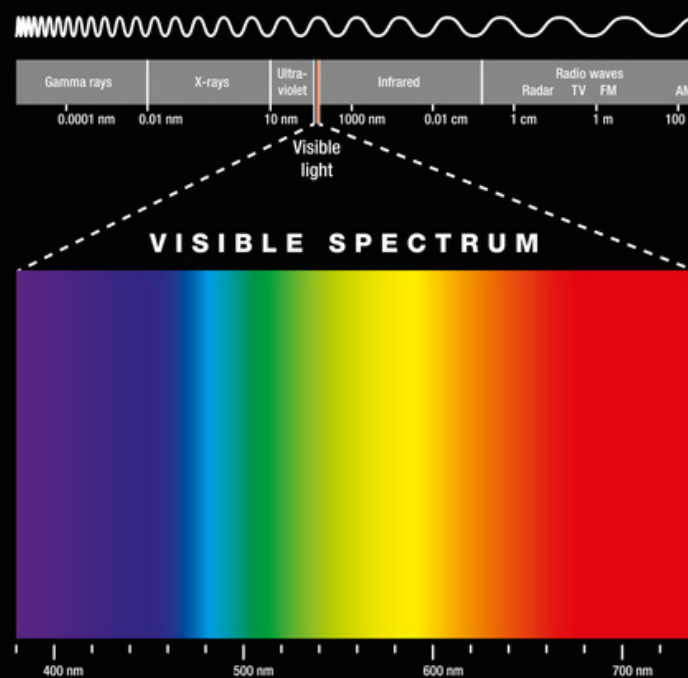


SPECTROSCOPIES

UV-visible
IR
RMN



PCSI



DANS LE PROGRAMME

Quantification de l'énergie et spectroscopies (UV-Visible, IR, RMN).

Associer un type de transition énergétique au domaine du spectre électromagnétique correspondant.

Déterminer la longueur d'onde d'une radiation émise ou absorbée à partir de la valeur de la transition énergétique mise en jeu, et inversement.

Spectroscopies d'absorption UV-visible et IR.

Spectroscopie de RMN du proton :

- notion de déplacement chimique et de constante de couplage ;
- -analyse de spectres du premier ordre de type A_mX_p , $A_mM_pX_q$.

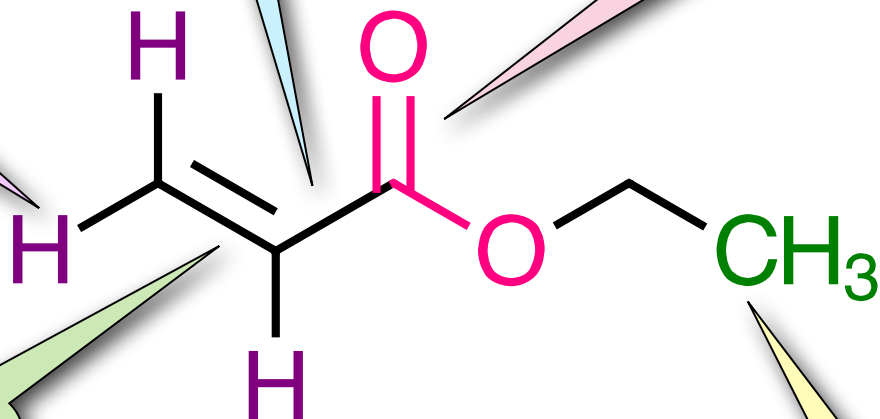
Établir ou confirmer une structure à partir de tables de données spectroscopiques (nombres d'onde, déplacements chimiques, constantes de couplage).

Extraire d'un spectre les valeurs de déplacement chimique et les valeurs des constantes de couplage.

La spectrométrie de masse détermine la masse moléculaire et la composition atomique
Ex : C₅H₈O₂

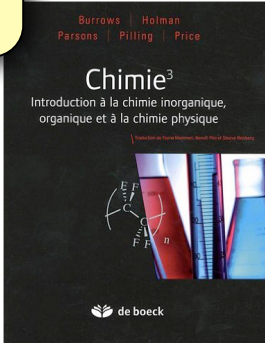
La spectroscopie RMN 1H donne des détails sur les différents types d'atomes d'hydrogène

La spectrométrie IR identifie les groupements fonctionnels
Ex : des groupes esters



La spectroscopie UV-visible renseigne sur la délocalisation des électrons (conjugaison)

La spectroscopie RMN 13C donne des informations sur le squelette carboné



Tout devient vite compliquer cependant car des variantes structurales sont rapidement possibles. Par exemple, si une réaction fournit un alcool de formule moléculaire $C_7H_{16}O$, la structure réelle reste très ambiguë, parce que plusieurs structures sont possibles.

Par exemple, une recherche sur Wikipédia donne la page copiée ci-contre :

$C_7H_{16}O$ est la formule brute de 53 isomères.

- Alcool
 - Heptanol
 - heptan-1-ol, numéro CAS 111-70-6 ou 53535-33-4
 - heptan-2-ol, numéro CAS 543-49-7, mélange des énantiomères
 - (R)-heptan-2-ol, numéro CAS 6033-24-5
 - (S)-heptan-2-ol, numéro CAS 6033-23-4
 - heptan-3-ol, numéro CAS 589-82-2, mélange des énantiomères
 - (R)-heptan-3-ol, numéro CAS
 - (S)-heptan-3-ol, numéro CAS
 - heptan-4-ol, numéro CAS 589-55-9
 - 2-méthylhexan-1-ol, numéro CAS 624-22-6, mélange des énantiomères
 - (R)-2-méthylhexan-1-ol, numéro CAS
 - (S)-2-méthylhexan-1-ol, numéro CAS
 - 3-méthylhexan-1-ol, numéro CAS 13231-81-7, mélange des énantiomères
 - (R)-3-méthylhexan-1-ol, numéro CAS
 - (S)-3-méthylhexan-1-ol, numéro CAS
 - 4-méthylhexan-1-ol, numéro CAS , mélange des énantiomères
 - (R)-4-méthylhexan-1-ol, numéro CAS
 - (S)-4-méthylhexan-1-ol, numéro CAS
 - 5-méthylhexan-1-ol, numéro CAS 51774-11-9, mélange des énantiomères
 - (R)-5-méthylhexan-1-ol, numéro CAS
 - (S)-5-méthylhexan-1-ol, numéro CAS

2. La spectroscopie, outil indispensable du chimiste organicien

2.1. Spectroscopies « courantes »

Alors, pour établir sans ambiguïté la structure de l'alcool, le chimiste organicien dispose d'un outil fabuleux : la **spectroscopie**.

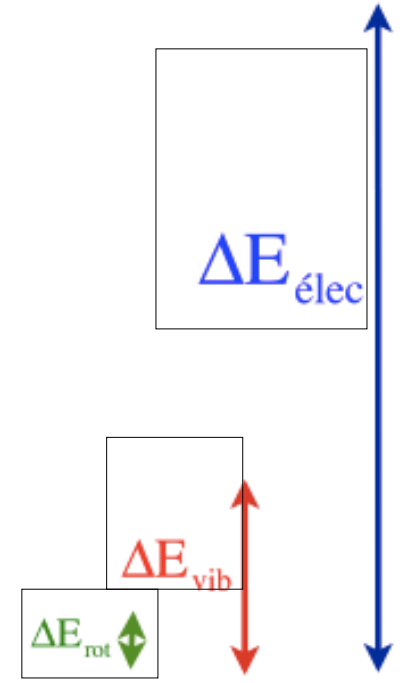
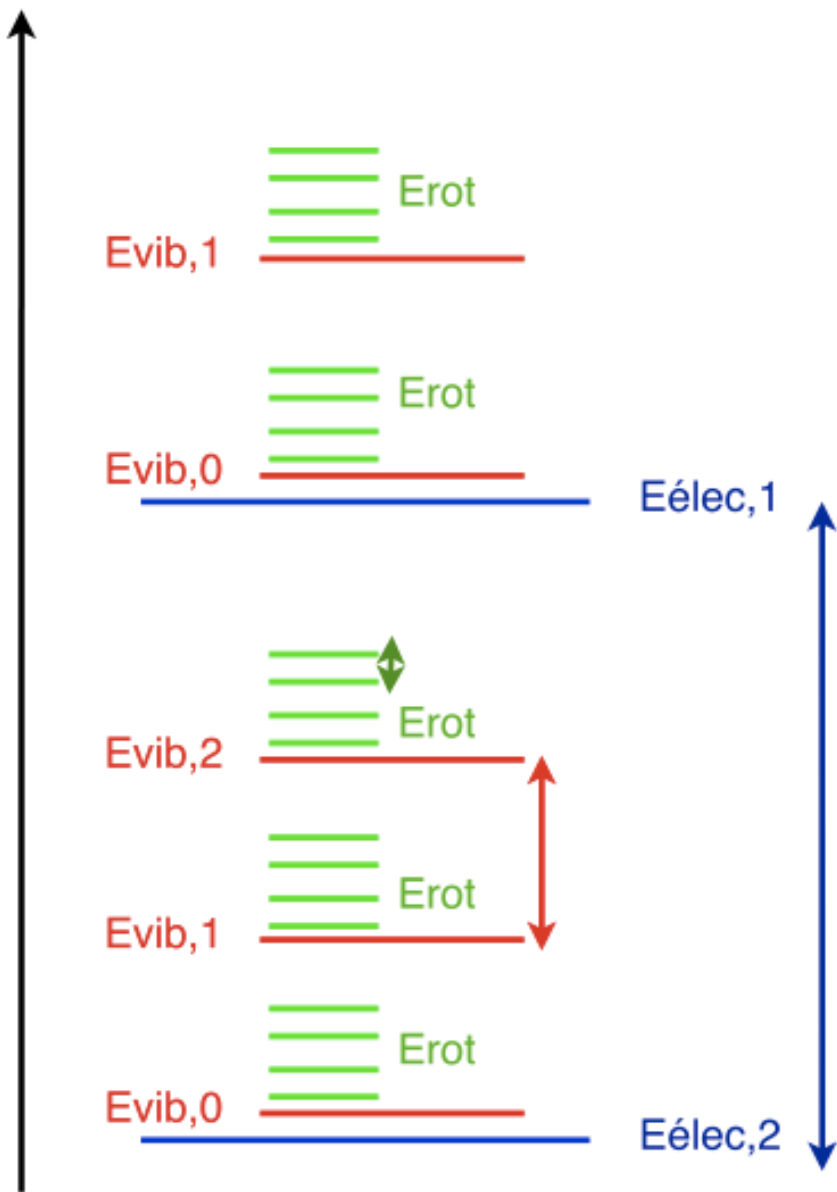
La spectroscopie est une technique d'analyse des molécules qui se base sur la manière dont celles-ci absorbent les radiations électromagnétiques.

En chimie organique, les types de spectroscopie auquel l'on a le plus souvent recours se classent en 3 catégories :

- La spectroscopie **ultraviolette et visible**
- La spectroscopie **infra-rouge**
- La spectroscopie de **résonance magnétique nucléaire**, ou **RMN**

Citons aussi, même si le principe en est différent, la *spectrométrie de masse*, qui n'est cependant pas au programme.

ÉNERGIE



$$\Delta E_{\text{rot}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{\text{rot}}}$$

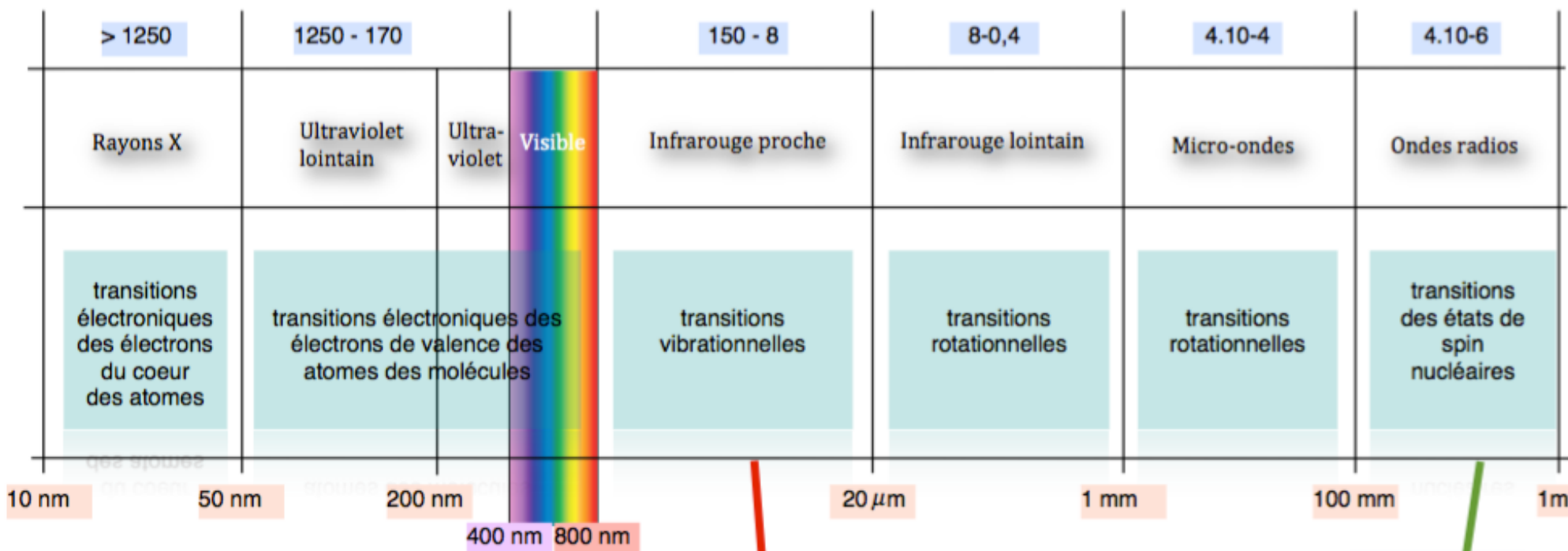
$$\Delta E_{\text{vib}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{\text{vib}}}$$

$$\Delta E_{\text{élec}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda_{\text{élec}}}$$

SPECTRE ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET SPECTROSCOPIES

diminution de ΔE en kJ.mol⁻¹ →

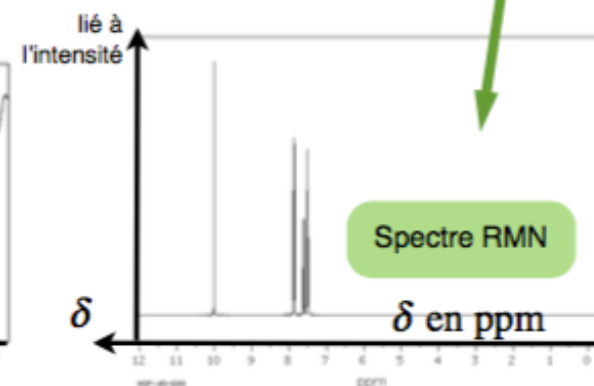
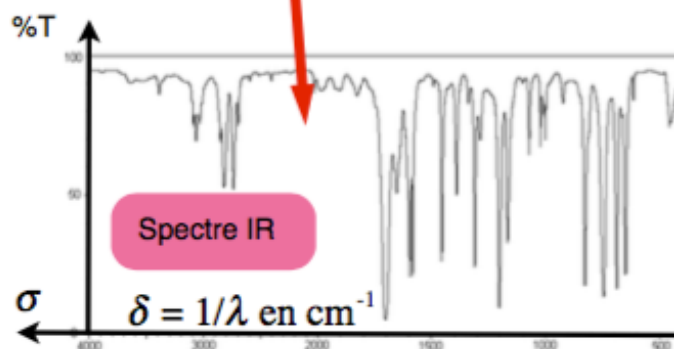
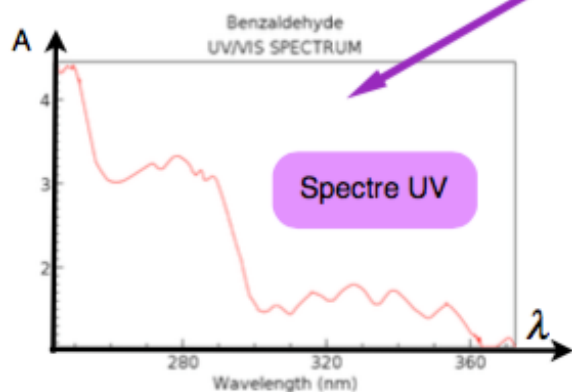
← augmentation de ΔE en kJ.mol⁻¹



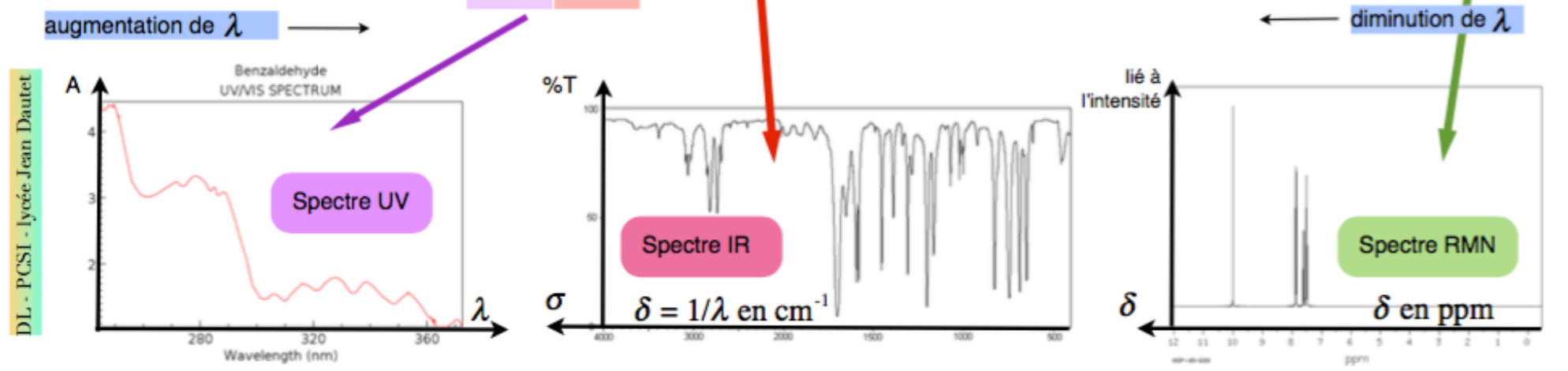
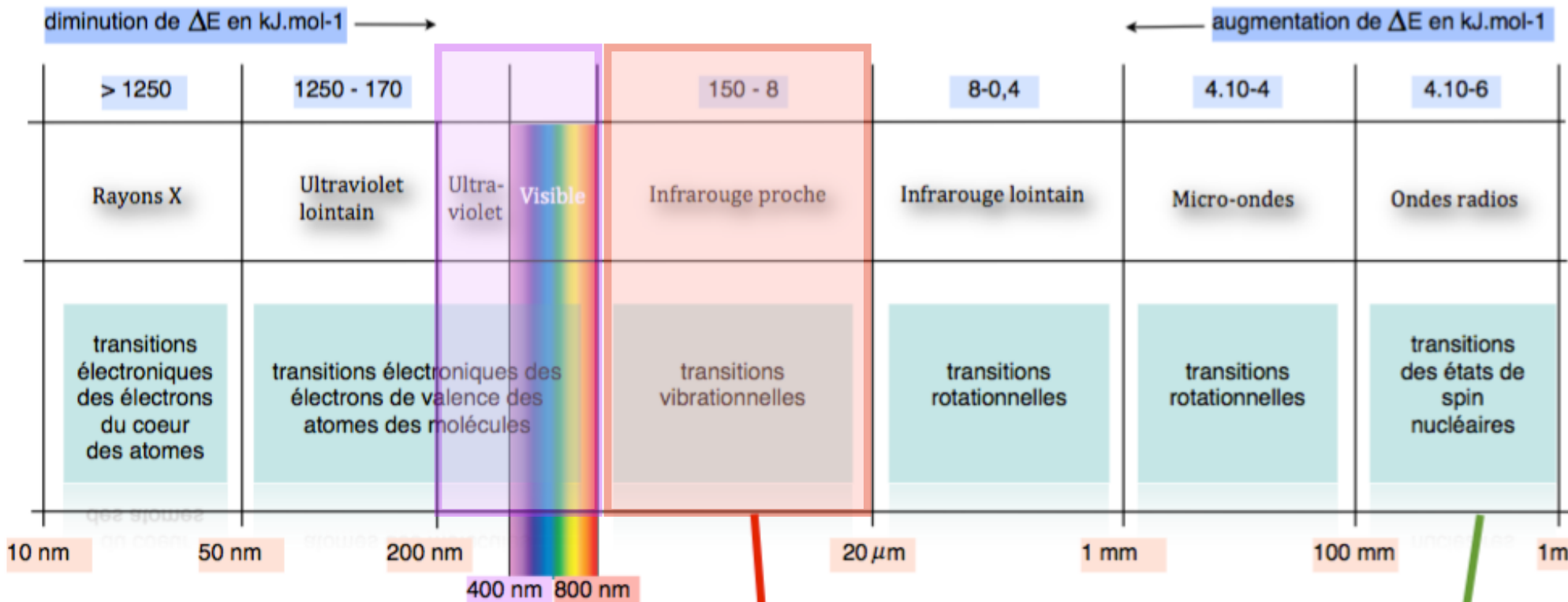
augmentation de λ →

← diminution de λ

DL - PCSI - lycée Jean Dautet

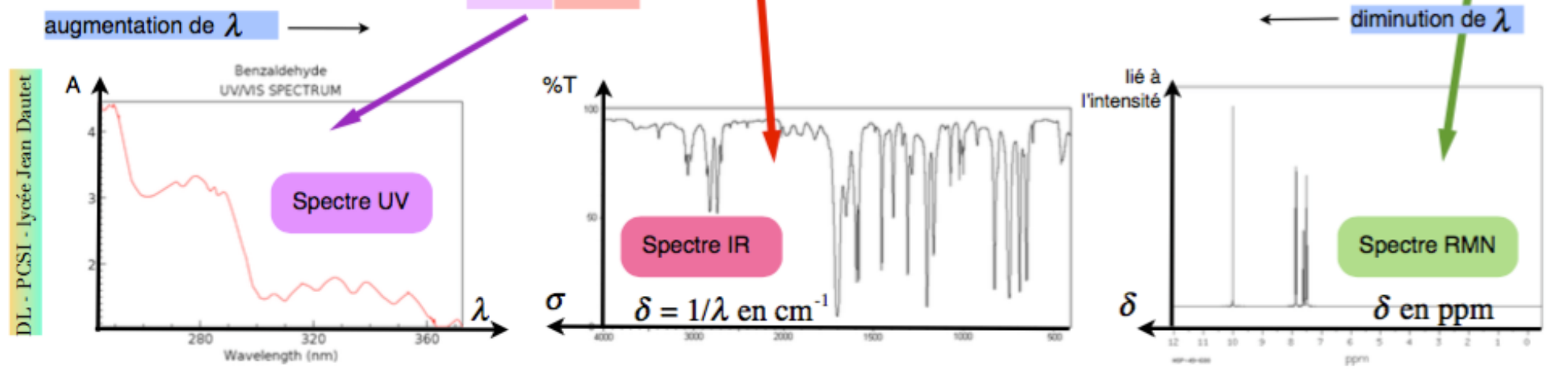
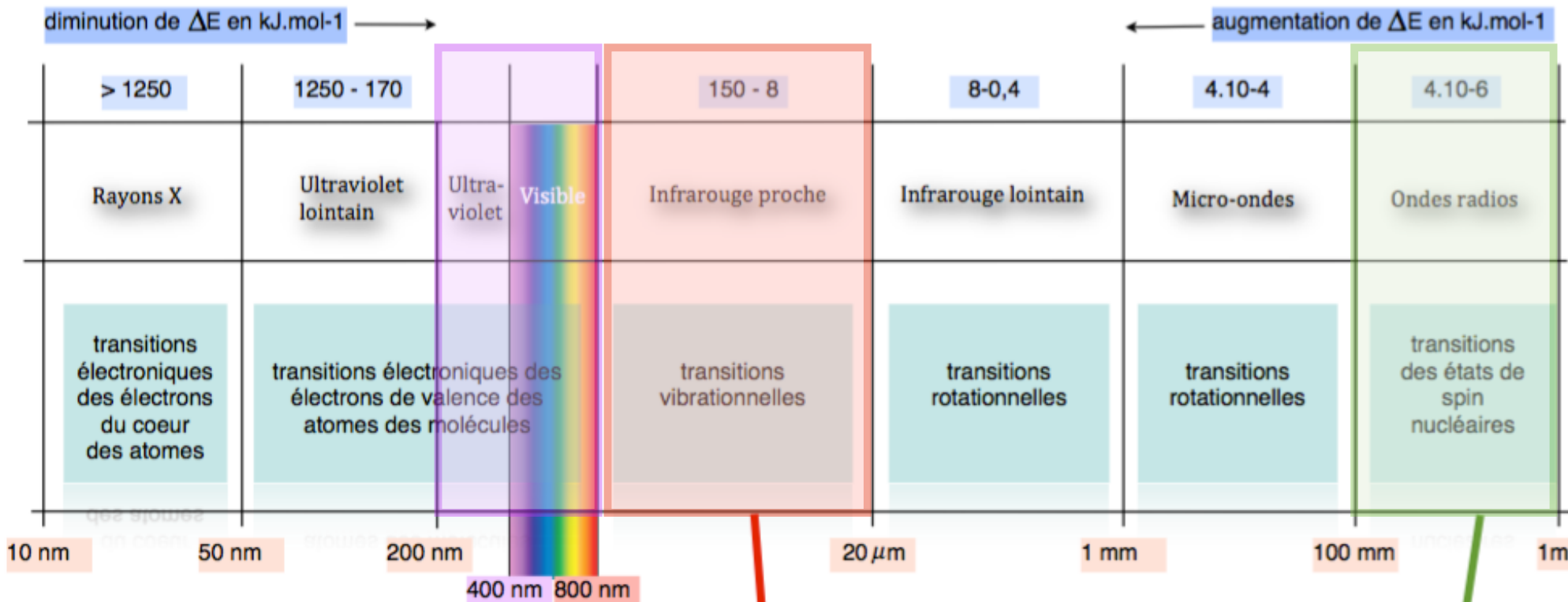


