27 = 8.49 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{H rou}} = 7.60 + 0.27 = 7.87 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{H gris}} = 7.44 - 0.11 = 7.33 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{H cyan}} = 8.22 - 0.30 = 7.92 \text{ ppm}$$



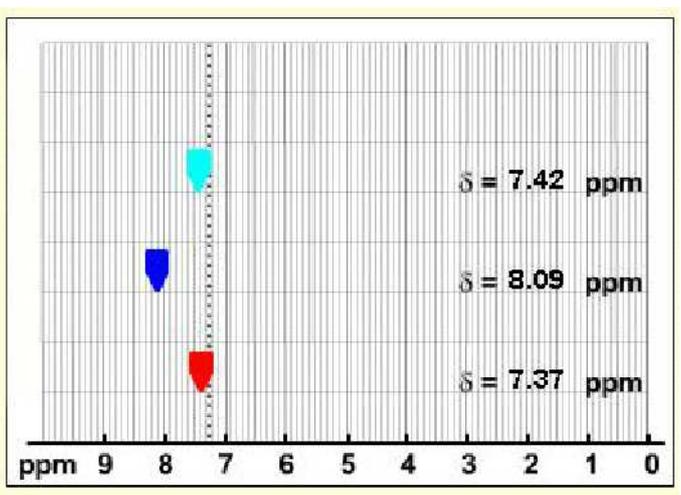
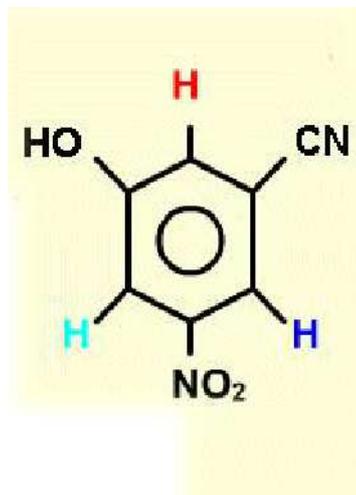
## Effet de trois substituants

Même principe que précédemment si on rajoute encore un substituant... on ajoute les différentes contributions (-0.50, -0.14, -0.40)...

$$\delta_{\text{H bleu}} = 8.49 - 0.40 = 8.09 \text{ ppm}$$

$$\delta_{\text{H rou}} = 7.87 - 0.50 = 7.37 \text{ ppm}$$

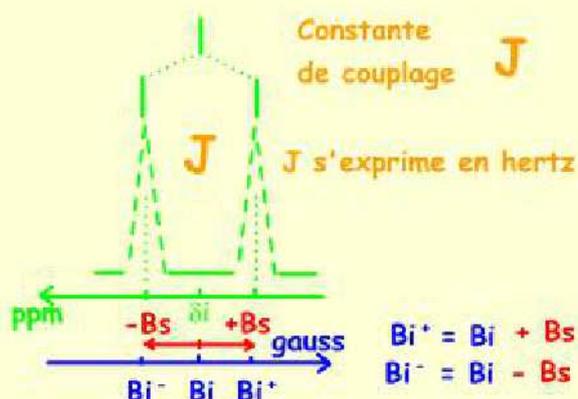
$$\delta_{\text{H cyan}} = 7.92 - 0.50 = 7.42 \text{ ppm}$$



## Constantes de couplage.

### Constante de couplage

On appelle constante de couplage  $J$  l'écart séparant les deux raies adjacentes issues du dédoublement du signal unique espéré pour un type de proton à un déplacement chimique donné :



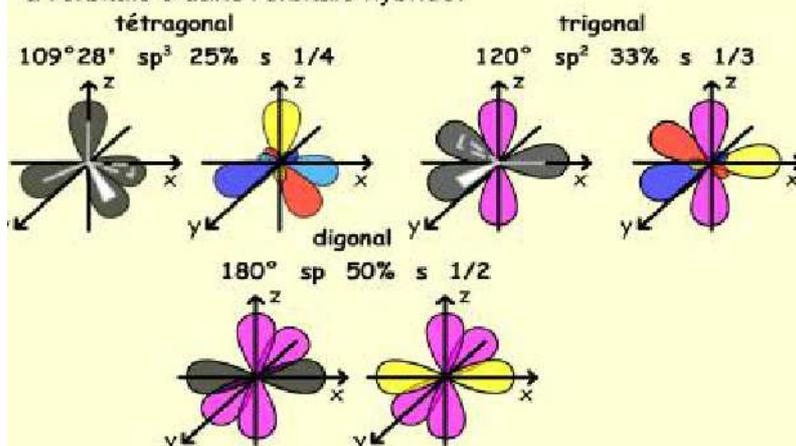
Ce dédoublement résulte de la perturbation du signal par l'observation (partielle) du spin d'un noyau voisin. On parle d'interaction spin-spin.