SPECTRE ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET SPECTROSCOPIES

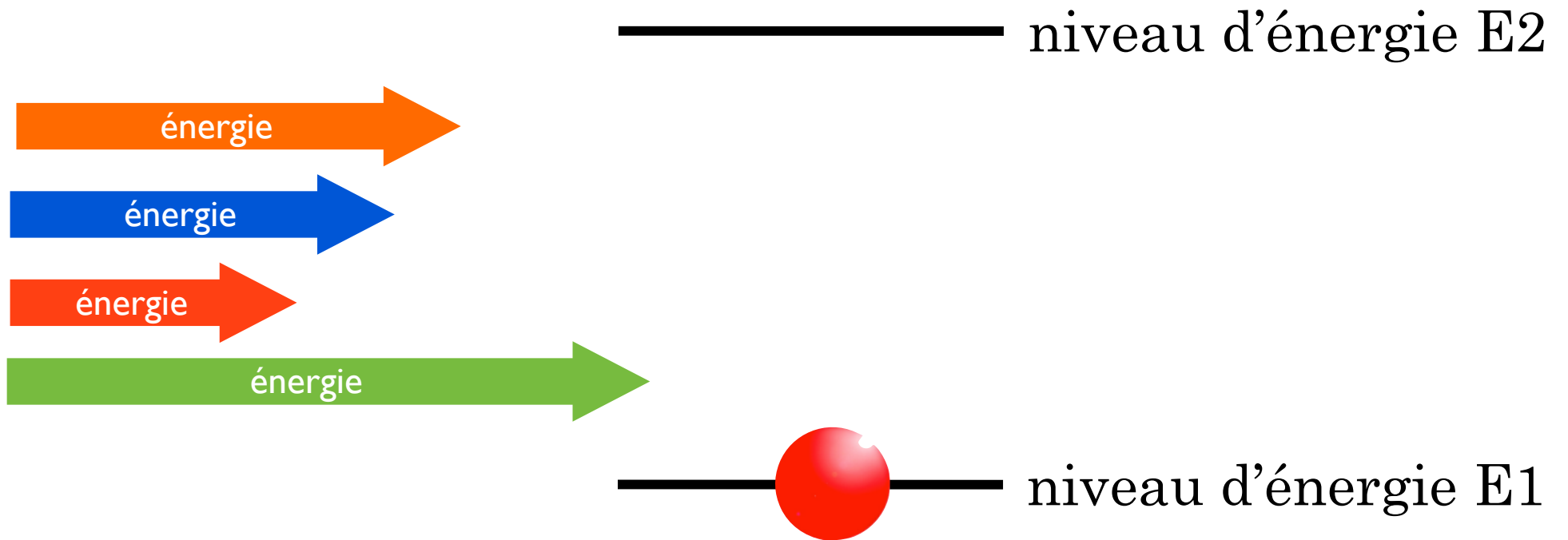


DL - PCSI - lycée Jean Dautet

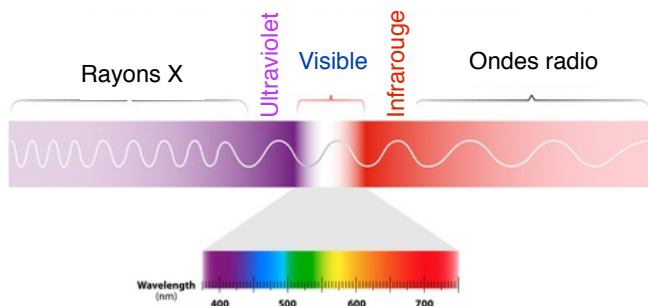
SPECTRE ÉLECTROMAGNÉTIQUE ET SPECTROSCOPIES



Transition spectrale



SPECTRE ELECTROMAGNÉTIQUE

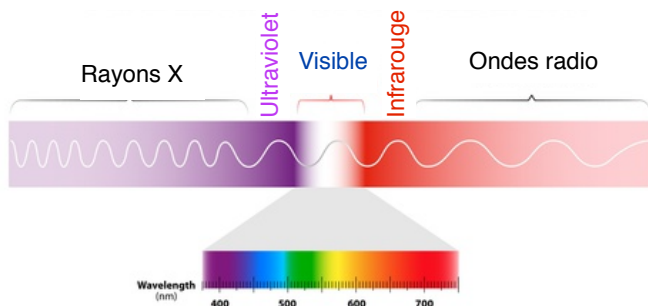


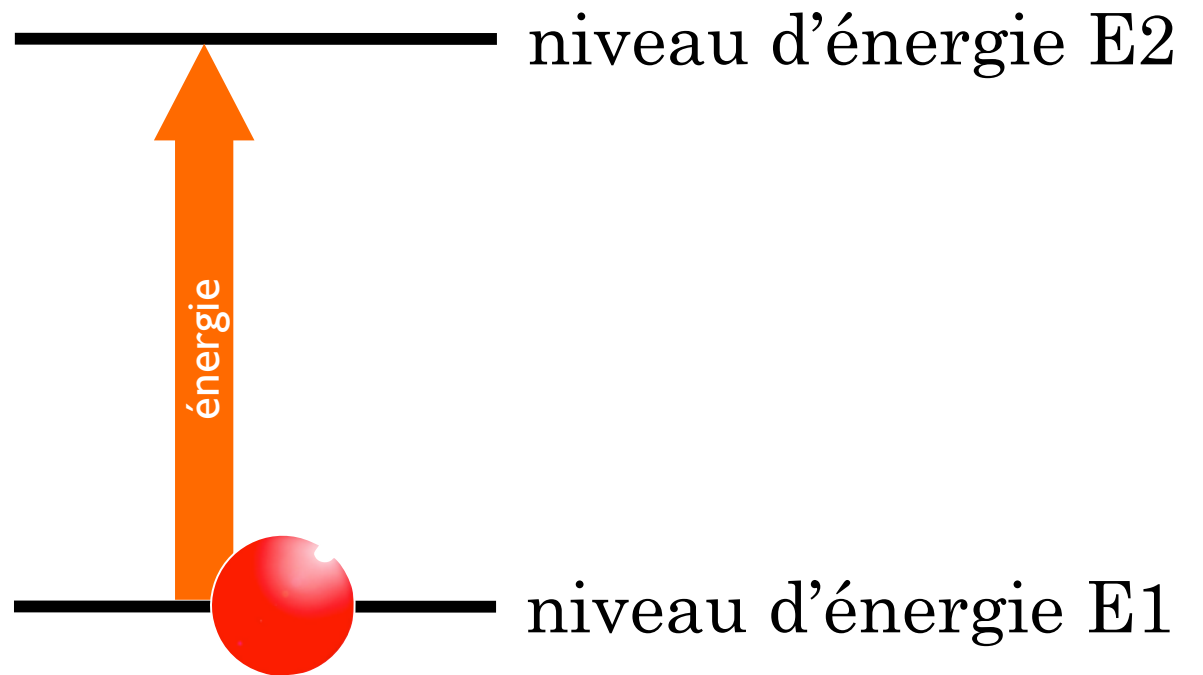
_____ niveau d'énergie E2



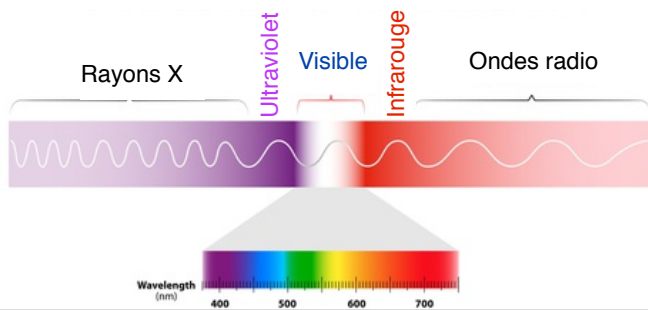
_____  _____ niveau d'énergie E1

SPECTRE ELECTROMAGNÉTIQUE

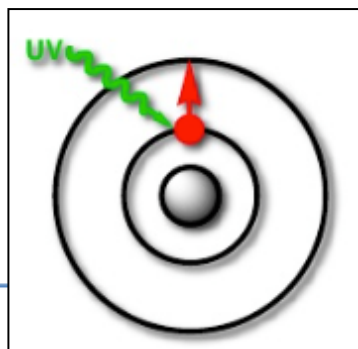




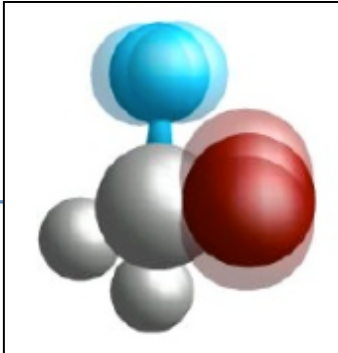
SPECTRE ELECTROMAGNÉTIQUE



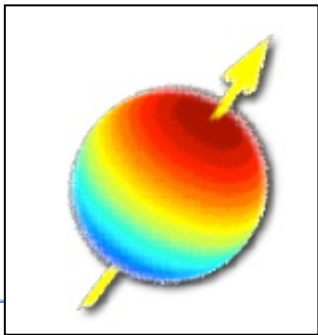
Domaine de la radiation	Nature de la transition	Energie correspondante
UV et visible	Transition électronique par promotion des électrons de valence uniquement	170 à 1 250 kJ.mol ⁻¹



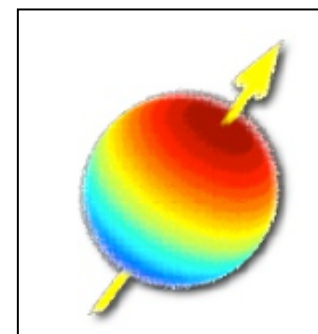
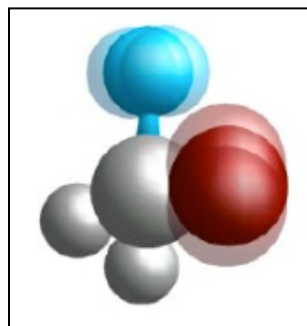
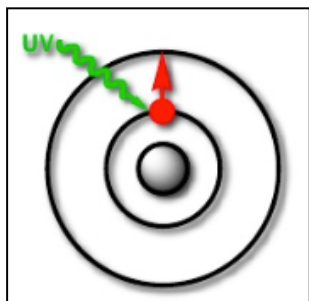
systeme conjugue

Domaine de la radiation	Nature de la transition	Energie correspondante
Infrarouge	Excitation vibrationnelle des liaisons	8 à 42 kJ.mol ⁻¹
	détection de groupements fonctionnels	



Domaine de la radiation	Nature de la transition	Energie correspondante
		<p>environnement stéréochimie RMN du proton</p>
<p>Ondes radios</p>	<p>Interactions avec les noyaux des atomes</p>	<p>$10^{-6} \text{ kJ.mol}^{-1}$</p>





Domaine de la radiation	Nature de la transition	Energie correspondante
Rayons X	Transition électronique des couches internes vers les couches externes	$> 1\ 250\ \text{kJ.mol}^{-1}$
UV et visible	Transition électronique par promotion des électrons de valence uniquement	170 à $1\ 250\ \text{kJ.mol}^{-1}$
Infrarouge	Excitation vibrationnelle des liaisons	8 à $42\ \text{kJ.mol}^{-1}$
Micro-onde	Rotations autour des liaisons	$10^{-4}\ \text{kJ.mol}^{-1}$
Ondes radios	Interactions avec les noyaux des atomes	$10^{-6}\ \text{kJ.mol}^{-1}$



2.3. Qu'appelle-t-on un spectre ?

Sur un axe, tracé en abscisse, sont portées les longueurs d'onde ou les fréquences des énergies pour lesquelles la molécule a présenté des interactions.

À chacune de ces longueurs d'onde va apparaître un signal nommé pic, raie, bande ou massif, ... selon son aspect. L'ensemble constitue le **spectre**.

Pour des raisons pratiques, il est parfois choisi de porter en abscisse, une autre grandeur liée à la fréquence.

La représentation du spectre ci-dessus montre qu'il est possible d'utiliser plusieurs grandeurs pour caractériser une onde électromagnétique. On peut utiliser plusieurs échelles (liées bien évidemment entre elles) :

- ❖ La **fréquence ν** en hertz (Hz), mais finalement assez peu utilisée
- ❖ La **longueur d'onde λ** en mètre (m mais surtout nm) employée surtout pour la gamme UV-visible

UV-
visible

IR

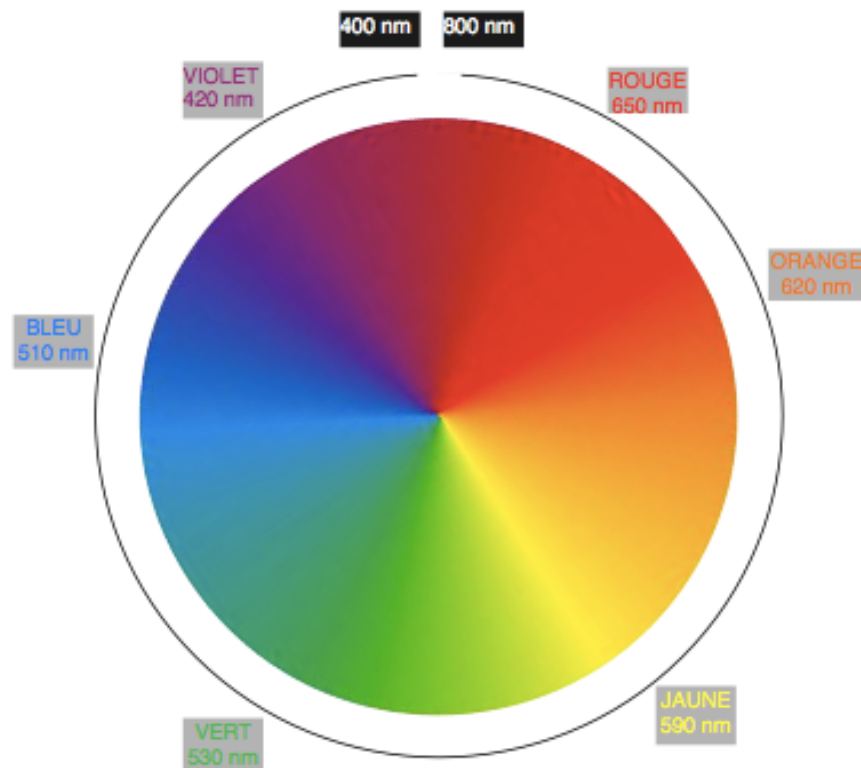
RMN-¹H



II Les spectres électroniques : spectroscopie ultraviolette et visible.

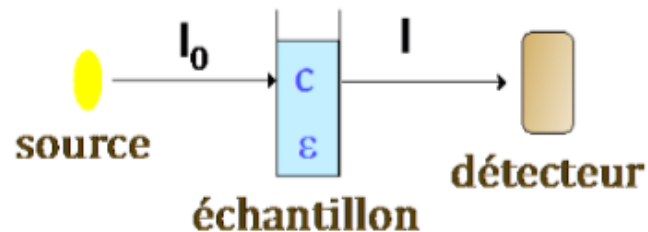
Un **spectre UV-visible** apporte des informations sur la **délocalisation des électrons** dans les molécules. On y reporte l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

Plus une molécule présente une délocalisation électronique importante, plus la longueur d'onde d'absorption maximale se déplace vers les longueurs d'onde plus grandes, ce λ_{\max} se déplaçant alors de l'UV vers le visible.



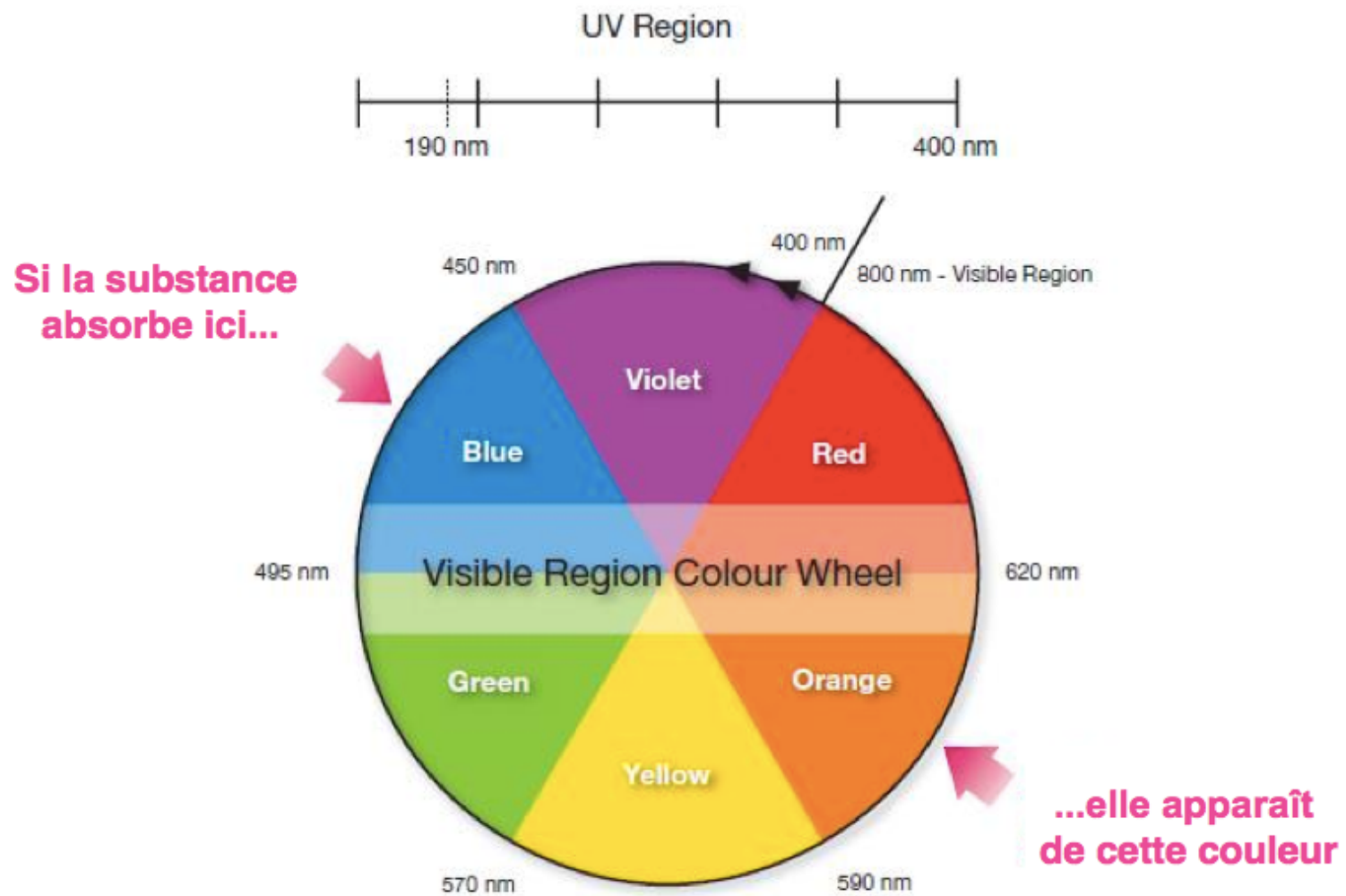
D'après la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon.l.c$ et $A = \text{Log} \left(\frac{I_0}{I} \right) = -\text{Log}(T)$

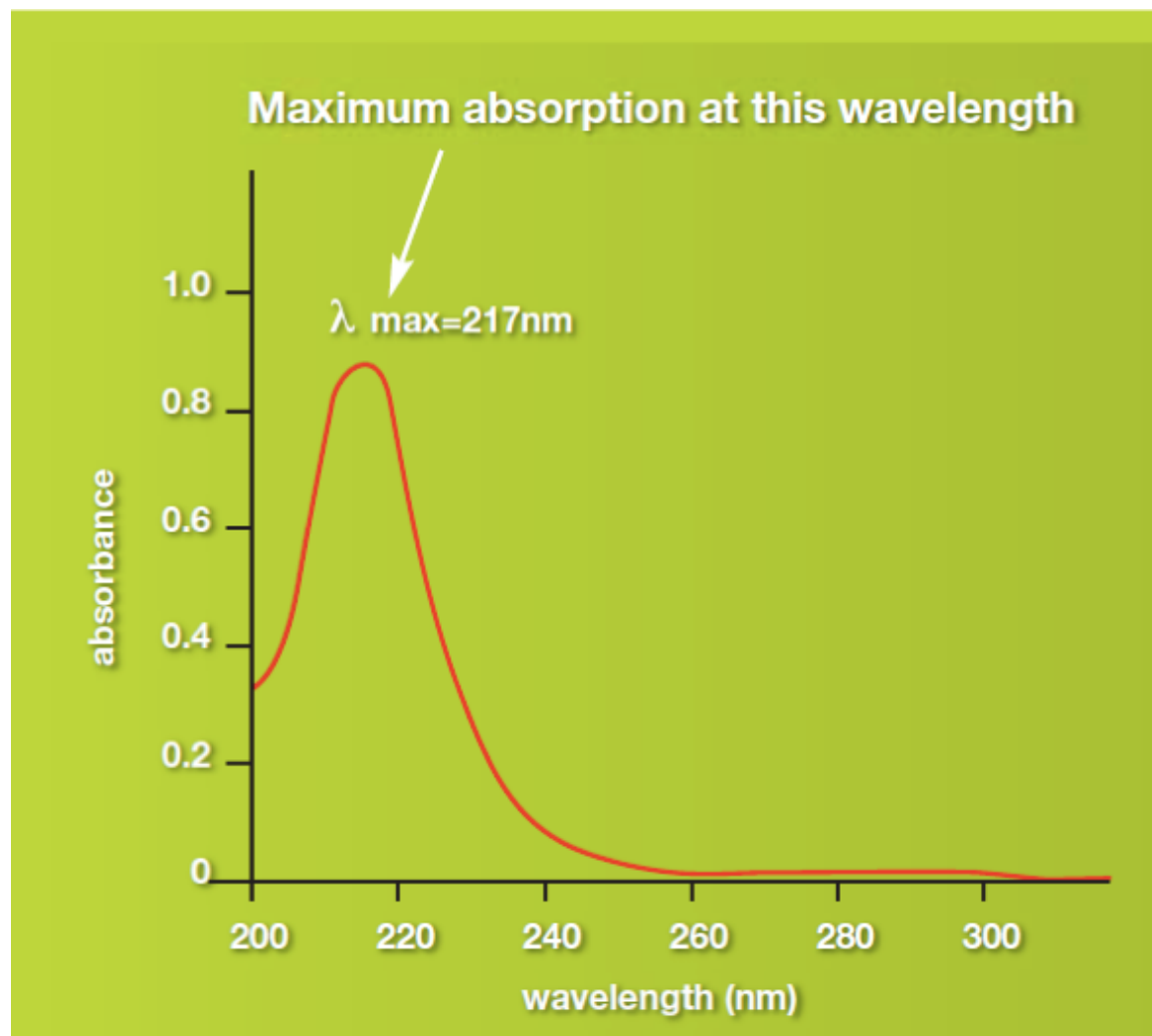
Le schéma de principe est le suivant :

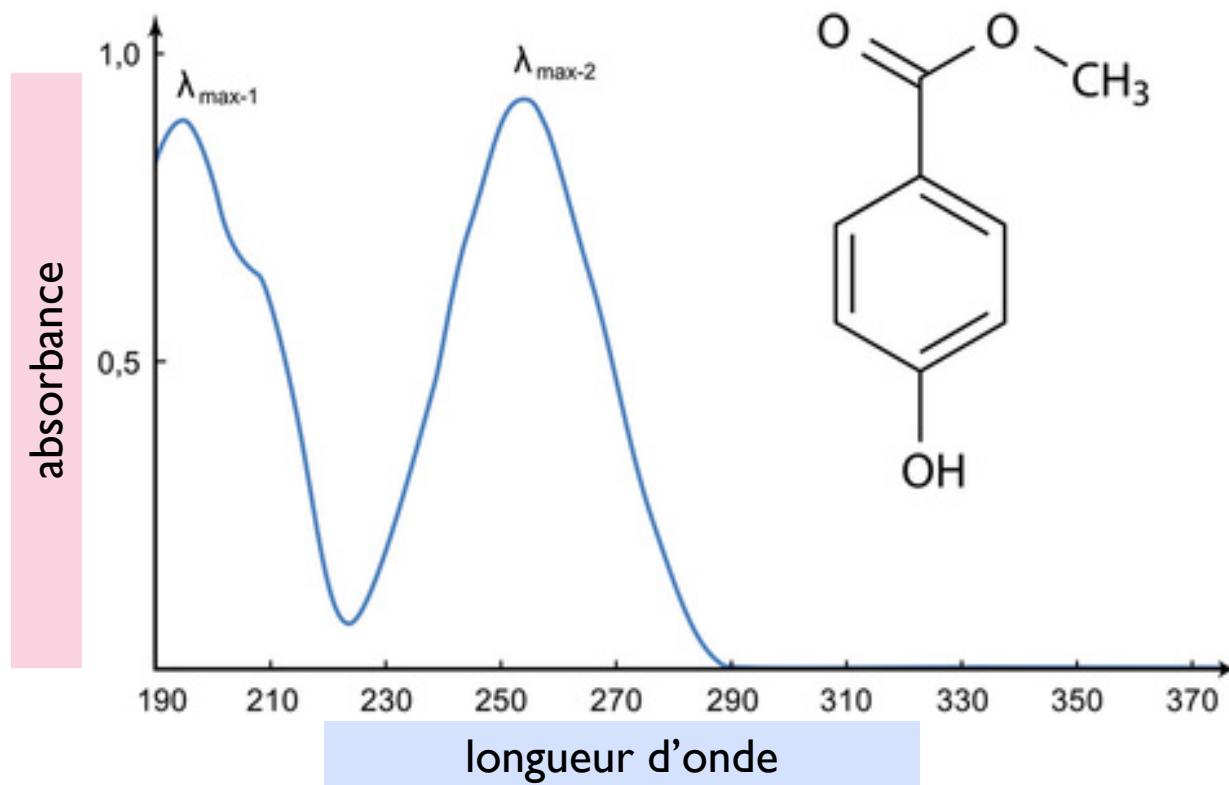


A est l'absorbance de l'échantillon
 ϵ est le coefficient d'extinction molaire
l est la largeur de la cuve
c est la concentration de la substance

- ✚ $T = 100$: il n'y a pas d'absorption
- ✚ $T \neq 100$ il y a absorption plus ou moins intense du rayonnement
- ✚ $T = 0$ il y a absorption importante du rayonnement.












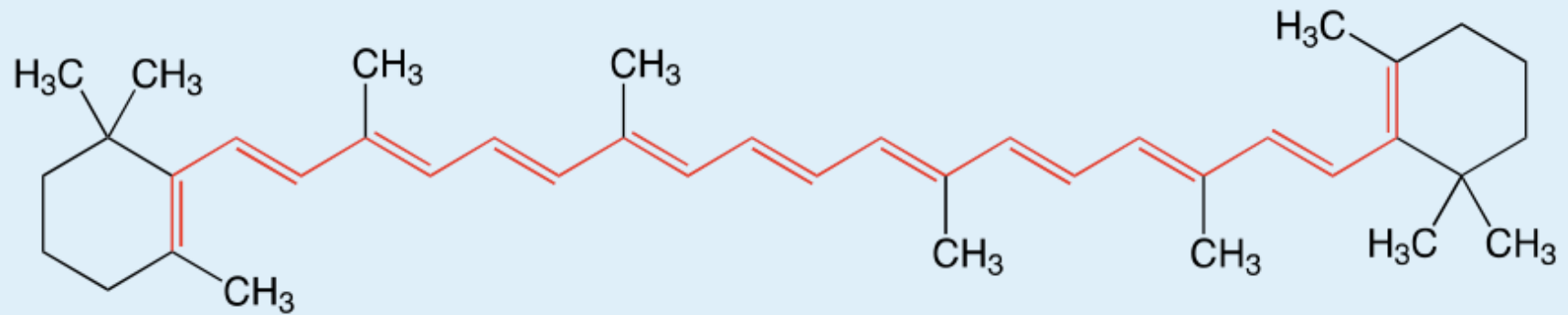
$$I = I_0 e^{-\epsilon Cl}$$

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon Cl$$

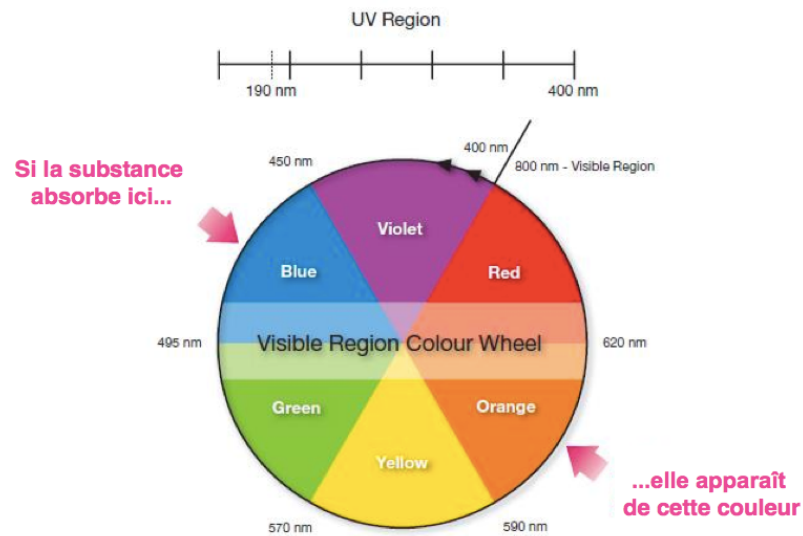
« plus il y a de doubles liaisons conjuguées, plus la longueur d'onde λ_{\max} sera déplacée vers les plus grande longueurs d'onde, et plus grand sera le coefficient ϵ . »

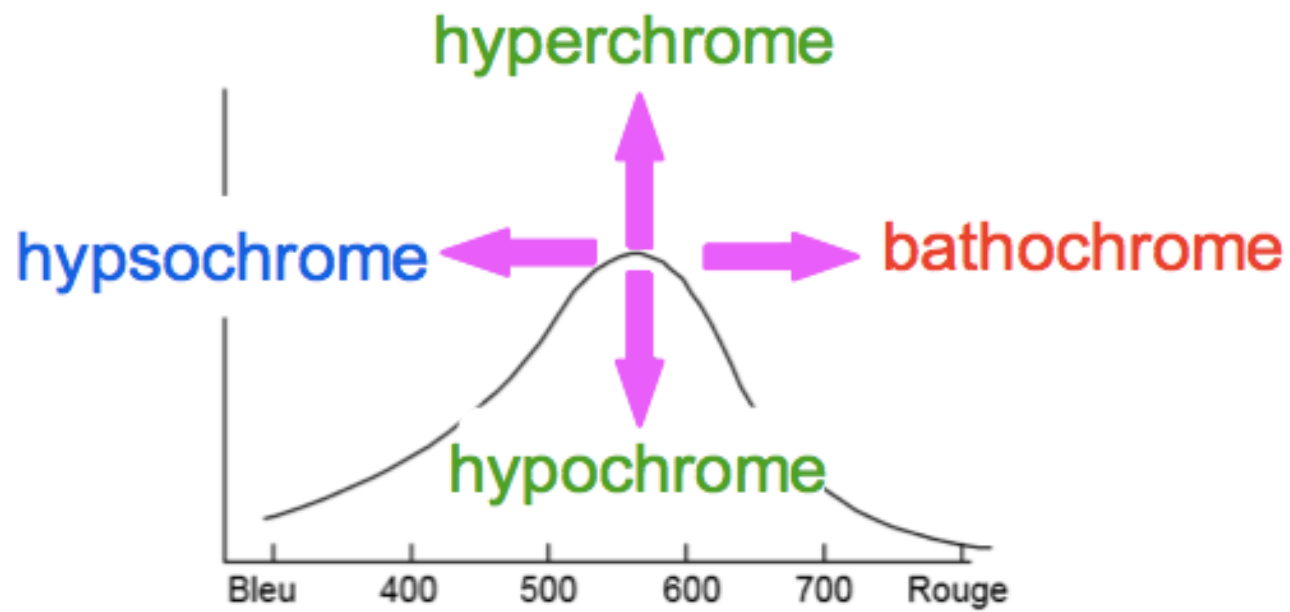
Les données du tableau ci-dessous illustrent ceci :

valeurs de λ_{\max} et ϵ pour l'éthène et des polyènes conjugués		
composé	λ_{\max} (nm)	ϵ
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	165	15,000
	217	21,000
	256	50,000
	290	85,000
	334	125,000
	364	138,000



les 11 doubles liaisons délocalisées dans le β -carotène





UV-
visible

IR

RMN-¹H



III Les spectres infrarouges : spectroscopie infrarouge.

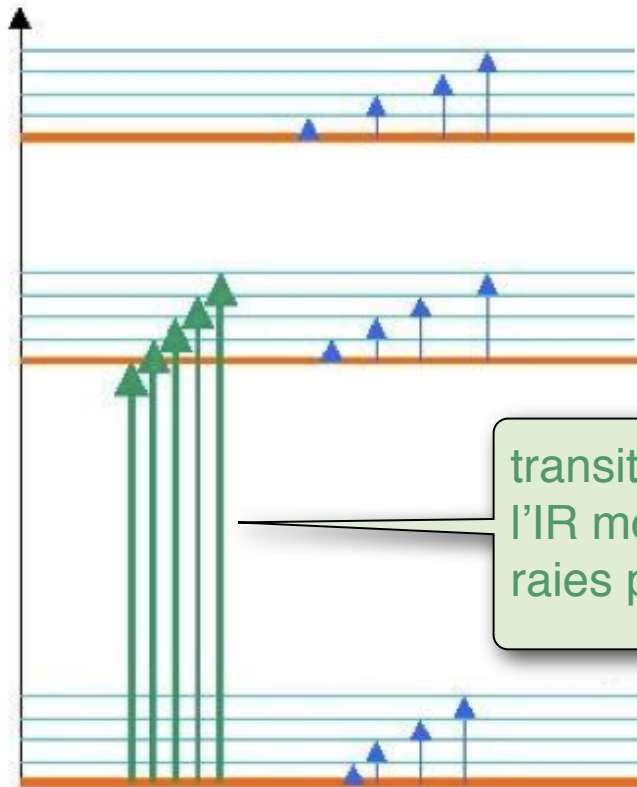
La spectroscopie infrarouge mesure **l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons** qui les unissent dans les molécules. Or, dans les groupements fonctionnels, on retrouvent les mêmes liaisons, quelque soient les molécules.

Par conséquent, les groupements fonctionnels donnent lieu à des absorptions infrarouges qui sont caractéristiques.

2. Les bandes de vibration de l'infrarouge moyen révèlent l'existence de groupements fonctionnels

La spectroscopie infrarouge (IR) fournit un moyen de déceler **les groupements fonctionnels présents dans une molécule** parce qu'elle détecte les élongations et les déformations des liaisons. Elle est particulièrement adaptée pour la détection de liaisons asymétriques qu'on trouve dans les groupes fonctionnels tels O-H, C=O, NH₂ par exemple.

énergie



Niveau d'énergie de vibration

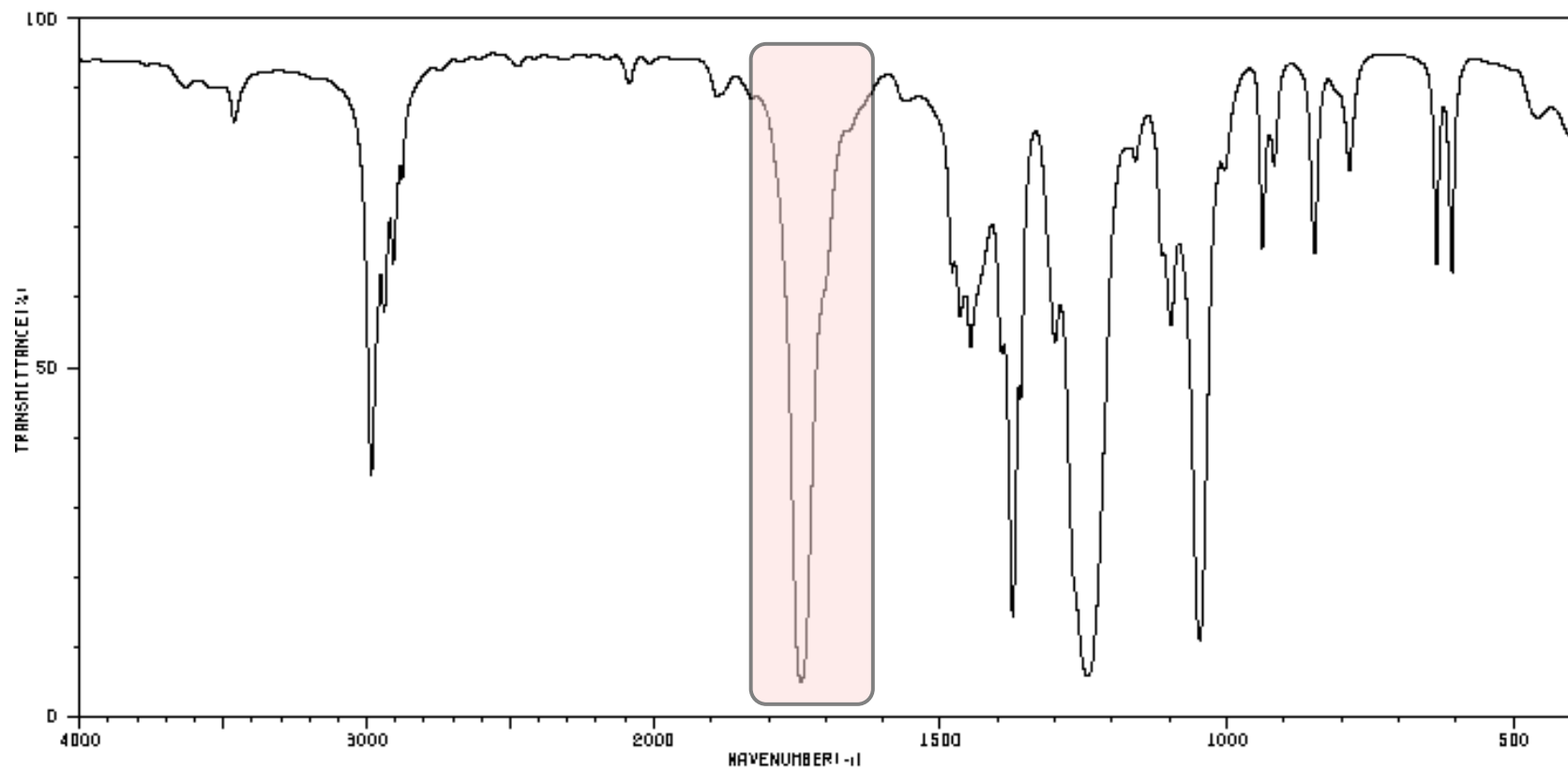
transition vibrationnelle : absorption dans l'IR moyen et proche ;
raies proches et interactions : BANDES

Par conséquent, les groupements fonctionnels donnent lieu à des absorptions infrarouges qui sont caractéristiques.

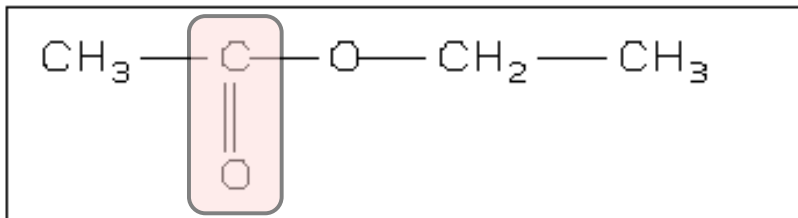
Pour le chimiste organicien, c'est l'infrarouge moyen qui est la zone la plus utile. Elle correspond à ces différences équivalences :

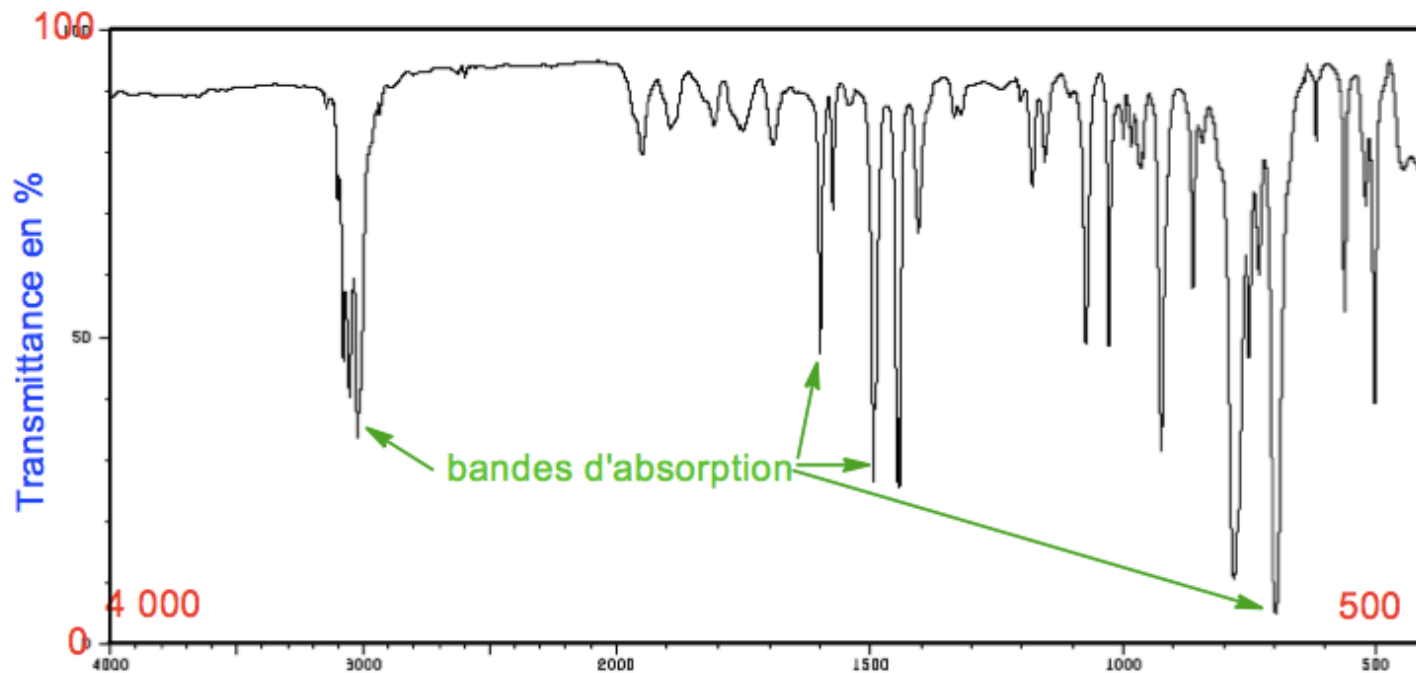
Infrarouge moyen		
Longueur d'onde en μm	Nombre d'onde en cm^{-1}	Energie en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2,5 μm à 25 μm	4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}	48 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 4,8 4 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

HIT-NO=1229	SCORE= ()	SDBS-NO=889	IR-NIDA-01804 : LIQUID FILM
ETHYL ACETATE			
C ₄ H ₈ O ₂			



3462	81	1480	60	1243	5	847	64
2983	33	1466	55	1160	77	786	74
2940	55	1448	50	1111	84	634	62
2908	62	1393	50	1098	53	608	60
2877	74	1374	13	1048	10	457	81
1889	86	1360	43	939	84		
1743	4	1301	62	917	77		





← nombre d'onde σ / cm^{-1} croissant →

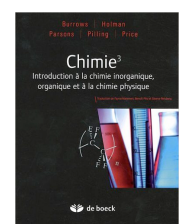
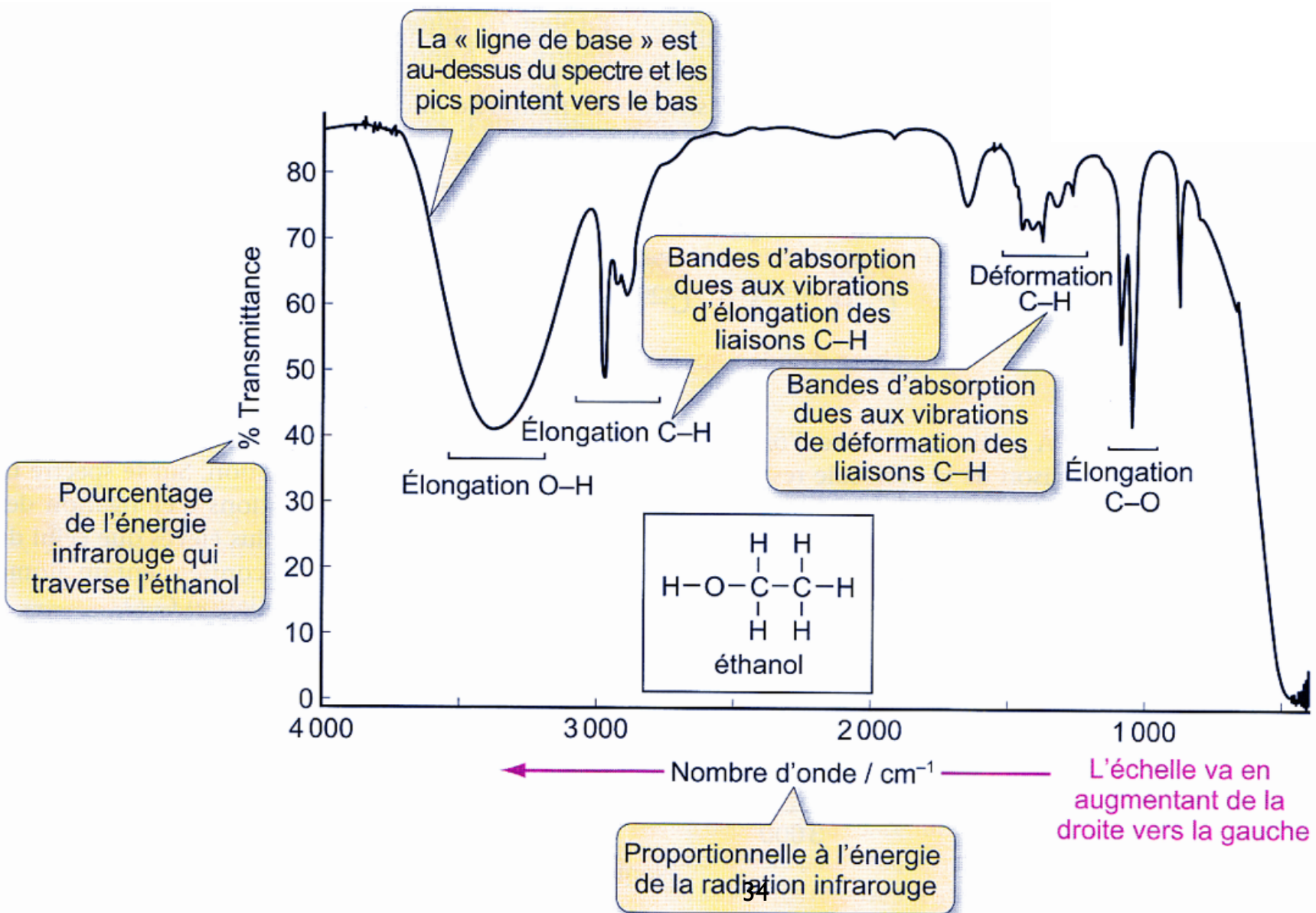
→ longueur d'onde croissante ←

← énergie croissante →

env. 50 kJ.mol^{-1}

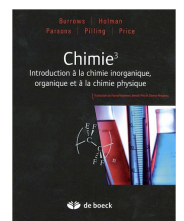
env. 5 kJ.mol^{-1}

allure d'un spectre infrarouge



exemples

<http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immelman/misc/oc-scripts/vibrations.html?structure=acch3>





Ce système à deux corps peut être traité comme un système à un corps à condition d'introduire la masse réduite μ du système définie par :

$$\mu = \frac{m_A \cdot m_B}{m_A + m_B} \quad \text{provenant de : } \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

Cet oscillateur harmonique constituera une bonne approximation pour les vibrations de faibles amplitudes.

La relation entre la pulsation ω , les masses des atomes et la force de la liaison est la même que la **loi de Hooke** pour l'oscillateur harmonique : $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

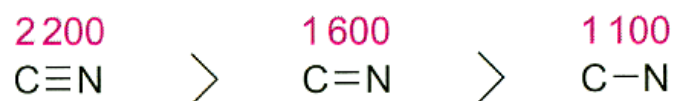
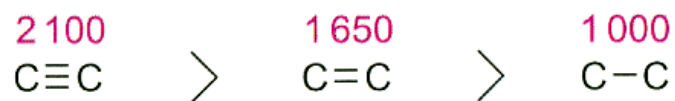
loi de Hooke

A cette pulsation correspondent une fréquence ν et un nombre d'onde σ tels que :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{et} \quad \sigma_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

On peut remarquer que :

- + Les liaisons qui vibrent le plus vite sont les liaisons fortes (k grande)
- + Les liaisons qui vibrent le plus vite sont celles mettant en jeu des atomes légers (car dans ce cas μ est faible).
 - Exemple : Atomes C et C : $\mu = 12 \times 12 / (12 + 12) = 6$.
Atomes C et H : $\mu' = 12 \times 1 / (12 + 1) = 0,923$.



Nombres d'ondes approximatifs de la vibration d'élongation / cm^{-1}

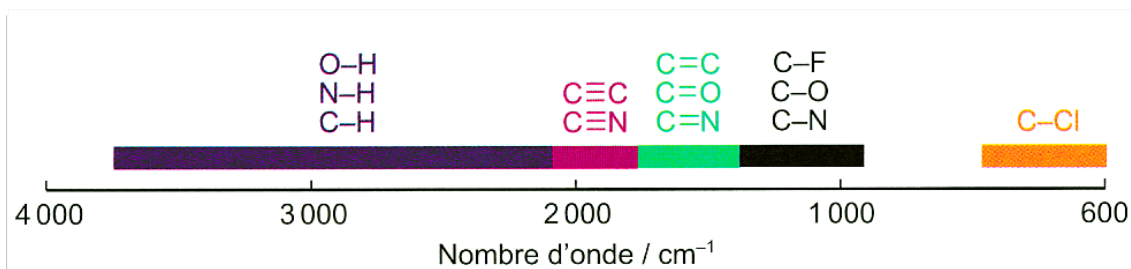
Atome de masse la plus faible

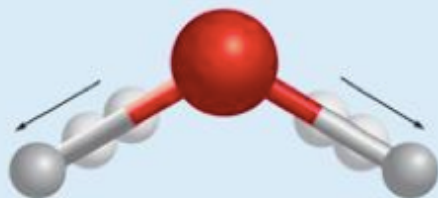


Atome de masse la plus grande

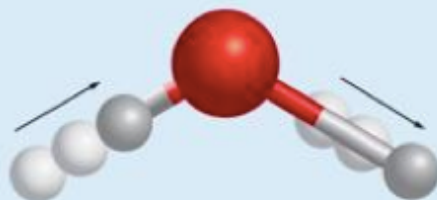


Nombres d'ondes approximatifs de la vibration d'élongation / cm^{-1}

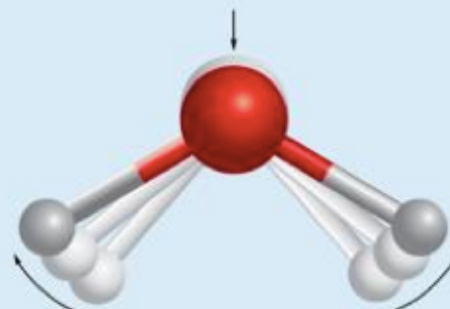




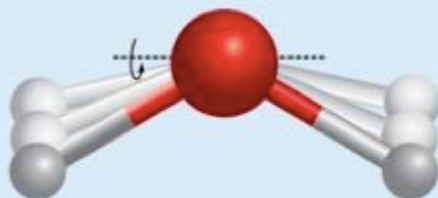
Elongation symétrique
 les 2 atomes extérieurs
 se déplacent loin du
 centre ou vers celui-ci



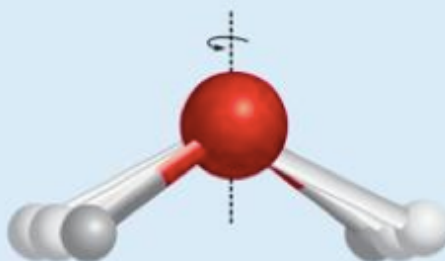
Elongation asymétrique
 quand 1 atome extérieur
 se déplace loin du centre,
 l'autre s'en rapproche



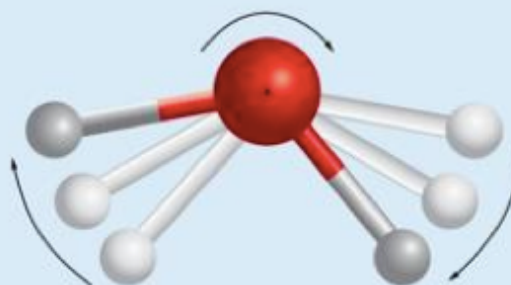
**vibration de déformation
 angulaire symétrique**
 dans le plan = cisaillement