La constante de couplage peut être exprimée soit en unité de champ magnétique (gauss), soit en unité de fréquence, c'est à dire en Hertz. C'est cette dernière manière de faire qui est usuelle en R.M.N., le gauss (milligauss) étant retenu en Résonance Paramagnétique Electronique (R.P.E.).

## Couplage $^1J$

Une seule liaison sépare les deux noyaux.  
Il est principalement rencontré dans le cas de couplages hétéronucléaires et observé par exemple dans le cas des couplages  $^{13}\text{C-H}$ .

La liaison covalente C-H s'établit avec l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène et une orbitale hybride de l'atome de carbone. On appelle caractère s de l'orbitale hybride le coefficient relatif à l'orbitale s dans l'orbitale hybride.



L'augmentation de la valeur du couplage suit l'augmentation de la valeur du caractère s de l'hybridation du carbone, c'est-à-dire le pourcentage d'orbitale s participant à la liaison sigma.

Ainsi, le couplage est d'autant plus fort que le relai électronique repose sur la participation d'orbitales s, les seules qui ont une densité non nulle au niveau du noyau.

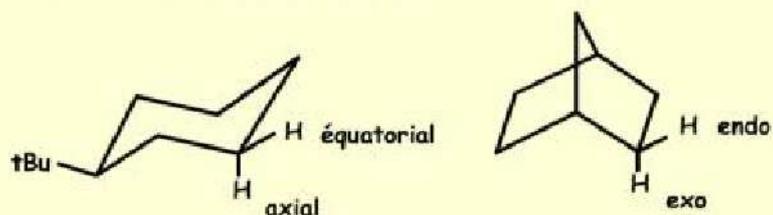
hybridation C		Caractère s	$^1J$ $^{13}\text{C-H}$
$sp^3$ (tétraédrique)	$\rightarrow \text{C-H}$	0,50	125 Hz
$sp^2$ (trigonal)	$= \text{C-H}$	0,57	150 Hz
$sp$ (digonal)	$\equiv \text{C-H}$	0,70	225 Hz

## Couplage géminé $^2J$

On désigne par couplage géminé, une interaction spin-spin entre deux noyaux non isochrones séparés par deux liaisons, comme, par exemple, les deux protons d'un  $\text{CH}_2$ .

Lorsqu'il associe deux protons, ce couplage géminé est essentiellement observé dans le cas :

- d'une non équivalence chimique des deux protons ;  
cas des protons axiaux et équatoriaux des méthylènes du cyclohexane ( $^2J = 8-14 \text{ Hz}$ ),

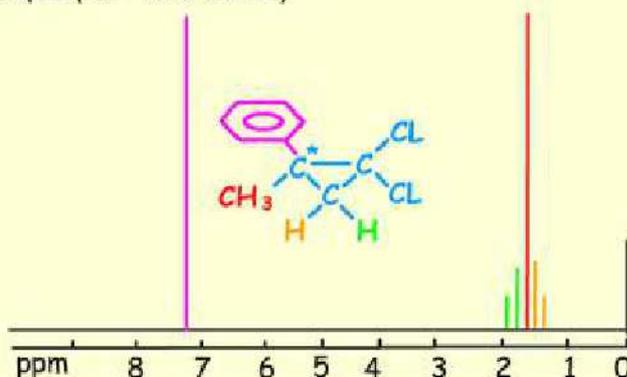


ou les protons d'un bout vinylique  $>\text{C}=\text{CH}_2$  ( $^2J$  3/4 2Hz),

On désigne par couplage géminé, une interaction spin-spin entre deux noyaux non isochrones séparés par deux liaisons, comme, par exemple, les deux protons d'un  $\text{CH}_2$ .

Lorsqu'il associe deux protons, ce couplage géminé est également observé dans le cas :

- d'une non équivalence magnétique des deux protons ;  
cas des protons d'un méthylène situé en  $\alpha$  d'un carbone asymétrique ( $^2J = 10 \text{ à } 20 \text{ Hz}$ )



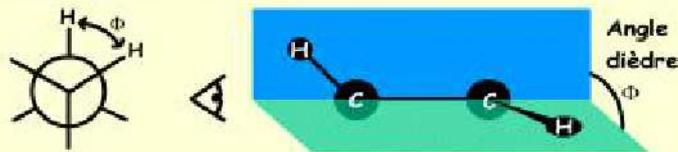
## Couplage vicinal $^3J$

On désigne par couplage vicinal, une interaction spin-spin entre deux noyaux non isochrones séparés par trois liaisons : H-C-C-H.

Ce couplage caractérise entre autres, l'enchaînement de deux carbones porteurs d'hydrogènes non isochrones.

La valeur des constantes de couplages dépend de nombreux paramètres, électronégativité des atomes voisins, hybridation des atomes concernés et des atomes voisins, géométrie moléculaire...