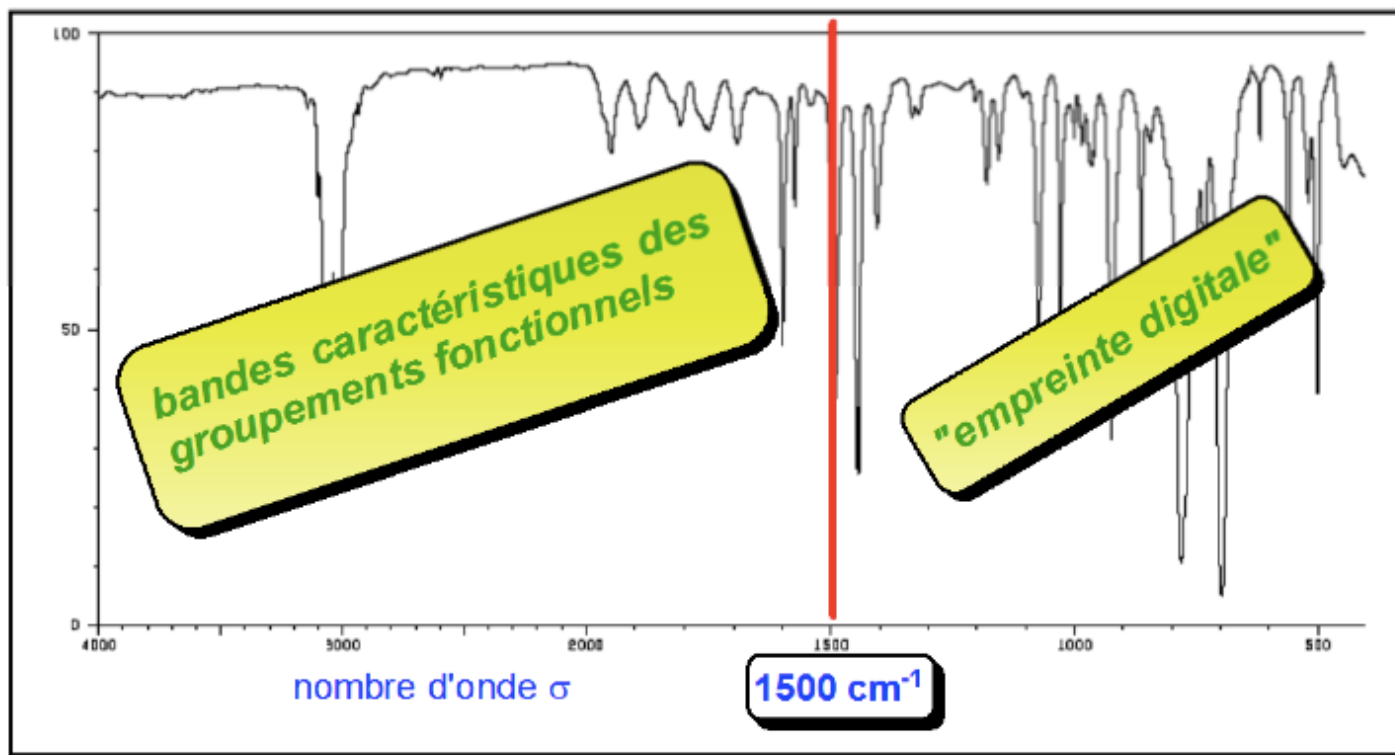
**Vibration de déformation
 angulaire asymétrique
 hors du plan**
 = balancement

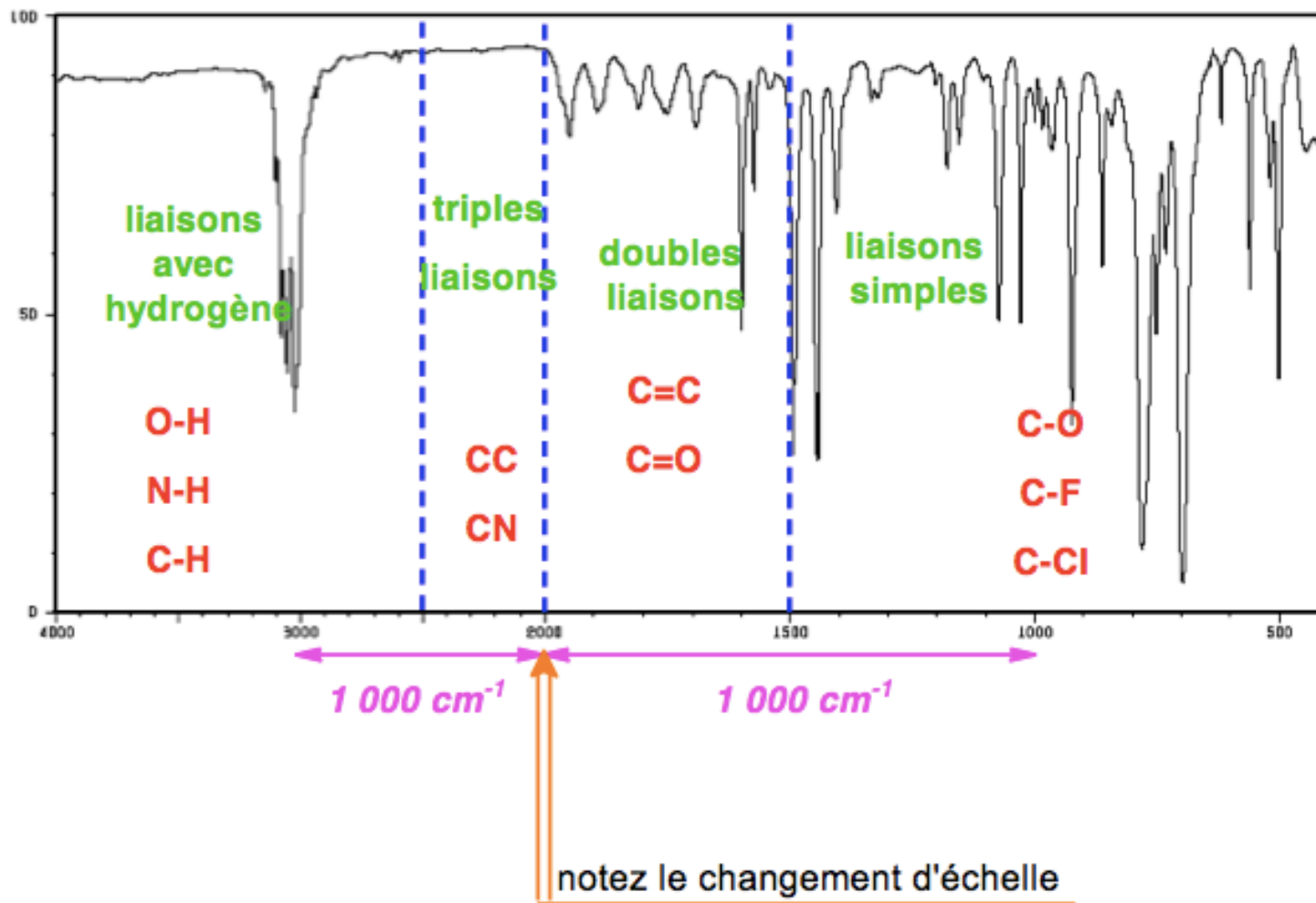


**Vibration de déformation
 angulaire symétrique
 hors du plan**
 = torsion



**Vibration de déformation
 angulaire symétrique
 dans le du plan**
 = rotation plane





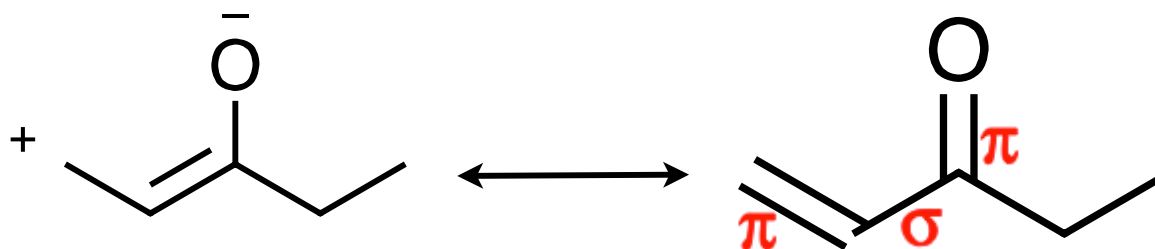
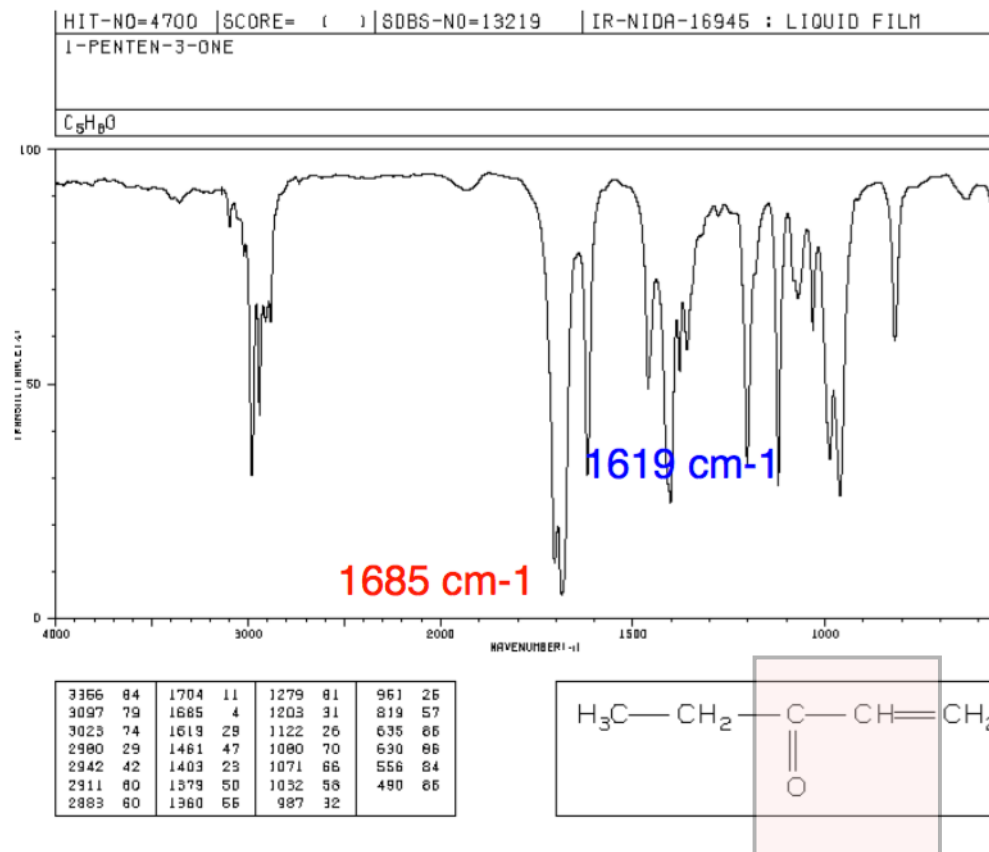
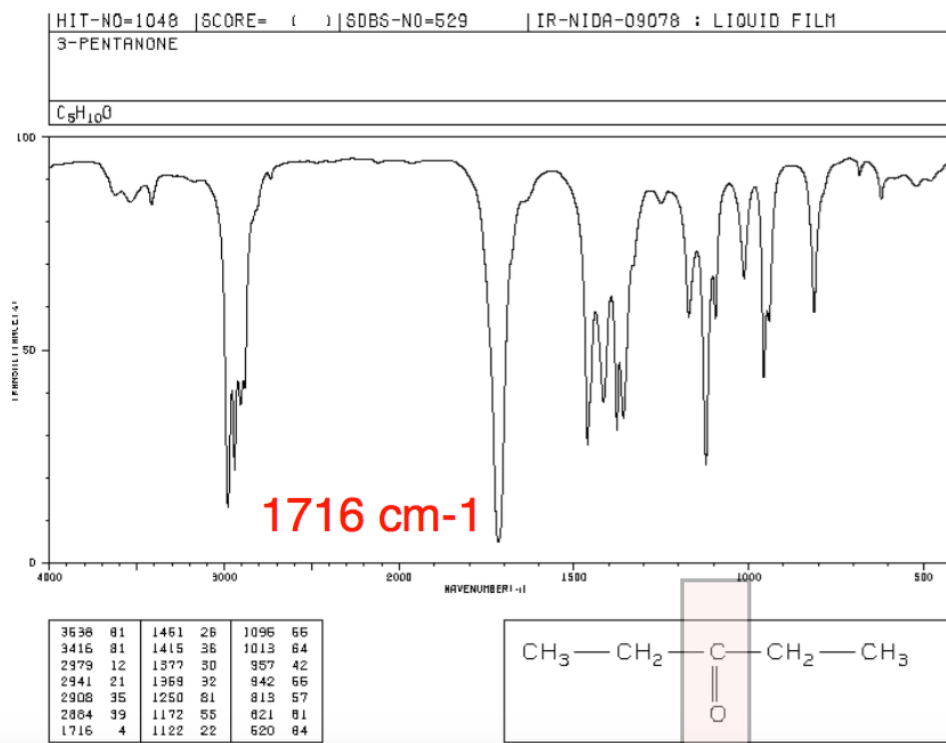
6.4. Utilisation de tables infrarouges – Remarques concernant les systèmes conjugués

Des tables de données infrarouges sont toujours disponibles au laboratoire, par exemple dans le Handbook. Dans un exercice sur feuille, ces tables sont à votre disposition. Attention : des tables de données infrarouge permettent de connaître le type de liaison qui correspond à une absorption donnée **MAIS plusieurs facteurs structuraux peuvent modifier les valeurs de nombre d'onde attendus.**












Par exemple, la présence d'un système conjugué affaiblit une double liaison C=O et déplace la valeur du nombre d'onde vers des valeurs plus faibles : la conjugaison affaiblit la double liaison, et lui confère un caractère plus marqué de liaison simple. Voir table : « abaissement de 10 à 30 cm^{-1} si conjugaison ».

En effet, une cétone aliphatique absorbe vers 1715 cm^{-1} . La conjugaison avec une double liaison C=C diminue la force de la liaison C=O et de la liaison C=C. Il y a effet *bathochrome* (=vers les plus grandes longueurs d'onde) pour les deux absorptions $\nu_{\text{C=O}}$ et $\nu_{\text{C=C}}$ ($1685 - 1619 \text{ cm}^{-1}$ pour le $\nu_{\text{C=O}}$).

Spectre de la pentan-3-one $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$



7. Résumé

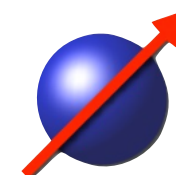
 La position des bandes dépend	 de la masse réduite des atomes	 Les atomes légers donnent des fréquences et des nombres d'onde élevés
	 de la force de la liaison	 Les liaisons fortes donnent des fréquences et des nombres d'onde élevés
 L' intensité de la bande dépend	 de la variation du moment dipolaire	 Un grand moment dipolaire donne une absorption intense
 La largeur de la bande dépend	 des liaisons hydrogène	 Une liaison H forte donne une bande large

UV-
visible

IR

RMN-¹H

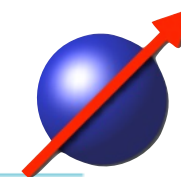




IV. Les spectres de RMN : spectroscopie RMN, et ici RMN du proton ou RMN-¹H

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire , le mot « nucléaire » signifie que cette technique met en jeu les propriétés du noyau (de l'atome d'hydrogène), mais elle n'implique en rien l'énergie nucléaire.

1. Historique : des premières expériences en 1945 à aujourd'hui...



1. Historique : des premières expériences en 1945 à aujourd'hui...

Les premières expériences de RMN ont été conduites à la fin de l'année 1945 par deux équipes américaines. Les premiers résultats furent publiés dans les premiers mois de 1946 par Edward M. Purcell et Félix Bloch. Leurs travaux leur valurent conjointement le Prix Nobel de Physique en 1952.

C'est seulement au début des années 1970 que la méthode RMN prit son essor grâce aux travaux du suisse Richard R. Ernst (Prix Nobel de Chimie en 1991).

The Nobel Prize in Physics 1952



Felix Bloch

Prize share: 1/2



Edward Mills Purcell

Prize share: 1/2

The Nobel Prize in Physics 1952 was awarded jointly to Felix Bloch and Edward Mills Purcell *"for their development of new methods for nuclear magnetic precision measurements and discoveries in connection therewith"*

The Nobel Prize in Chemistry 1991



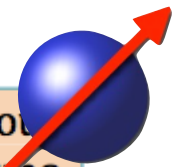
Richard R. Ernst

Prize share: 1/1

The Nobel Prize in Chemistry 1991 was awarded to Richard R. Ernst *"for his contributions to the development of the methodology of high resolution nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy"*.

2.1. Qu'est-ce que la résonance magnétique nucléaire ?

La **résonance magnétique nucléaire** (RMN) est une technique spectroscopique qui nous permet de détecter les noyaux atomiques, et qui nous dit **dans quel type d'environnement** ces noyaux se trouvent à l'intérieur d'une molécule.



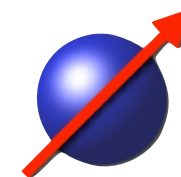
Certains noyaux atomiques se comportent en effet comme de minuscules aimants et ils possèdent des niveaux d'énergie différents quand on les place dans un champ magnétique.

Notre noyau atomique est plus limité qu'un aimant : ses niveaux d'énergie sont quantifiés, exactement comme les niveaux d'énergie de l'électron dans l'atome. **Quand il passe d'un niveau d'énergie « favorable » à un niveau d'énergie « défavorable », on dit qu'il y a résonance.**

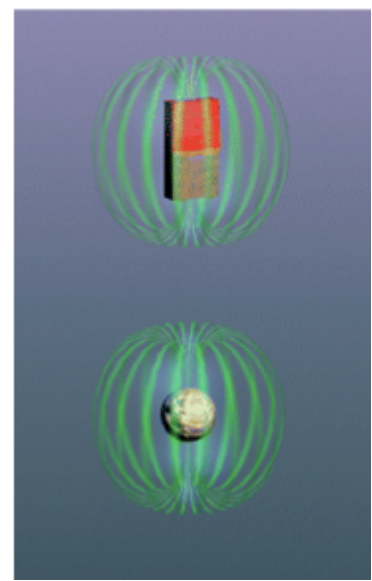
2.2. Quels sont les noyaux capables de produire une telle résonance ?

Le noyau auquel nous nous intéresserons est celui de l'atome ^1H : notre étude est limitée à la **R.M.N du proton, RMN- ^1H** , mais il faut savoir qu'il existe d'autres R.M.N, telles celles du carbone-13 ^{13}C , du fluor-19 ^{19}F , ou aussi de l'hydrogène-3 ^3H tritium.

Le domaine d'énergie mis en jeu en RMN appartient aux **ondes radios** (quelques cm à quelques m).



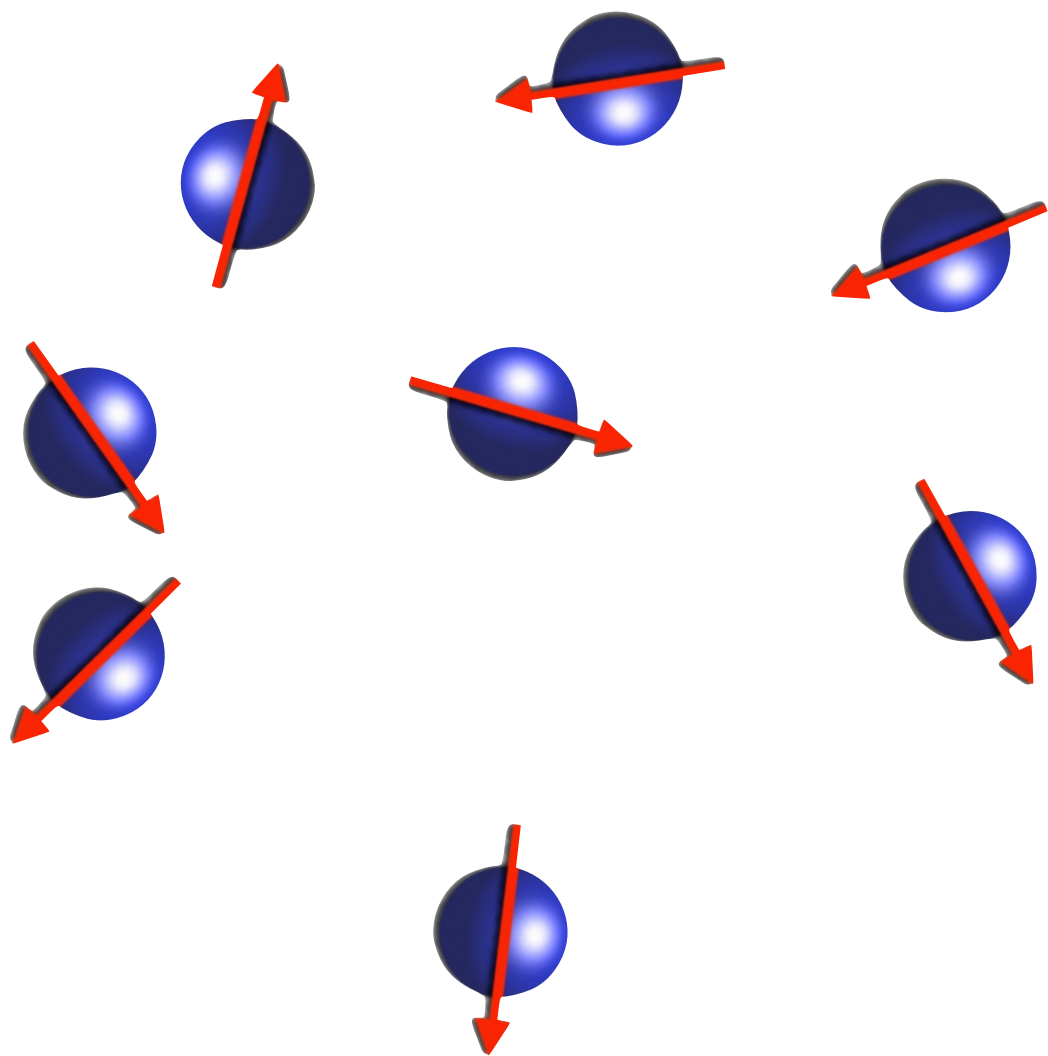
Un noyau atomique possède un spin nucléaire, caractérisé par le nombre I , dès que A , son nombre de masse, et Z , son numéro atomique, ne sont pas pairs tous les deux.

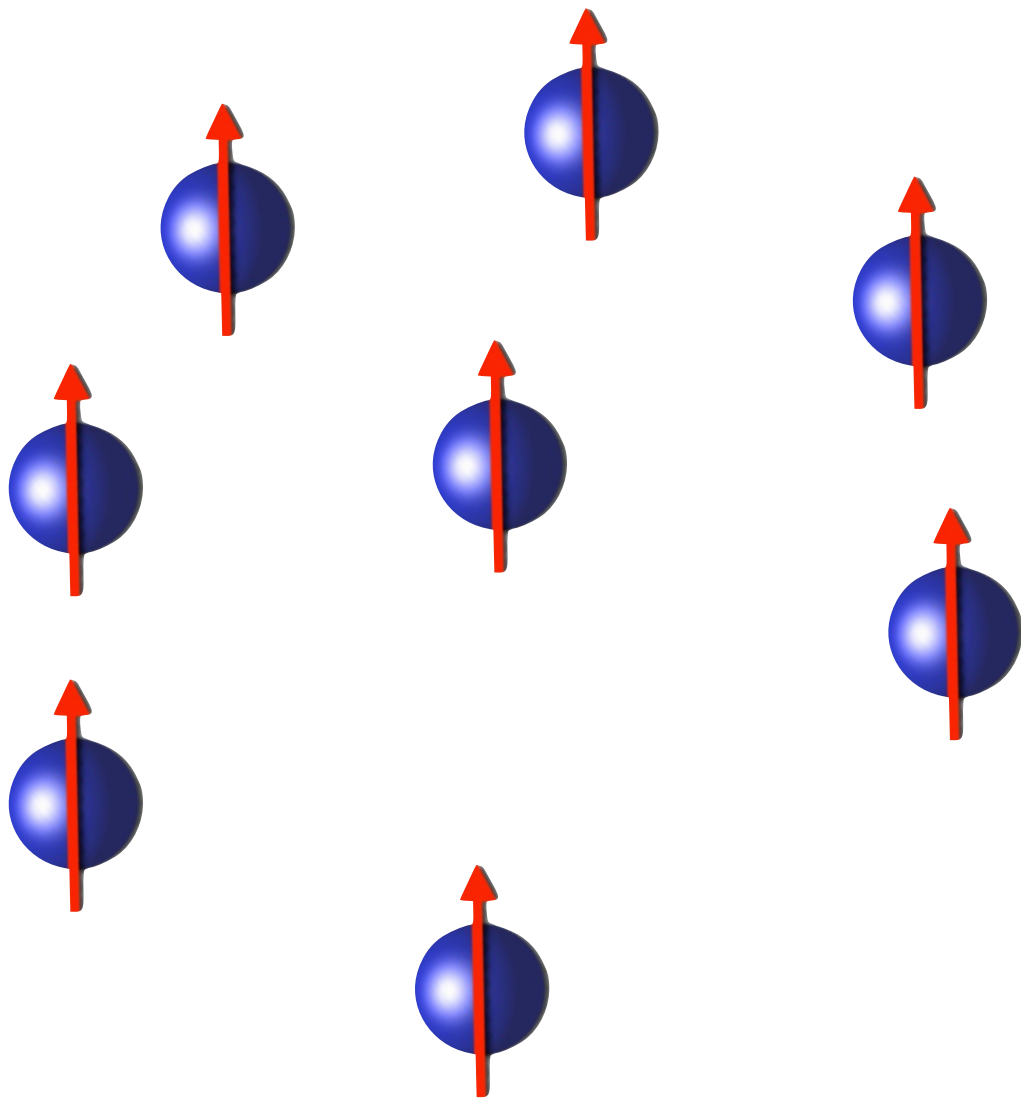


Dans le tableau suivant, on rapporte les noyaux possédant des propriétés magnétiques, ainsi que la valeur de leur spin nucléaire :

Noyaux	Nombre de neutrons (N) et de protons (Z)	Nombre (quantique) de spin I	Norme du spin nucléaire $\ \vec{I}\ $ $\hbar\sqrt{I.(I+1)}$
^{12}C ^{16}O	Z pair Z pair	0 0	Non magnétique
^1H ^{13}C ^{15}N ^{19}F ^{31}P	Z + N impair	1/2	$\hbar\sqrt{\frac{3}{4}} = 0,87 \hbar$
^2H ^{14}N	Z impair N impair	1 1	$\hbar\sqrt{2} = 1,41 \hbar$

Noyau	^1_1H	^2_1H	$^{11}_5\text{B}$	$^{13}_6\text{C}$	$^{14}_7\text{N}$	$^{17}_8\text{O}$	$^{19}_9\text{F}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$
Spin I	1/2	1	3/2	1/2	1	1/2	1/2	3/2





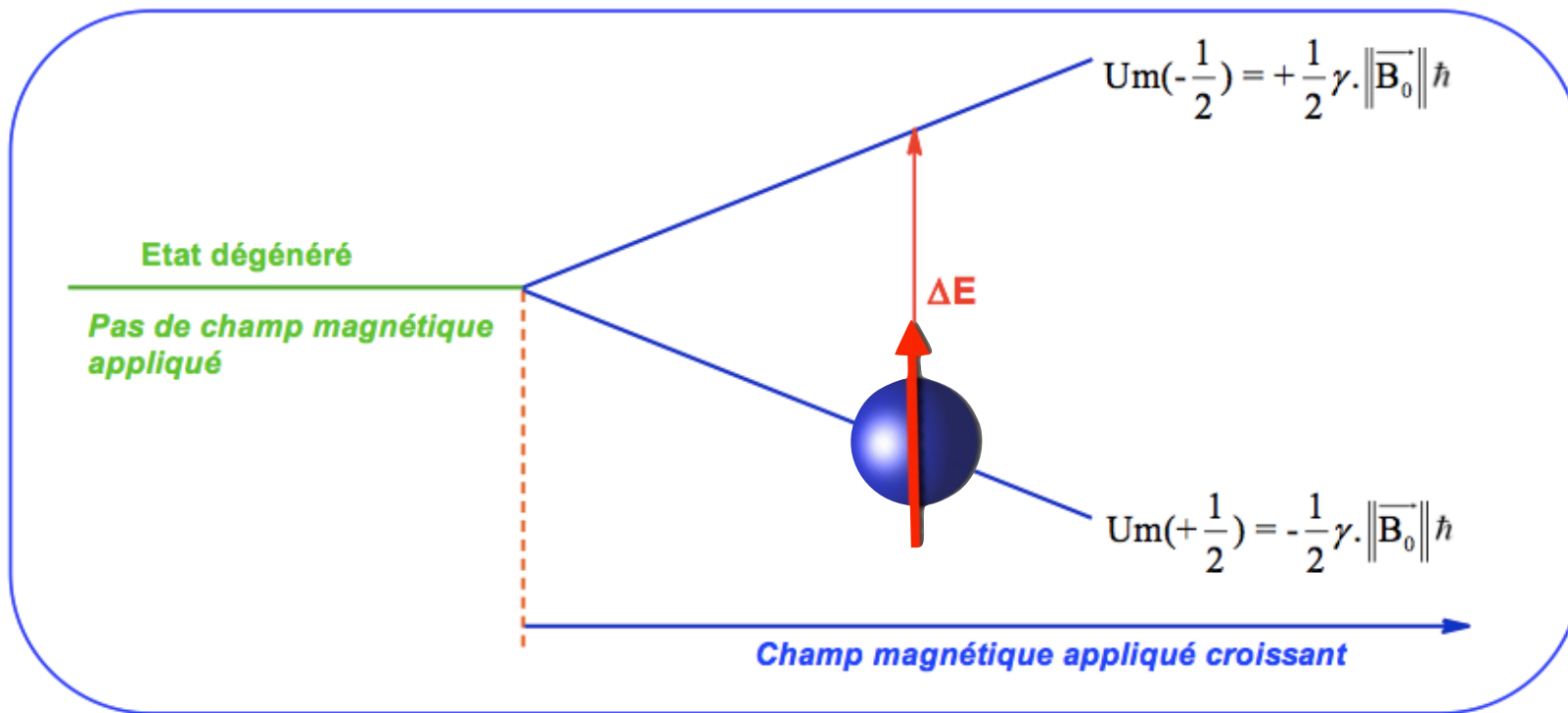
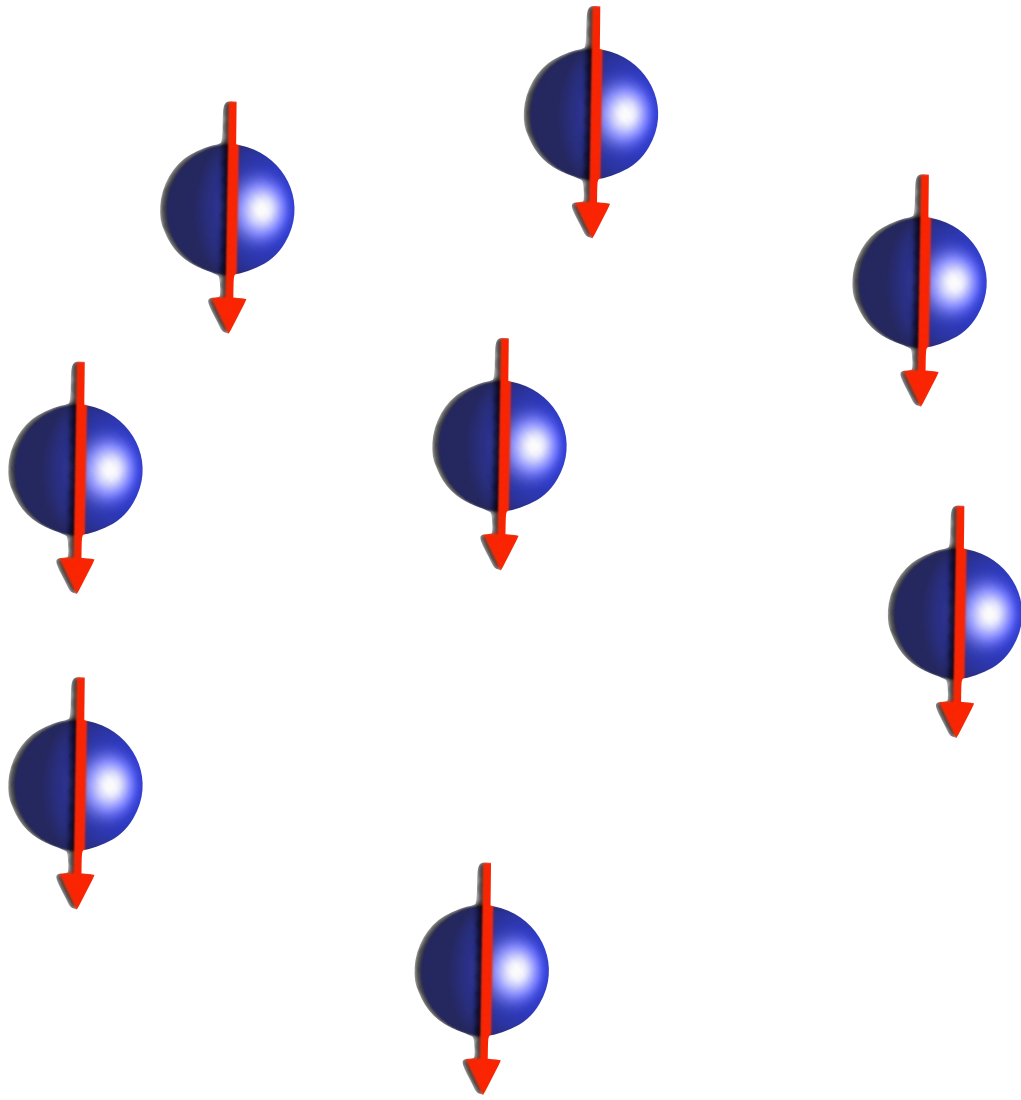


Figure 4 : levée de dégénérescence en présence d'un champ magnétique



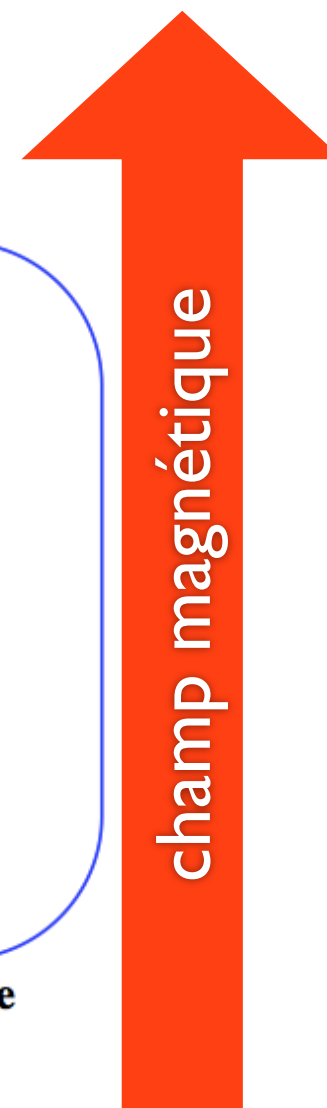
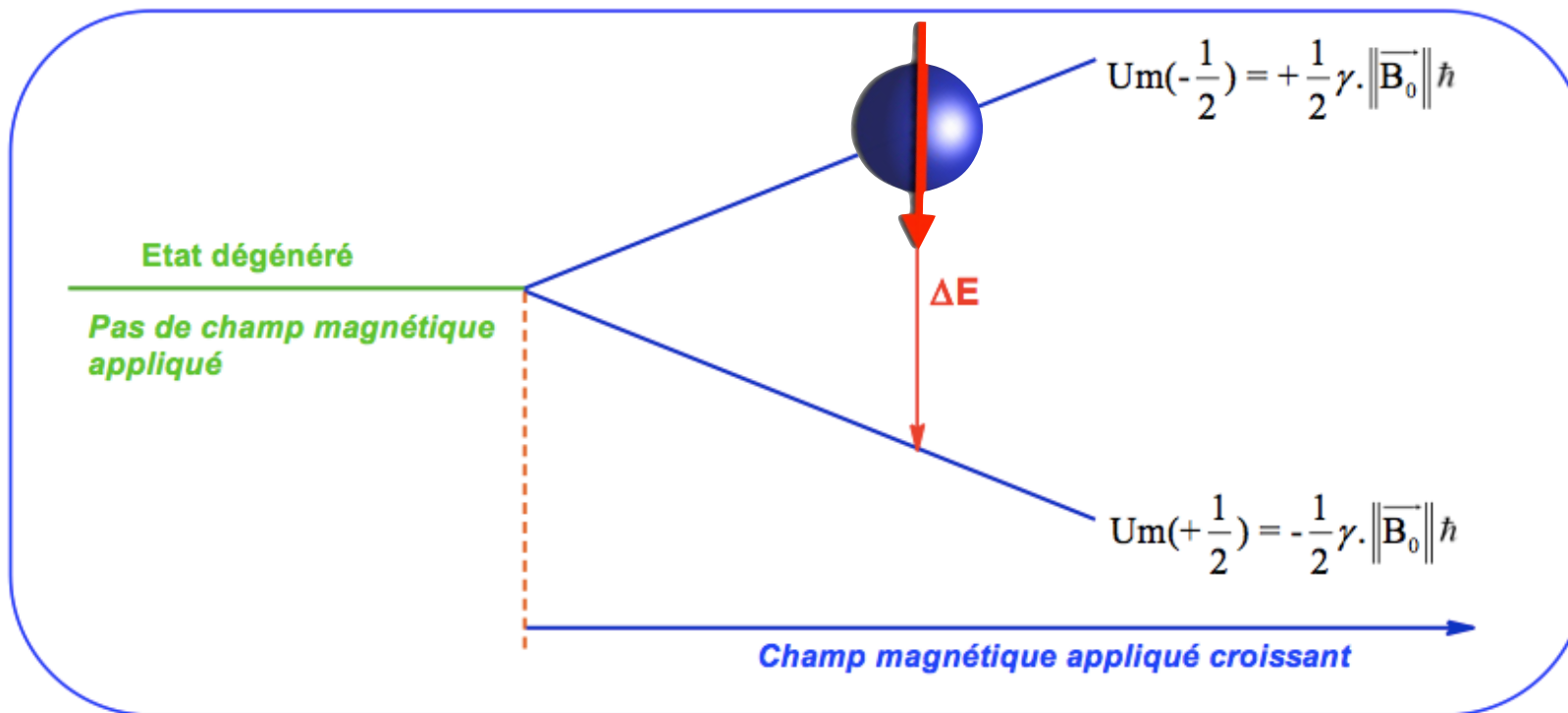
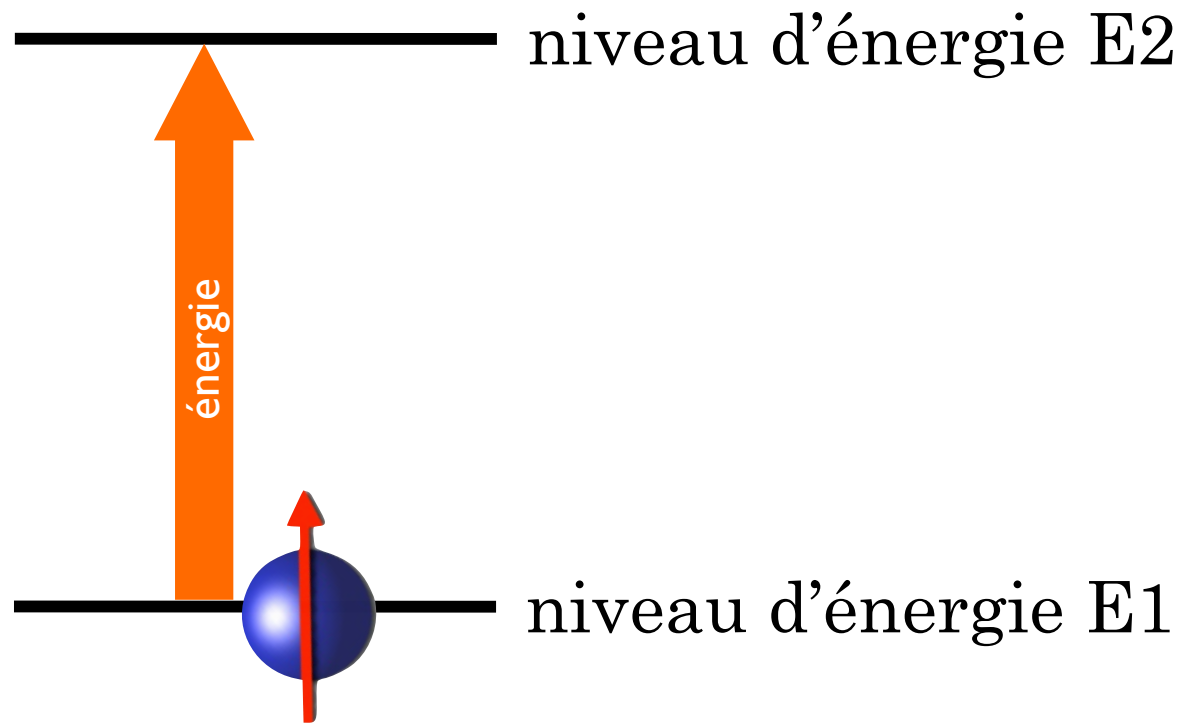
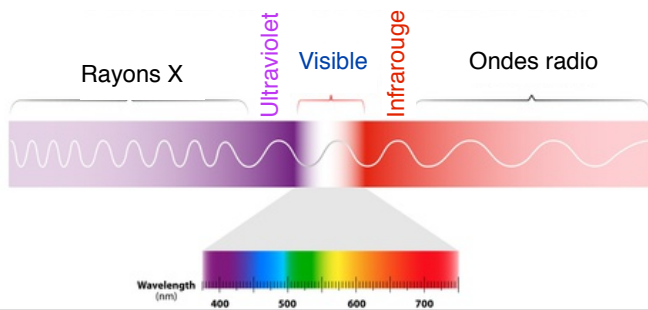
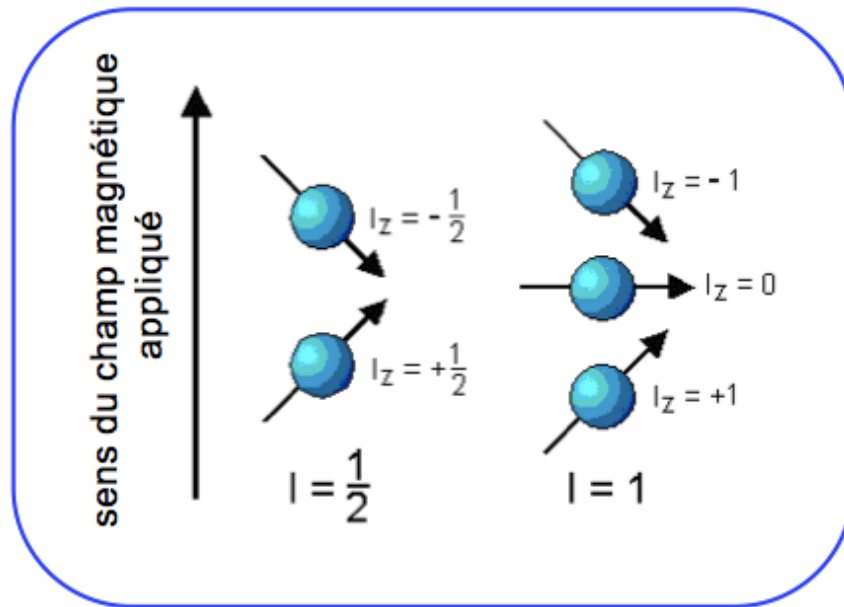


Figure 4 : levée de dégénérescence en présence d'un champ magnétique



SPECTRE ELECTROMAGNÉTIQUE





$I = \frac{1}{2}$: il y a 2 orientations possibles : cas du proton

$I = 1$: il y a 3 orientations possibles

Le proton n'a que deux niveaux d'énergie : placé dans un champ magnétique, il peut soit s'aligner **sur** le champ, ce qui correspond au **niveau d'énergie le plus bas**, soit s'aligner **dans la direction opposée**, ce qui correspond au **niveau d'énergie le plus élevé**.

Ce qui signifie qu'il n'y a que deux orientations possibles pour $\vec{\mu}$: $\vec{\mu}$ sera parallèle ou antiparallèle au champ magnétique \vec{B}_0 . Les deux seules valeurs de I_z sont : $-1/2$ et $+1/2$. Or, à chacune de ces valeurs, correspond une valeur de l'énergie magnétique, notée U_m ; ce qui, dans le cas du proton, conduit aux deux valeurs possibles de l'énergie :

$$U_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 \Rightarrow 2 \text{ niveaux d'énergie : } U_m(+\frac{1}{2}) = -\frac{1}{2}\gamma \cdot \|\vec{B}_0\| \hbar \text{ et } U_m(-\frac{1}{2}) = +\frac{1}{2}\gamma \cdot \|\vec{B}_0\| \hbar$$

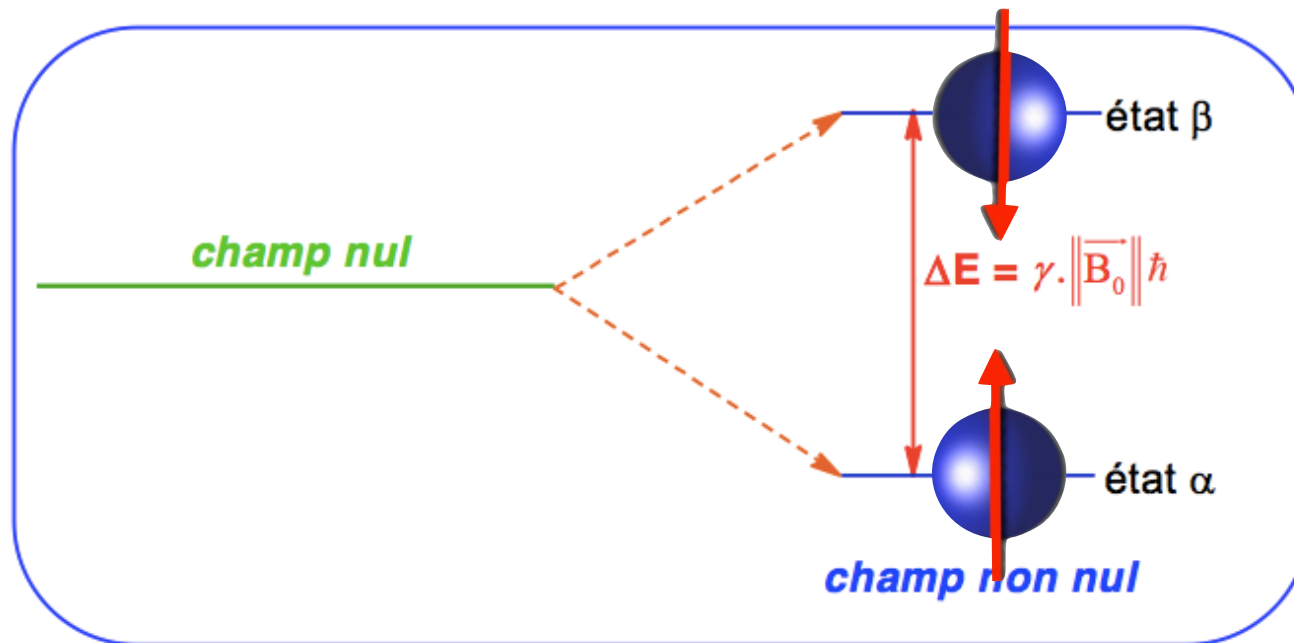


Figure 5 : éclatement et écart entre les deux niveaux d'énergie dans un champ magnétique

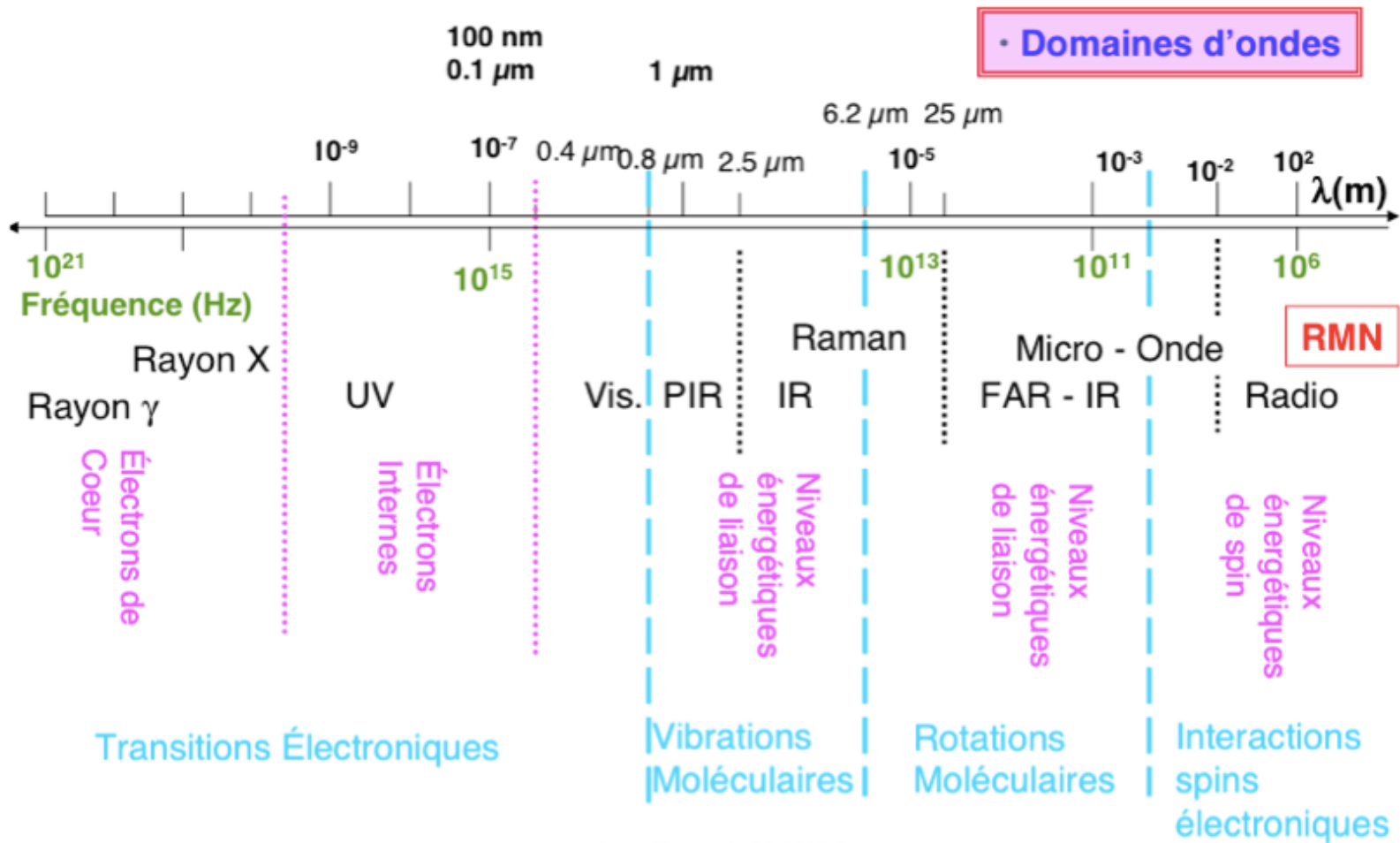
$$h \cdot \nu = \Delta E = \gamma \cdot B_0 \cdot h \qquad \nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

Comme toute spectroscopie, la RMN repose sur des transitions entre les différents niveaux d'énergie. Pour provoquer ces transitions, on utilise un champ magnétique oscillant \vec{B} perpendiculaire à \vec{B}_0 , associée à une onde électromagnétique de fréquence ν . La résonance va correspondre à la transition du spin nucléaire du proton de l'état α vers l'état β . Elle sera observée lorsqu'il y aura absorption d'une radiation de fréquence ν telle que :

$$h \cdot \nu = \Delta E = \gamma \cdot B_0 \cdot \hbar$$

Soit aussi : $\nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$

On voit donc que l'on observera la résonance à des fréquences de plus en plus grande si on applique un champ magnétique de plus en plus fort.