Dans le cas des couplages vicinaux, un facteur géométrique est particulièrement caractéristique : il s'agit de l'angle dièdre  $\phi$  formé par les plans contenant la liaison C-C et chaque C-H concerné par le couplage H-C-C-H.

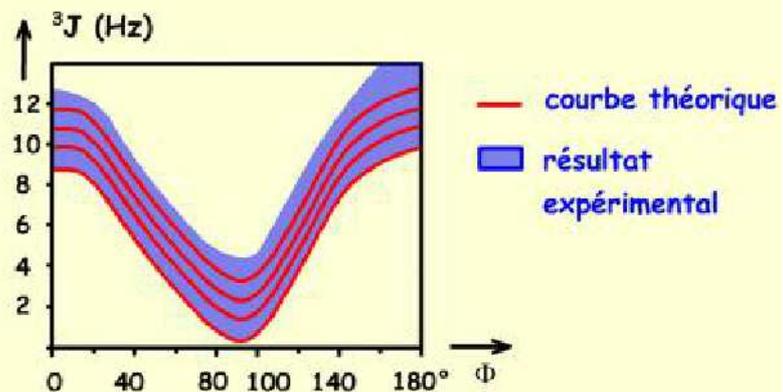


Par exemple,

cet angle est de  $0^\circ$  pour un couplage H-C=C-H  $^3J_{cis}$  et  
de  $180^\circ$  pour un couplage H-C=C-H  $^3J_{trans}$ .

Dans ces deux cas,

la loi de KARPLUS permet de prévoir un couplage fort.



D'un manière plus générale,  
la loi de KARPLUS est de la forme

$3J = A \cdot \cos^2 \phi + B$  pour  $0^\circ < \phi < 90^\circ$  et  
 $3J = A' \cdot \cos^2 \phi + B'$  pour  $90^\circ < \phi < 180^\circ$  avec  $A < A'$ ,  
ces valeurs étant dépendantes des autres effets  
(électronégativité, etc.).

Quand la liaison C-C est le siège d'une libre rotation,  
la valeur moyenne du couplage vicinal est de 6 à 8 Hz.  
Pour des structures plus rigides, la constante de couplage  
peut varier de 0 à 15 Hz selon la valeur de l'angle dièdre  
 $\phi(\text{H-C-C-H})$  (valeur de J maximale pour  $0^\circ$  et  $180^\circ$ ,  
nulle pour  $90^\circ$ , loi de KARPLUS).

Cette dépendance géométrique des couplages  
selon KARPLUS est un outil important pour l'étude  
des configurations et des conformations.

## Couplage à longue distance

On désigne par couplage à longue distance une interaction spin-spin entre deux noyaux séparés par plus de trois liaisons. Il est assez rarement observé.

Ce couplage à longue distance n'est observé que dans

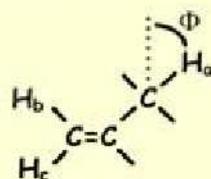
· le cas de systèmes allyliques  $H-C=C-CH<$

· des acétyléniques vrais  $H-C\equiv C-CH<$

· des aromatiques, hydrogènes en méta.

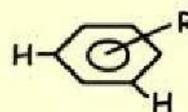
Sa valeur absolue varie entre 0 et 3 Hz.

Bien que faible, sa présence est une bonne piste pour suggérer la présence des fragments moléculaires précédents

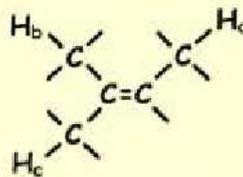


$\phi$	${}^4J_{ab}$	${}^4J_{ac}$
$90^\circ$	1,8	2,2 Hz

Couplage allylique



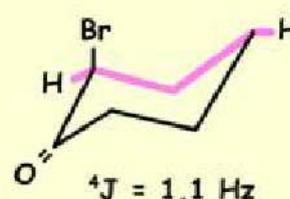
${}^4J = 1 - 3 \text{ Hz}$   
Couplage en méta



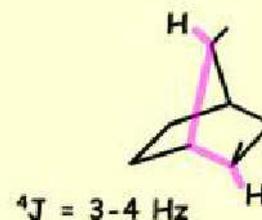
${}^4J_{ab}$  cisoïde = 3 Hz  
 ${}^4J_{ac}$  transoïde = 3 Hz

Couplage homoallylique

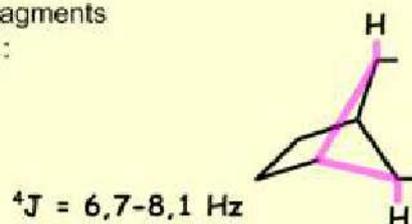
Couplage également observé dans le cas d'une géométrie favorable dite en **W** (ou **M**), c'est-à-dire pour des fragments **H-C-C-C-H** en zig-zag :



${}^4J = 1,1 \text{ Hz}$



${}^4J = 3-4 \text{ Hz}$



${}^4J = 6,7-8,1 \text{ Hz}$