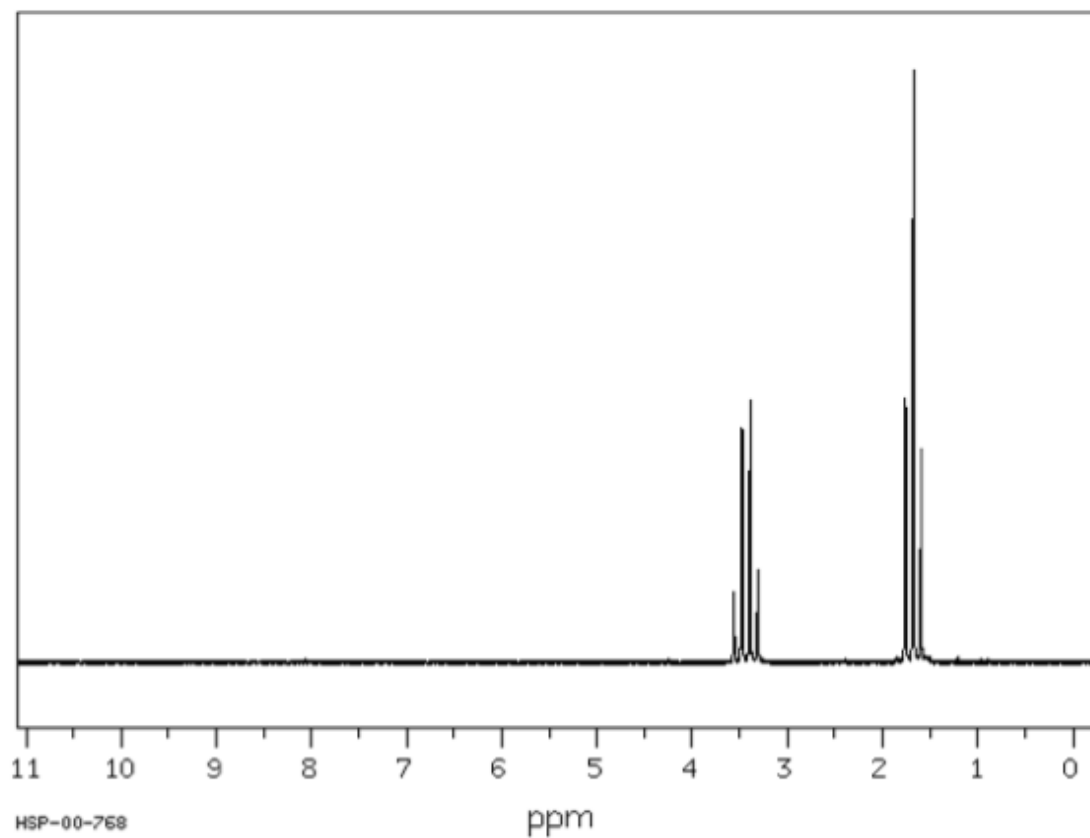
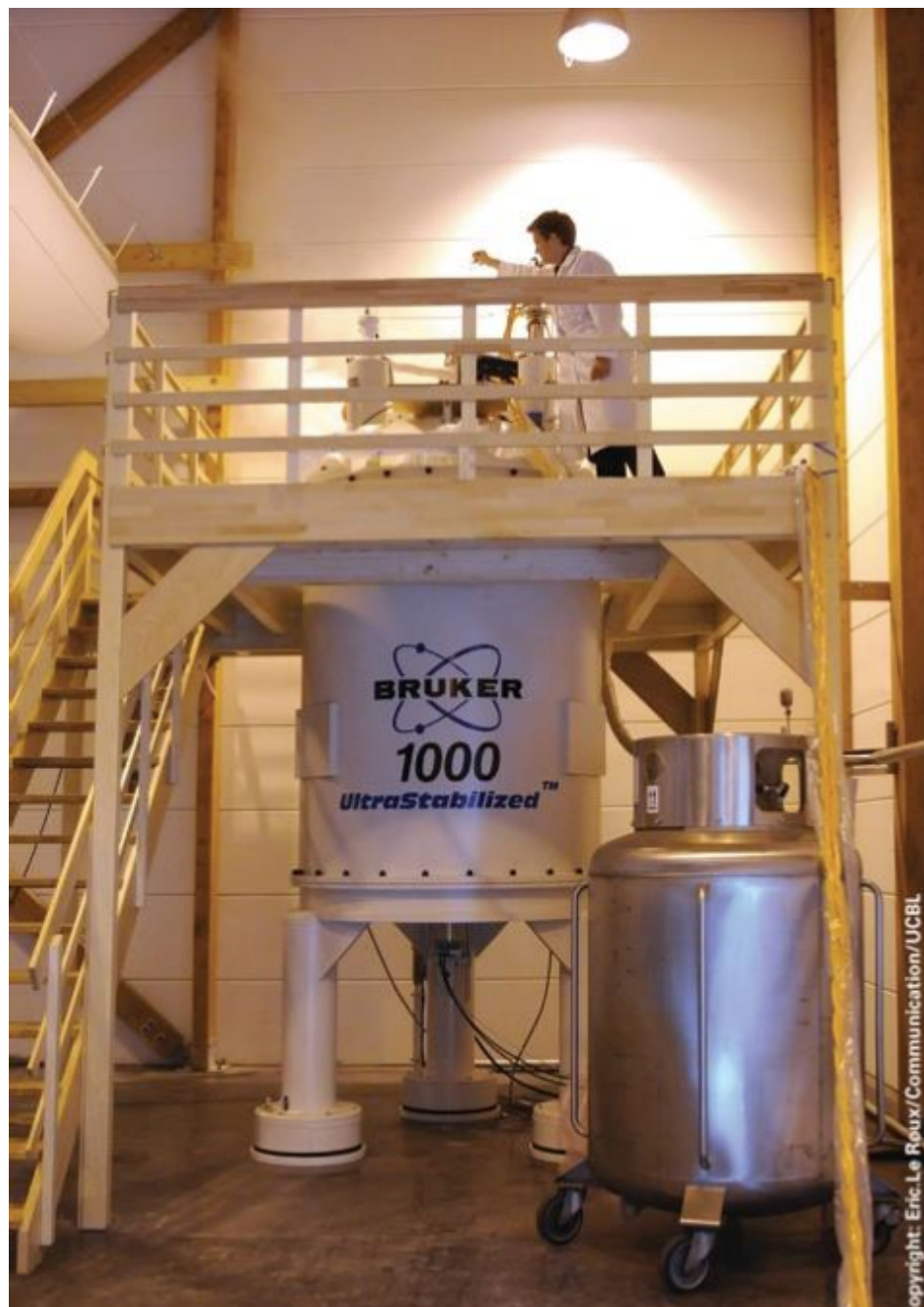


Figure 6 : spectre RMN du bromoéthane CH₃CH₂Br

B_0 / tesla	Fréquence ν / 10^6 Hz = MHz	Energie / J.mol ⁻¹
1,4092	60	0,024
2,1138	90	0,036
7,0460	300	0,120
9,3960	400	0,159
23,49	1000	0,398

Rem : [RMN : Le plus puissant spectromètre de masse au monde inauguré à Lyon](#)





copyright: Eric Le Roux/Communication/UCBL

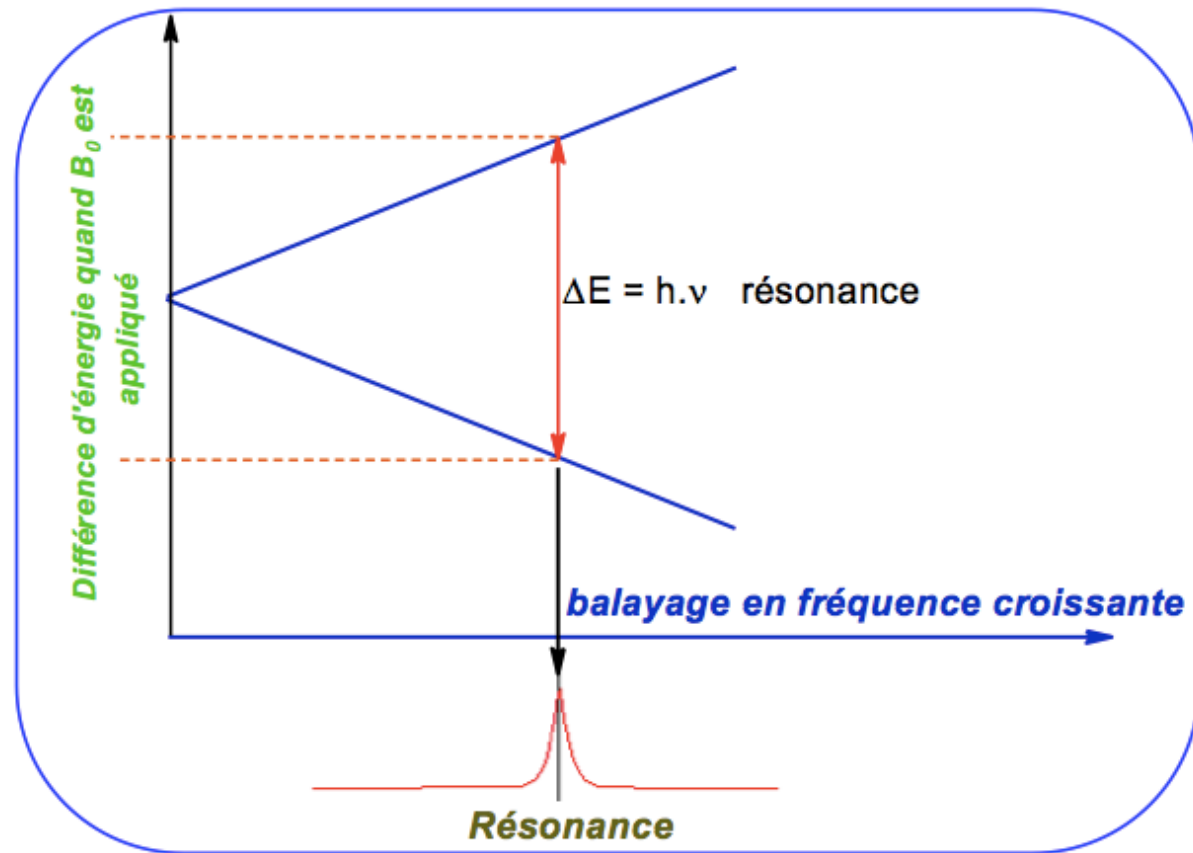
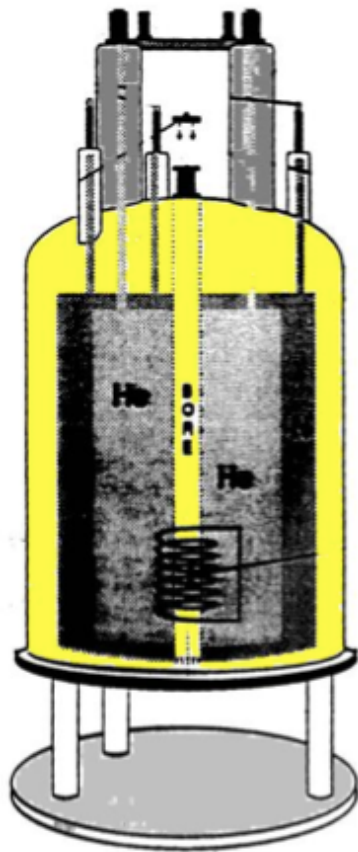


Figure 7 : il y a résonance lorsque l'énergie d'un photon est exactement égale à la différence d'énergie des deux niveaux



Une étudiante de PC prépare l'acquisition de son spectre au CCA de La Rochelle

$$h \cdot \nu = \Delta E = \gamma \cdot B_0 \cdot h$$

$$\nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

Fort heureusement, pour chaque proton, la résonance sera observée à des fréquences différentes parce que le comportement du proton dans un champ magnétique dépend de son environnement électronique :

Un proton dans une molécule est, de manière infime, blindé par son nuage électronique, dont la densité varie avec son environnement. Et environnement électronique veut dire environnement chimique, d'où l'extrême puissance de la RMN en analyse qualitative, mais aussi pour des études stéréochimiques (configuration et conformation) puisqu'un proton pourra nous donner des renseignements sur « ses voisins ».

Ainsi, pour chaque proton d'une molécule (noyau des atomes d'hydrogène de celle-ci), tout se passe comme s'il était soumis au champ non pas , mais au champ magnétique un peu plus faible $(1-\sigma)$.

σ est appelée **constante d'écran ou constante de blindage**

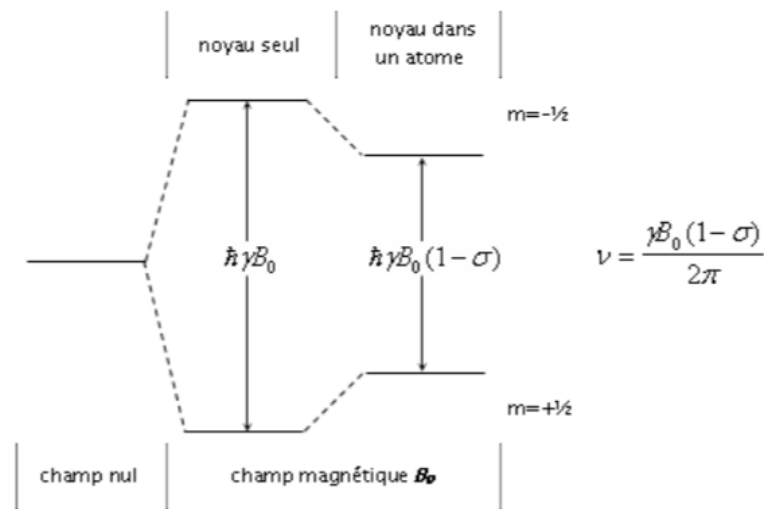
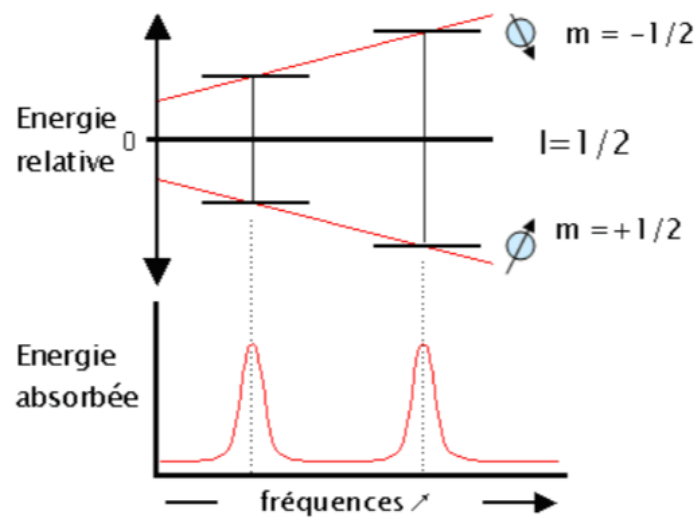
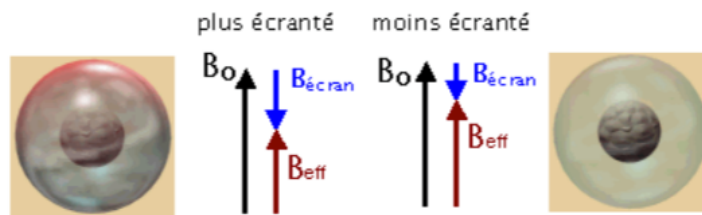
la résonance a donc lieu désormais lorsque :

$$\nu = \gamma \cdot \frac{\|\vec{B}_0\|}{2\pi} \cdot (1 - \sigma)$$

la résonance a lieu désormais :

$$\nu = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

noyau isolé

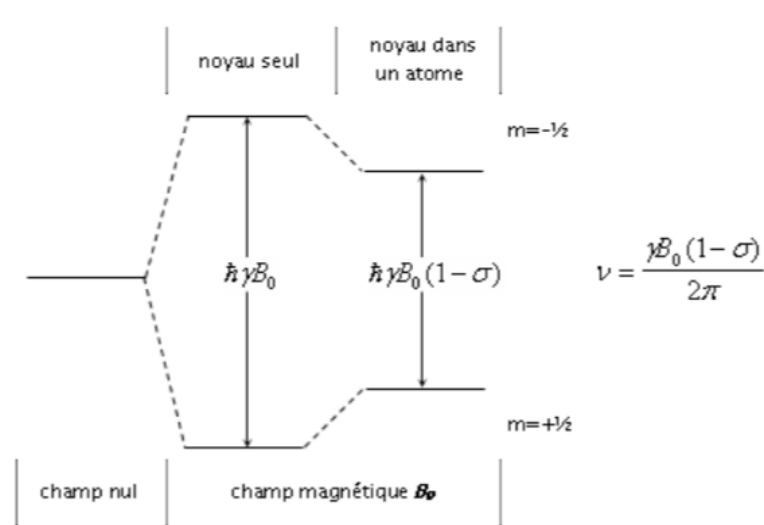
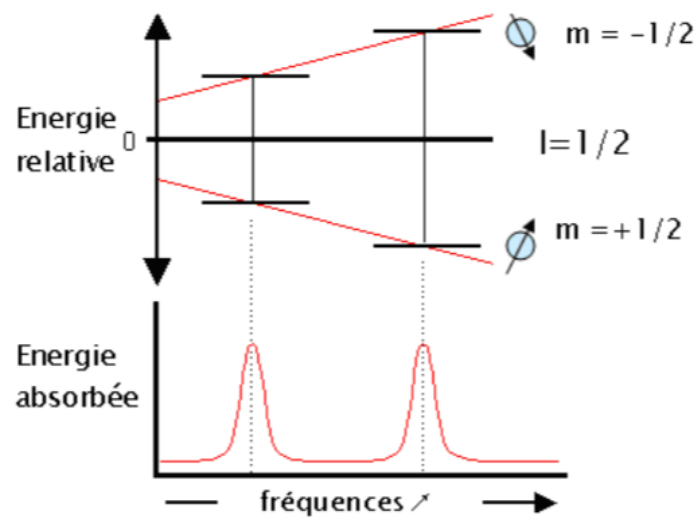
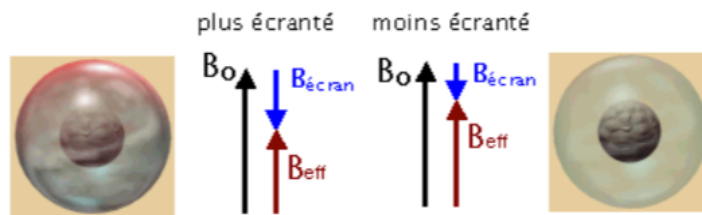


Niveaux d'énergie d'un noyau de spin 1/2. Modulation de la fréquence par la variation de la constante de blindage σ

la résonance a lieu désormais :

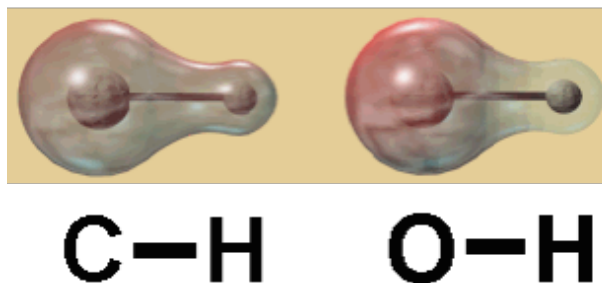
noyau pas isolé

$$\nu = \gamma \cdot \frac{\|\vec{B}_0\|}{2\pi} \cdot (1-\sigma)$$



Niveaux d'énergie d'un noyau de spin 1/2. Modulation de la fréquence par la variation de la constante de blindage σ

O, plus électronégatif que C, attire à lui les électrons de la liaison : **la densité électronique autour du proton est moins forte** quand celui-ci est lié à O : il y a un **déblindage**, et un signal qui sera situé plus à gauche sur le spectre.



On retiendra que :

Les changements de la **répartition des électrons** autour d'un proton affectent :

Le champ magnétique local que subit le noyau

La fréquence à laquelle le noyau résonne

La chimie de la molécule au niveau de cet atome

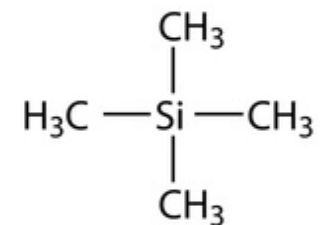
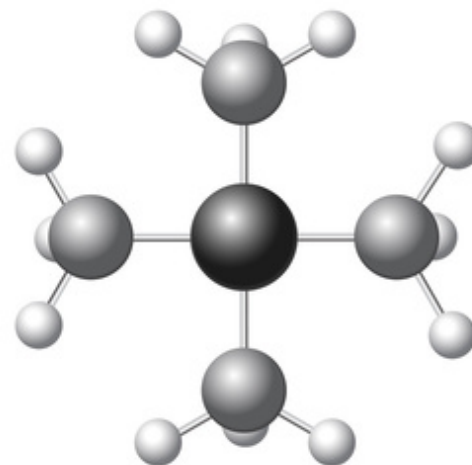
Cette variation de fréquence est appelée **déplacement chimique** et est notée δ

Déplacement chimique : modification de la fréquence de résonance d'un spin nucléaire causée par son environnement électronique. Le déplacement chimique est dû au champ magnétique induit localement par les courants électroniques produits en réponse à la présence d'un champ magnétique externe.

$$\nu = \gamma \cdot \frac{\|\vec{B}_0\|}{2\pi} \cdot (1 - \sigma)$$

$$\nu_{\text{TMS}} = \gamma \cdot \frac{\|\vec{B}_0\|}{2\pi} \cdot (1 - \sigma_{\text{TMS}})$$

Tetramethylsilane (TMS)



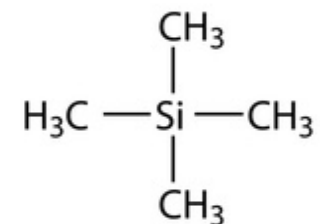
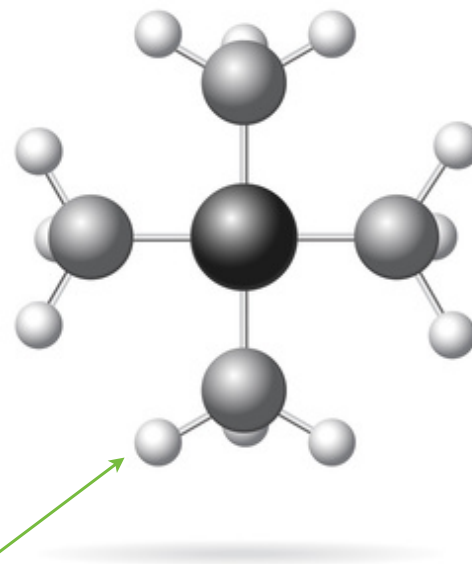
électronégativité
de Pauling :

Si : 1,90

C : 2,55

les 12 protons
sont très blindés

Tetramethylsilane (TMS)



$$\nu = \gamma \cdot \frac{\|\vec{B}_0\|}{2\pi} \cdot (1 - \sigma)$$

$$\nu_{\text{TMS}} = \gamma \cdot \frac{\|\vec{B}_0\|}{2\pi} \cdot (1 - \sigma_{\text{TMS}})$$

$$\Delta\nu = \nu - \nu_{\text{TMS}} = \gamma \cdot \frac{\|\vec{B}_0\|}{2\pi} \cdot (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma)$$

dépend de B0 donc
de l'appareil utilisé

$$\nu = \gamma \cdot \frac{\|\vec{B}_0\|}{2\pi} \cdot (1 - \sigma)$$

$$\Delta\nu = \nu - \nu_{\text{TMS}} = \gamma \cdot \frac{\|\vec{B}_0\|}{2\pi} \cdot (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma)$$

$$\nu_{\text{TMS}} = \gamma \cdot \frac{\|\vec{B}_0\|}{2\pi} \cdot (1 - \sigma_{\text{TMS}})$$

$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \cdot 10^6$$

ne dépend plus de
B0 donc de
l'appareil utilisé

$\Delta\nu$ est de l'ordre de quelques Hz tandis que ν_0 est de l'ordre de 10^6 Hz

δ est indépendant de la valeur du champ appliqué

δ s'exprime en partie par million (ppm)

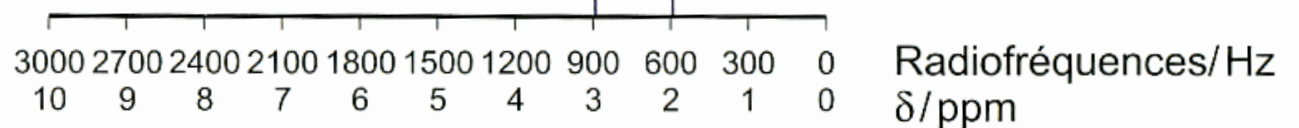
$$\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \cdot 10^6$$

$$\Delta\nu = \frac{\delta \cdot \nu_0}{10^6}$$

$$\Delta\nu = \frac{1 \cdot 300 \cdot 10^6}{10^6} = 300 \text{ Hz}$$

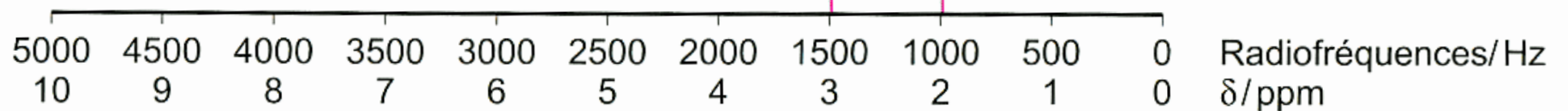
Échelle des radiofréquences RMN
d'un spectromètre à 300 MHz

Les signaux à 2 et 3 ppm
sont séparés par 300 Hz



Échelle des radiofréquences RMN
d'un spectromètre à 500 MHz

Les signaux à 2 et 3 ppm
sont séparés par 500 Hz



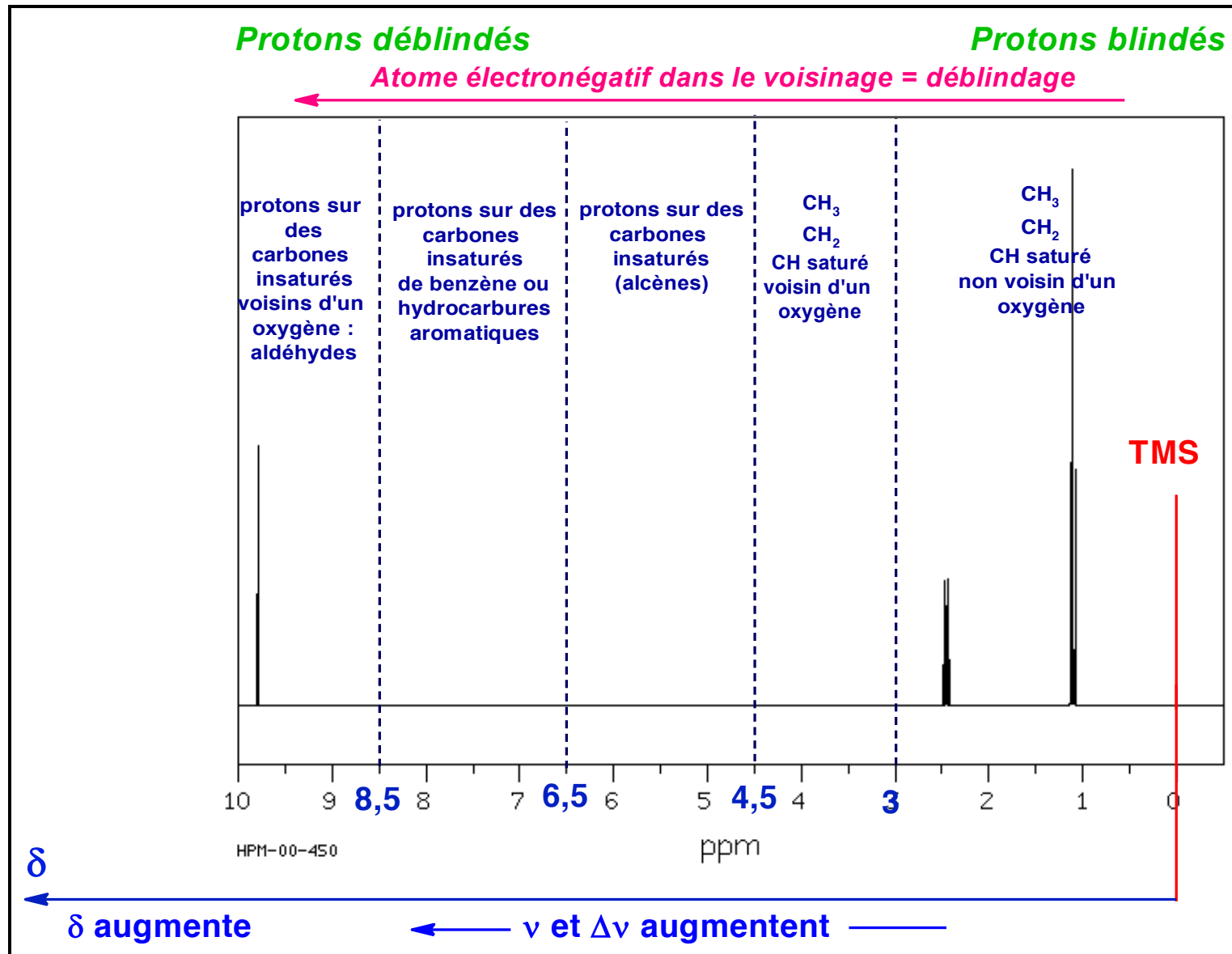


Figure 9 : zone du signal de différents protons

En résumé, autour du proton :

à corriger

densité électronique faible
zone vers les bas champs

densité électronique forte
zone vers les hauts champs





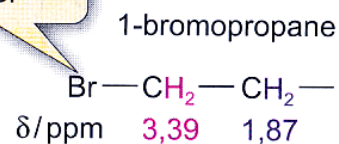
Lorsque l'électronégativité de l'atome d'halogène décroît, la densité électronique autour des hydrogènes augmente et le déplacement chimique diminue.



X	Valeur approximative de δ /ppm des hydrogènes
F	4,5
Cl	3,5
Br	3,4
I	3,2

Décroissance de l'électronégativité et diminution du déplacement chimique des atomes d'hydrogène CH_2 adjutants

Br est plus électronégatif que C. Les électrons des liaisons C-C et C-H sont attirés par Br

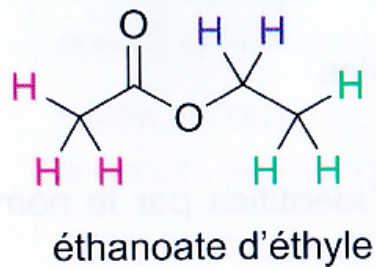


Les trois atomes d'hydrogène les plus éloignés de l'atome de Br ont le plus faible déplacement chimique

← Déplacement chimique croissant

Intensité du signal de résonance (en général, n'est pas donnée sur le spectre)

Intensité



Le signal de résonance dû aux trois noyaux ^1H du groupe CH_3 de l'éthanoate d'éthyle, δ 2,04 ppm

CH_3

Les noyaux ^1H du groupe CH_3 sont les plus blindés, δ 1,26 ppm

CH_3

Signal de référence du TMS (Me_4Si)

Les noyaux ^1H du groupe CH_2 sont les moins blindés, δ 4,12 ppm

CH_2

Position du signal par rapport au TMS. Le déplacement chimique est proportionnel à l'énergie de la radiation radiofréquence

11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

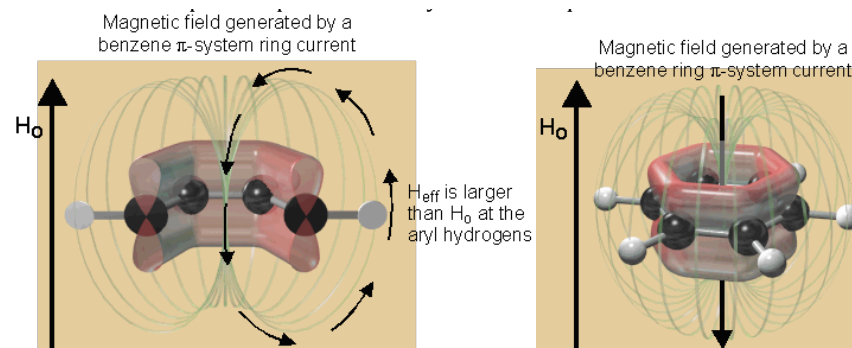
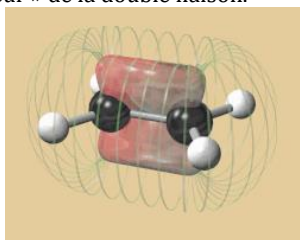
Déplacement chimique, δ /ppm

Radiation radiofréquence d'énergie élevée

L'énergie de la radiation radiofréquence augmente de droite à gauche

Radiation radiofréquence de basse énergie

Un alcène simple a une densité électronique faible dans le plan de la molécule parce que l'orbitale π a un noeud dans ce plan, donc les protons ne sont pas blindés par les électrons π . Il y a alors une zone de déblindage « vers l'extérieur », là ont sont les protons, et une zone de blindage « vers l'intérieur » de la double liaison.



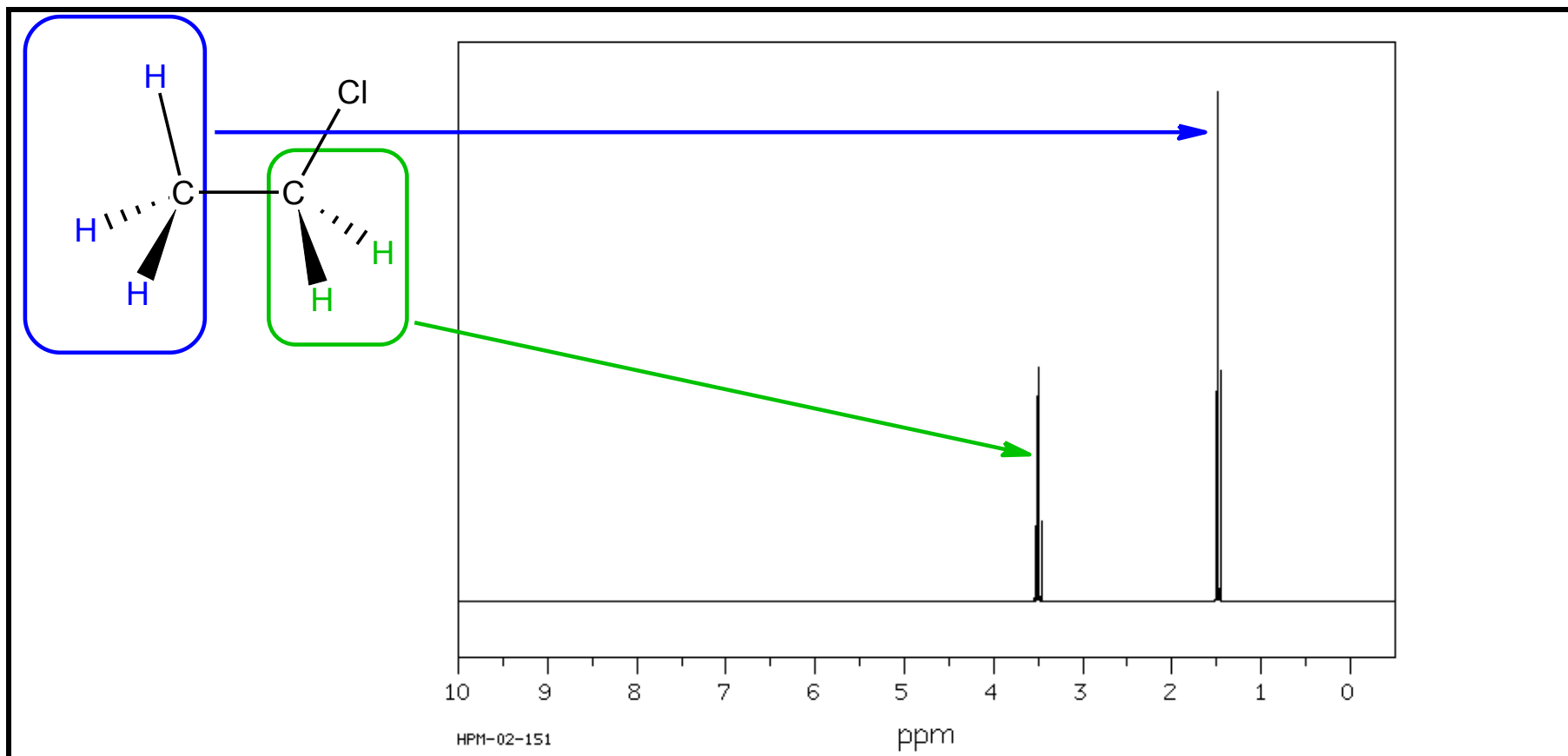
Il en résulte un fort déblindage des protons aromatiques. On observe expérimentalement que des protons d'une molécule cyclique aromatique, protons situés juste au dessus du cycle, subissent eux un fort blindage.

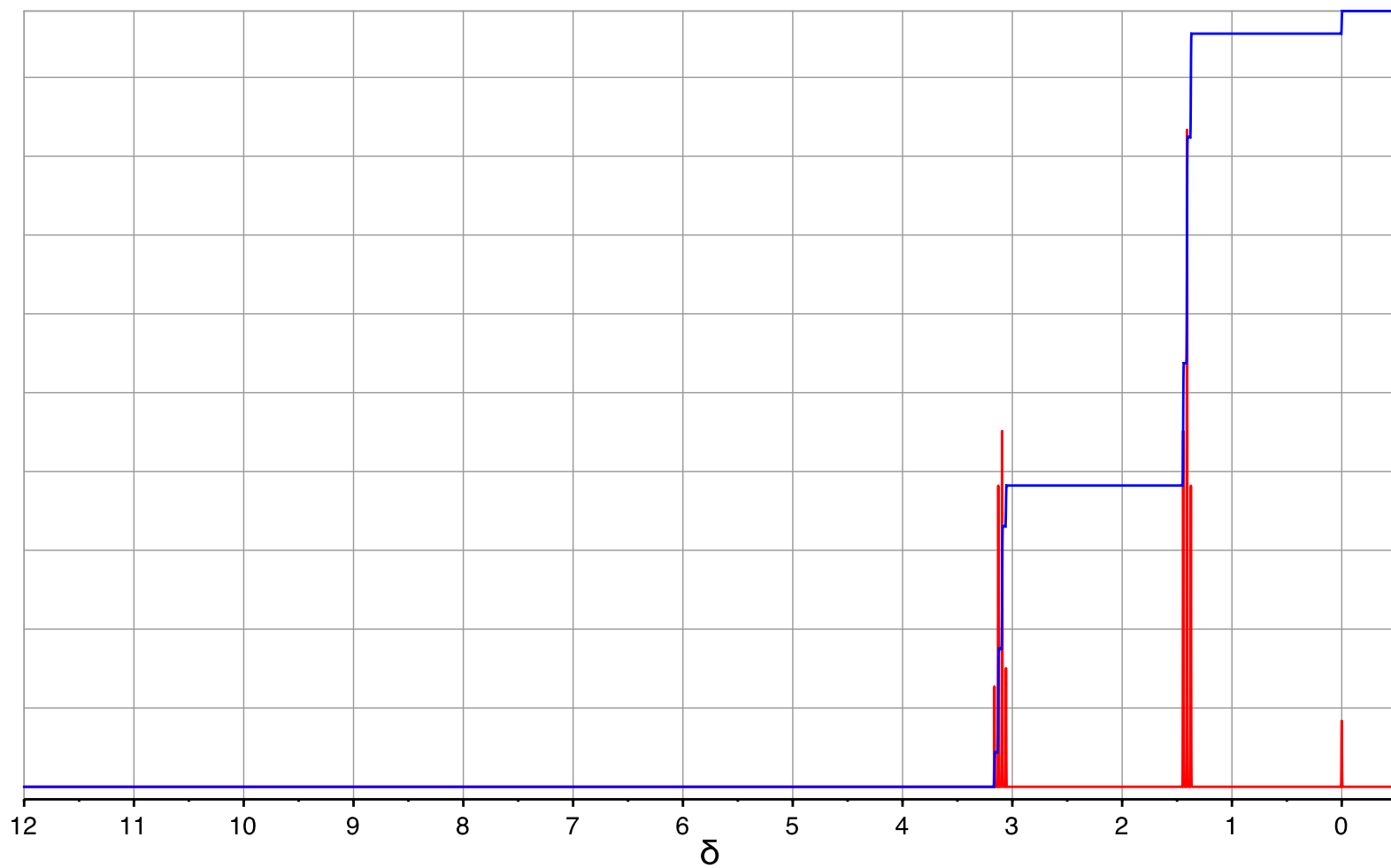
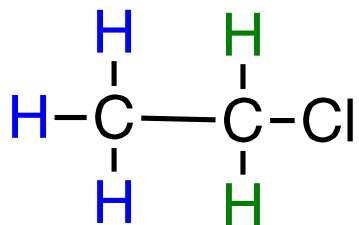
➤ Deux protons sont **chimiquement équivalents** lorsqu'ils présentent exactement le même déplacement chimique.

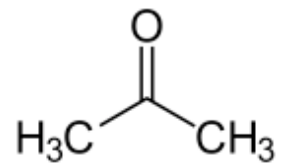
♣ S'ils sont portés par le même atome de carbone, alors ils sont chimiquement équivalents si leurs positions relatives par rapport à l'environnement chimique sont identiques.

♣ S'ils sont portés par deux carbones différents, ils sont équivalents si et seulement si il y a symétrie.

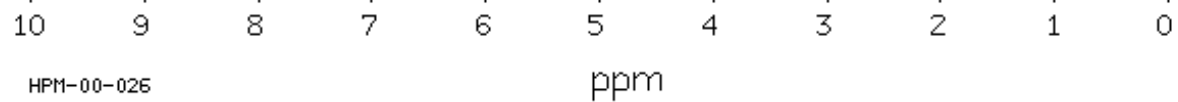
➤ Deux protons sont **magnétiquement** équivalents si et seulement s'ils sont portés par le même atome de carbone, s'ils ont le même déplacement chimique et présentent des interactions identiques avec les protons du carbone adjacent.





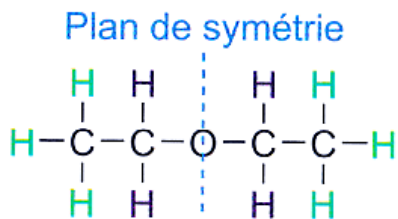


6 protons chimiquement équivalents



HPM-00-026

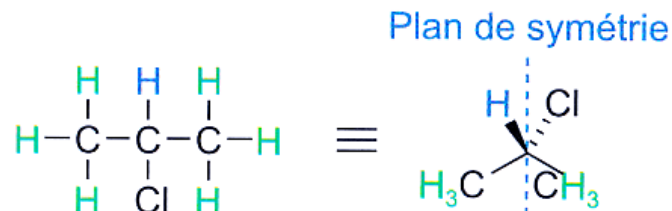
Figure 10 : spectre RMN de la propanone



éthoxyéthane : 2 signaux

Les 6 atomes H des deux groupes CH_3 sont équivalents.

Les 4 atomes H des deux groupes CH_2 sont équivalents.

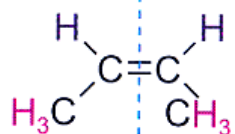


2-chloropropane : 2 signaux

Les 6 atomes H des deux groupes CH_3 sont équivalents.

L'atome H est dans un environnement différent (il est lié à un carbone portant un atome Cl)

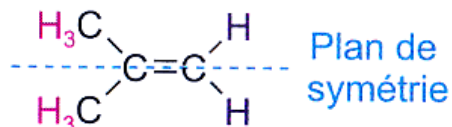
Plan de symétrie



(Z)-but-ène : 2 signaux

Les deux groupes CH_3 sont équivalents.

Les deux atomes H sont équivalents

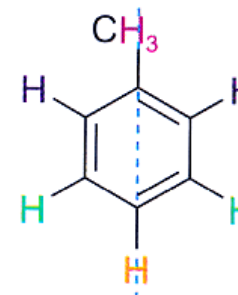


2-méthylprop-1-ène : 2 signaux

Les deux groupes CH_3 sont équivalents.

Les deux atomes H sont équivalents

Plan de symétrie



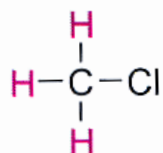
Les deux atomes H sont à la même distance du CH_3

methylbenzène : 4 signaux

Les deux atomes H sont équivalents.
Les deux atomes H sont équivalents.

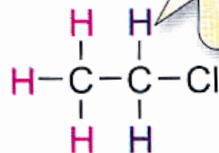
Il y a deux signaux supplémentaires de CH_3 et H

Figure 13.12 Des atomes d'hydrogène ayant des positions identiques par rapport à un plan de symétrie sont chimiquement équivalents.



chlorométhane : 1 signal

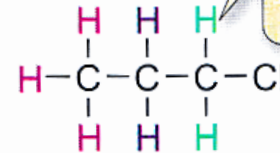
Les 3 atomes H sont liés au même atome de carbone



chloroéthane : 2 signaux

CH₂ est dans un environnement différent de CH₃

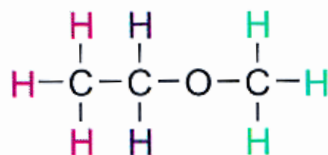
Les atomes H sont plus près du Cl que les atomes H



1-chloropropane : 3 signaux

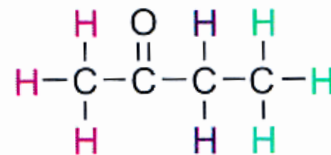
CH₃, CH₂, et CH₂ sont dans des environnements différents

Les atomes H sont plus près du Cl que les atomes H; les atomes H sont plus près du Cl que les atomes H



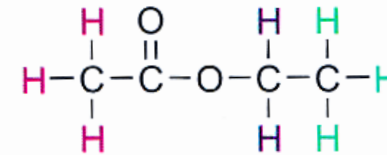
méthoxyéthane : 3 signaux

CH₃ et CH₂ sont tous les deux plus près de O que CH₃; les atomes H sont aussi près du groupe CH₃ de telle sorte qu'ils sont dans un environnement différent de celui des atomes H



butan-2-one : 3 signaux

CH₃, CH₂, et CH₃ sont dans des environnements différents



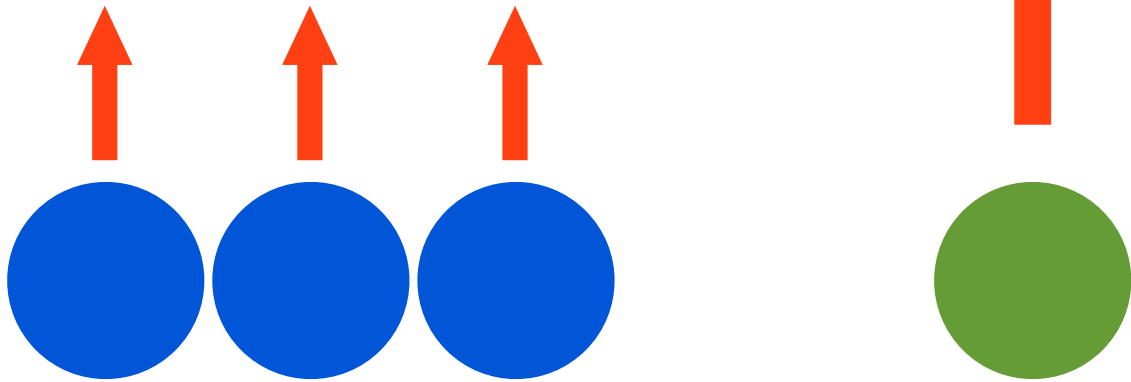
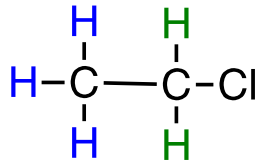
éthanoate d'éthyle : 3 signaux

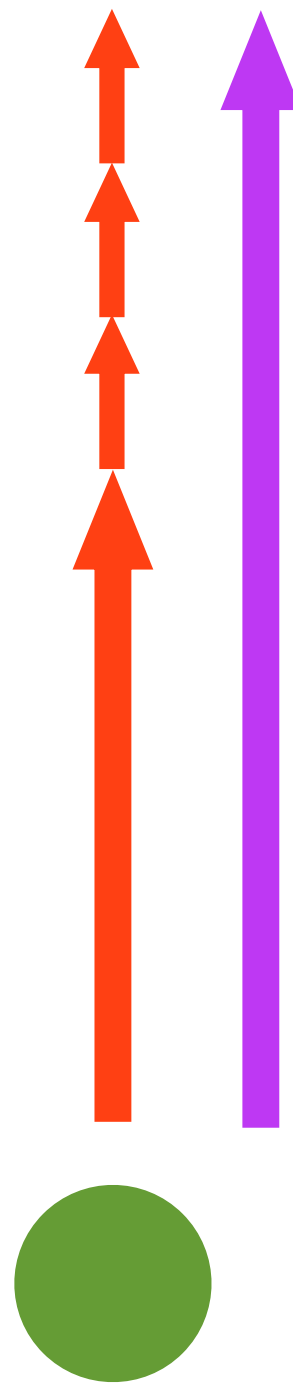
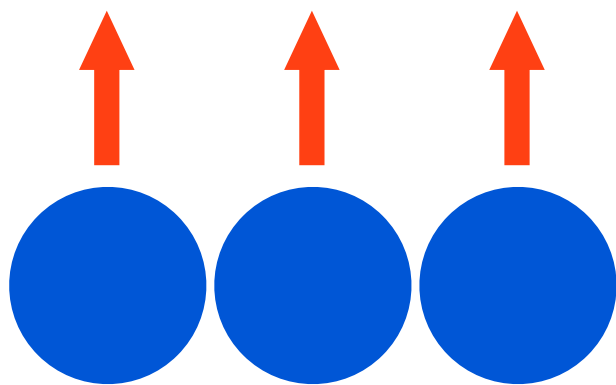
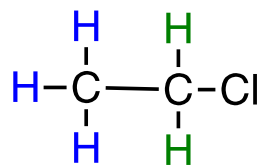
CH₃, CH₂, et CH₃ sont dans des environnements différents

Hydrogènes chimiquement équivalents dans diverses molécules organiques.

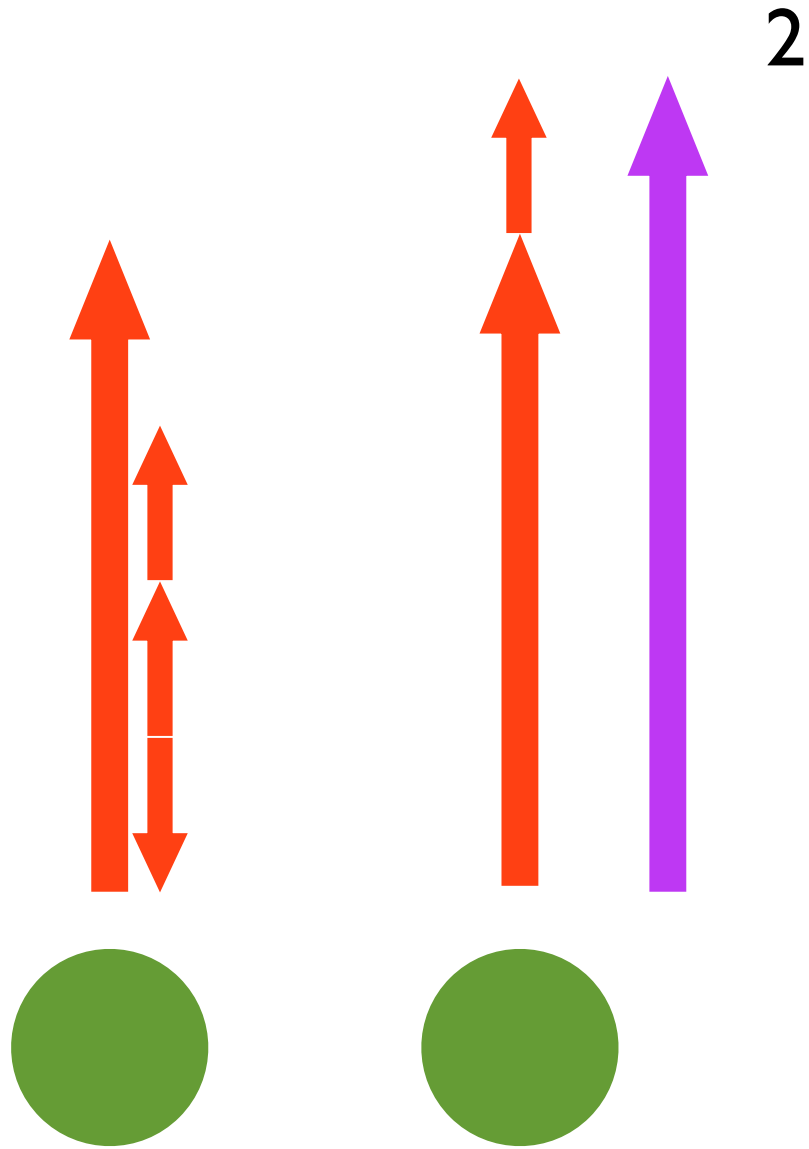
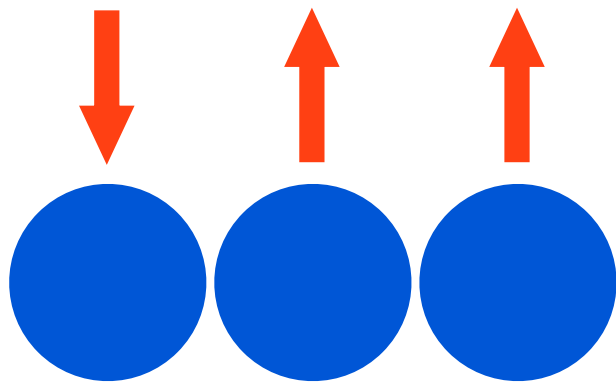
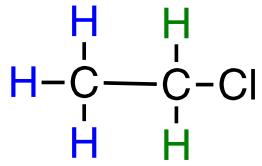
V Couplage spin-spin, multiplets

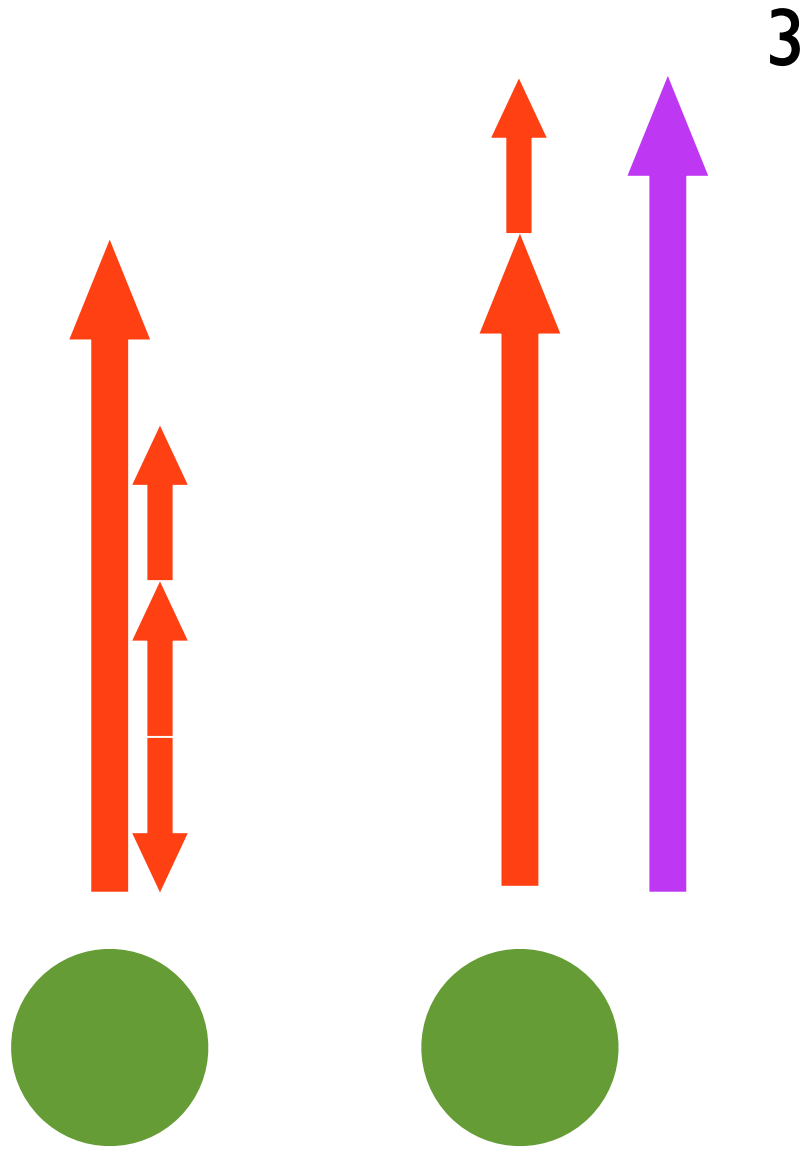
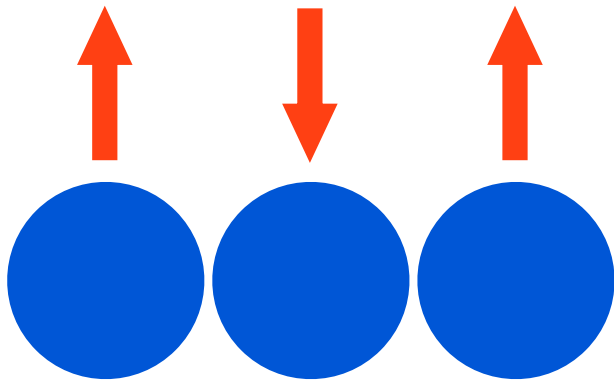
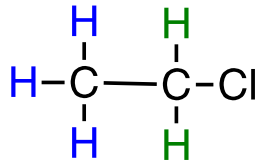
Sur le spectre de RMN, il y a un éclatement des signaux résultant de l'interaction entre protons voisins. Les signaux sont alors formés d'un ensemble de pics qu'on appelle *multiplet*. Cette interaction entraîne un **couplage spin-spin**.

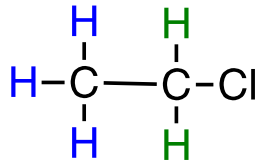




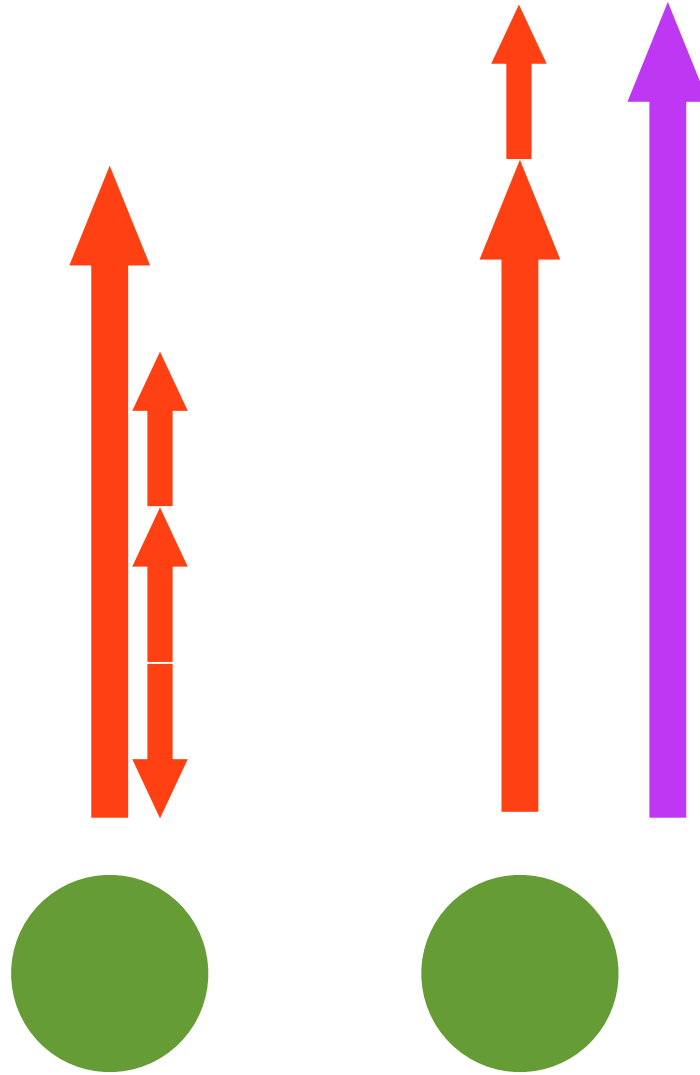
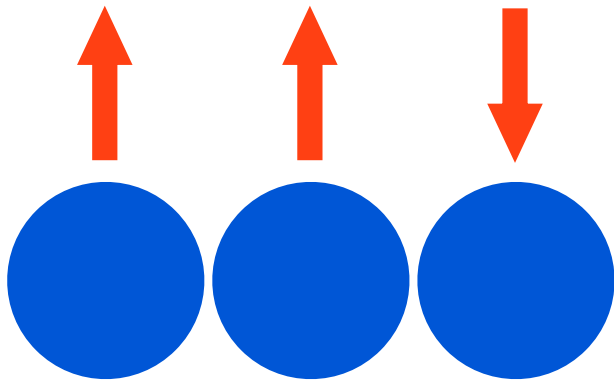
|

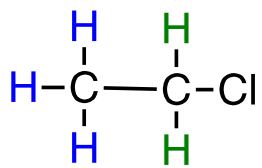




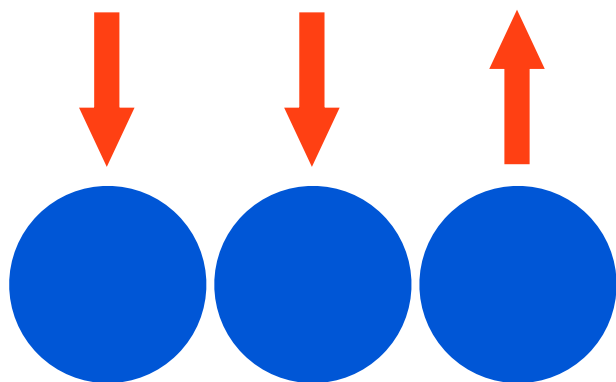


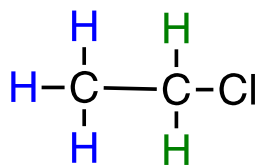
4



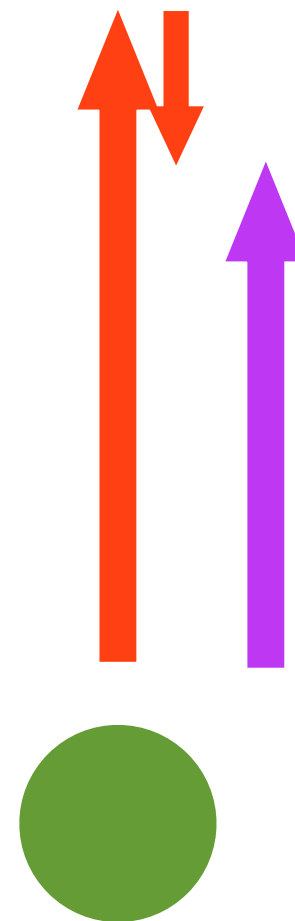
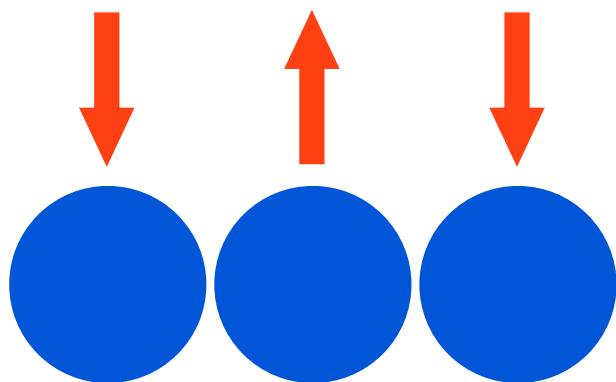


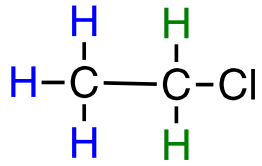
5



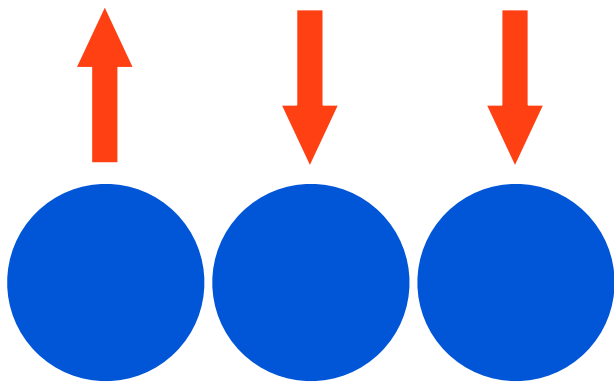


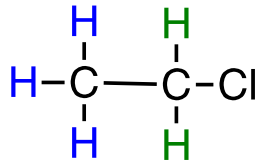
6



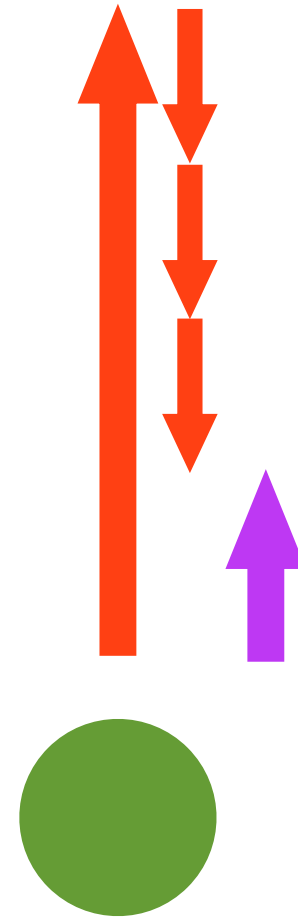
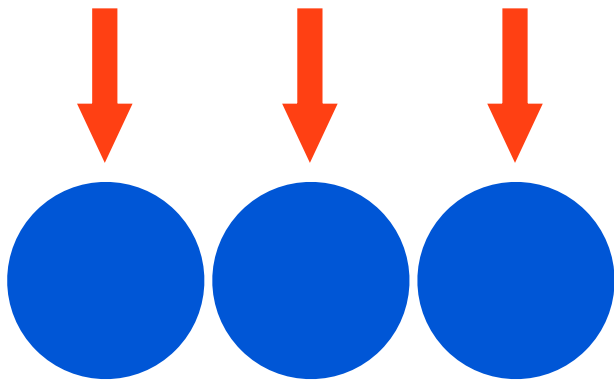


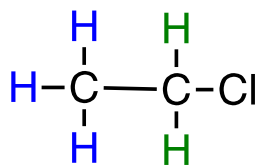
7



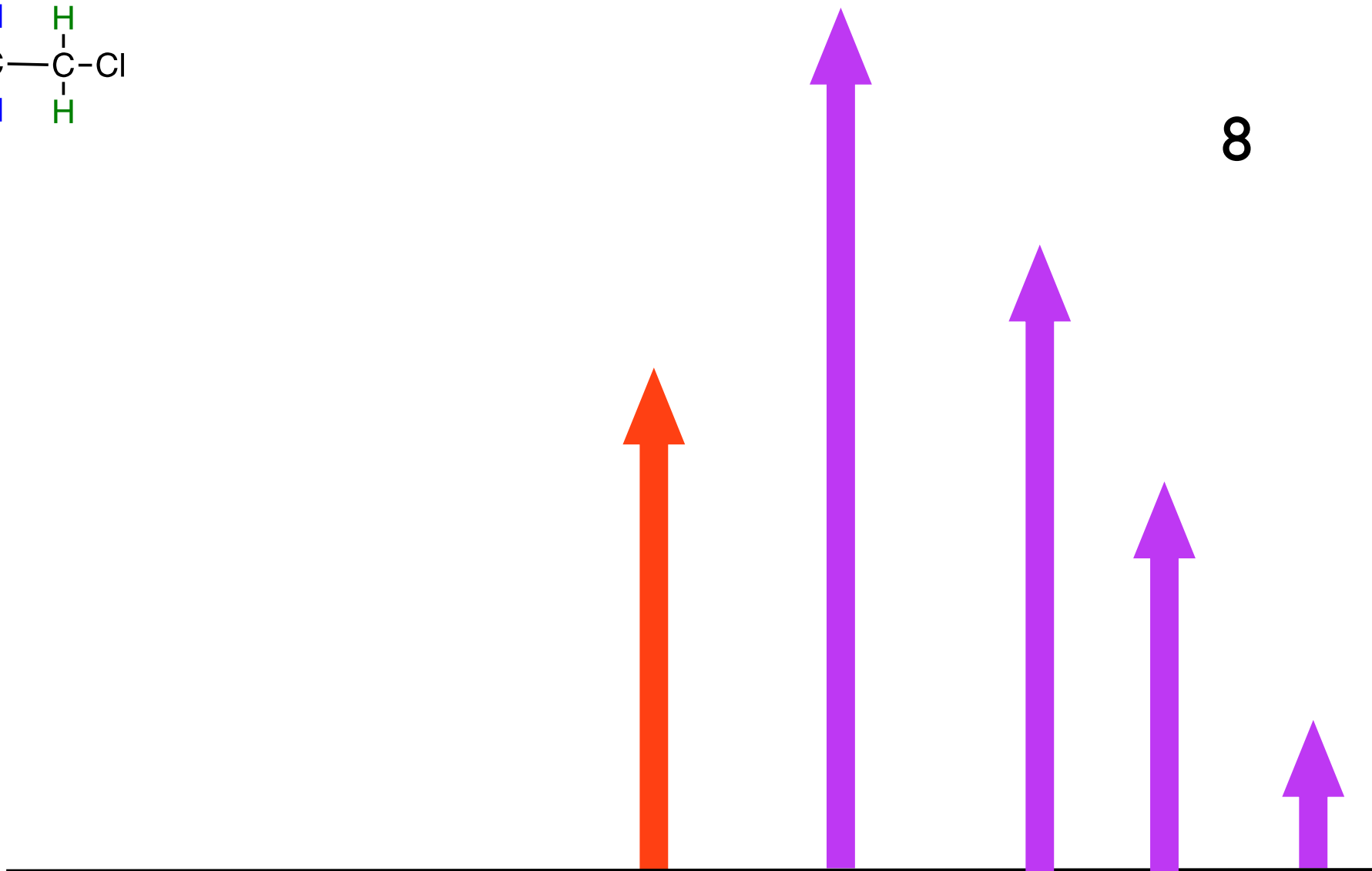


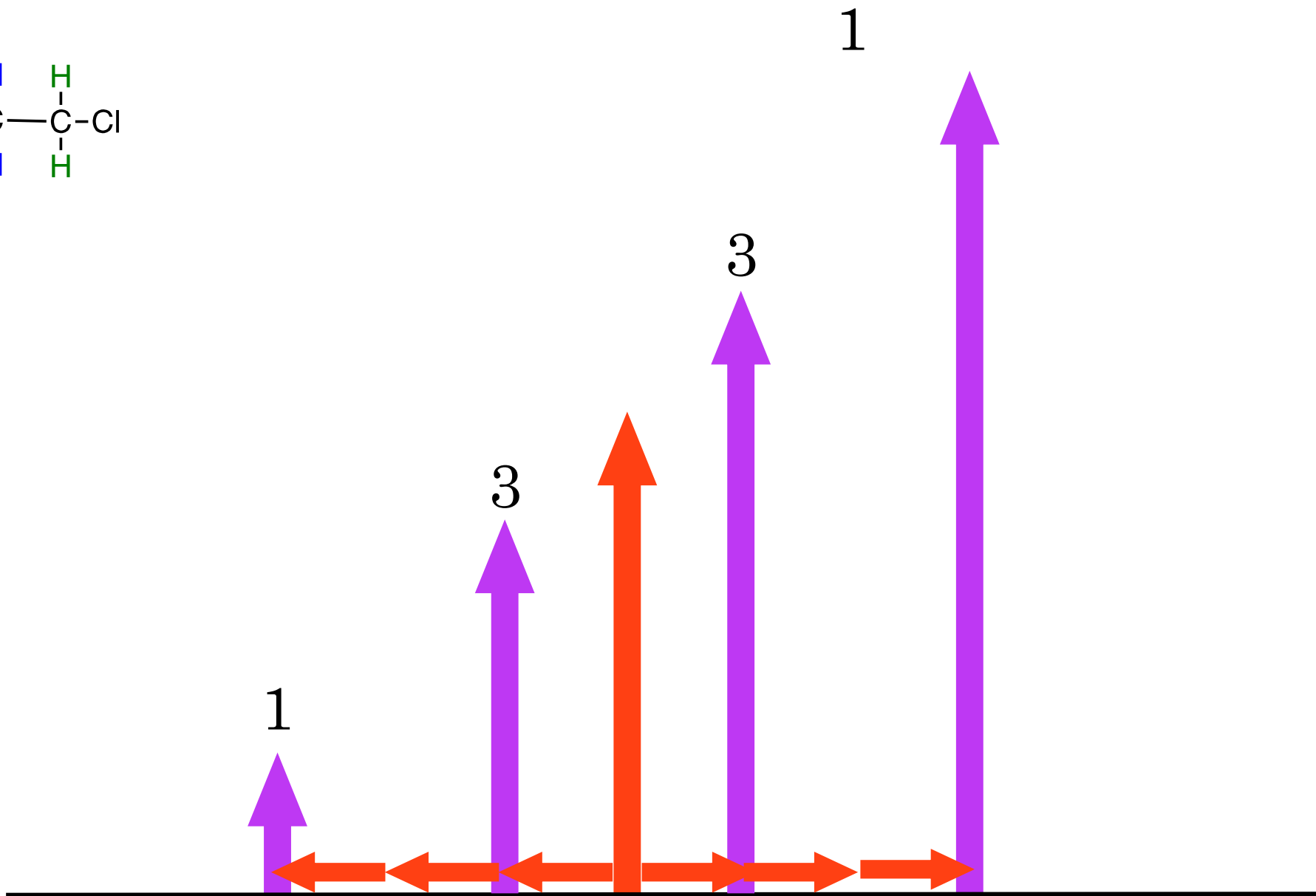
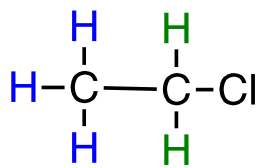
8

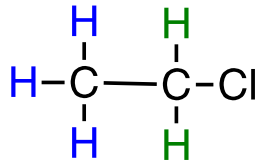




8





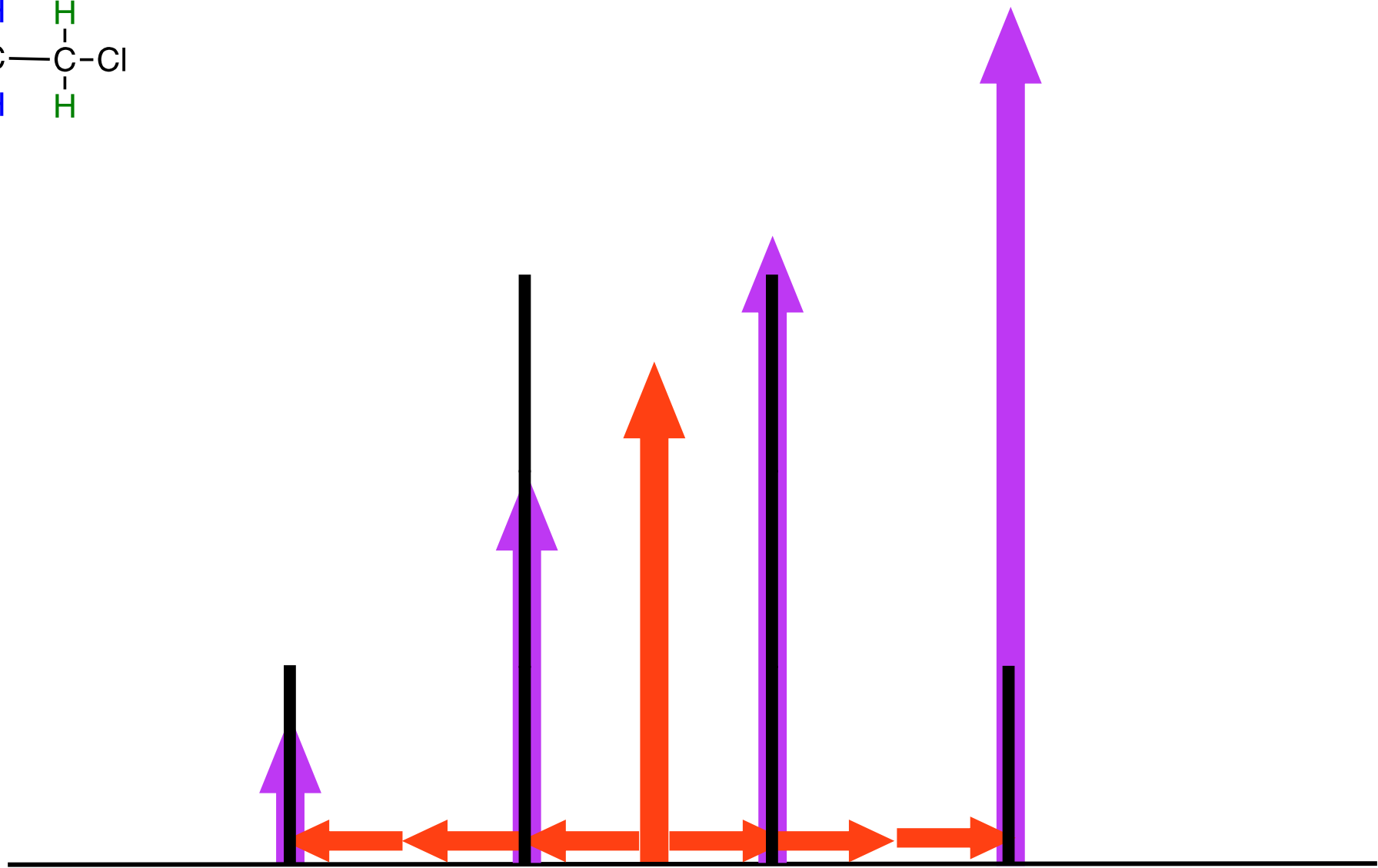


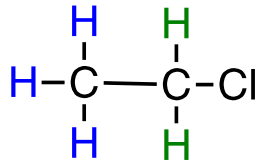
1

3

3

1



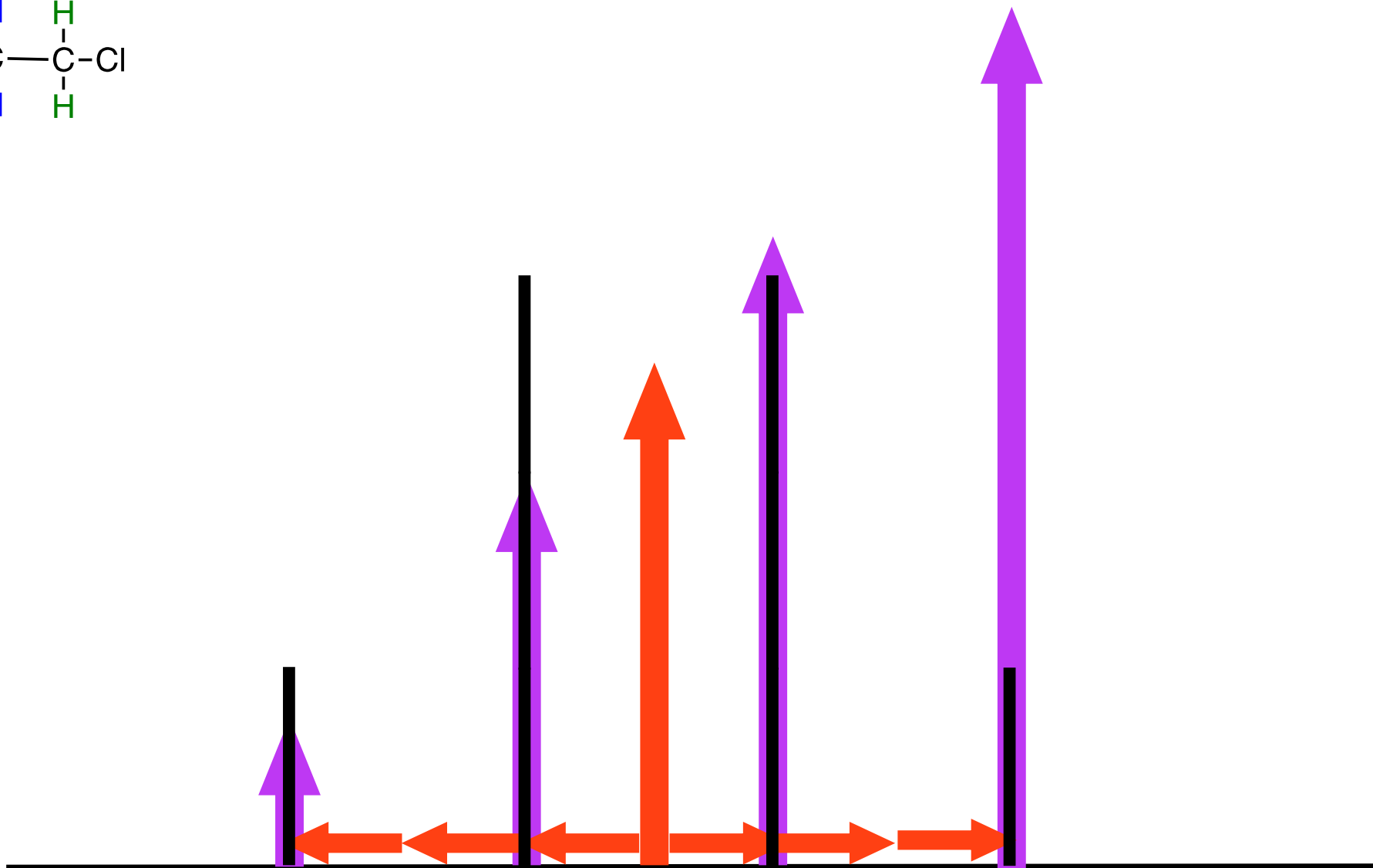


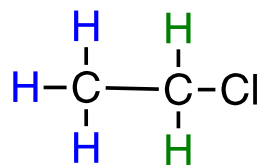
1

3

3

1





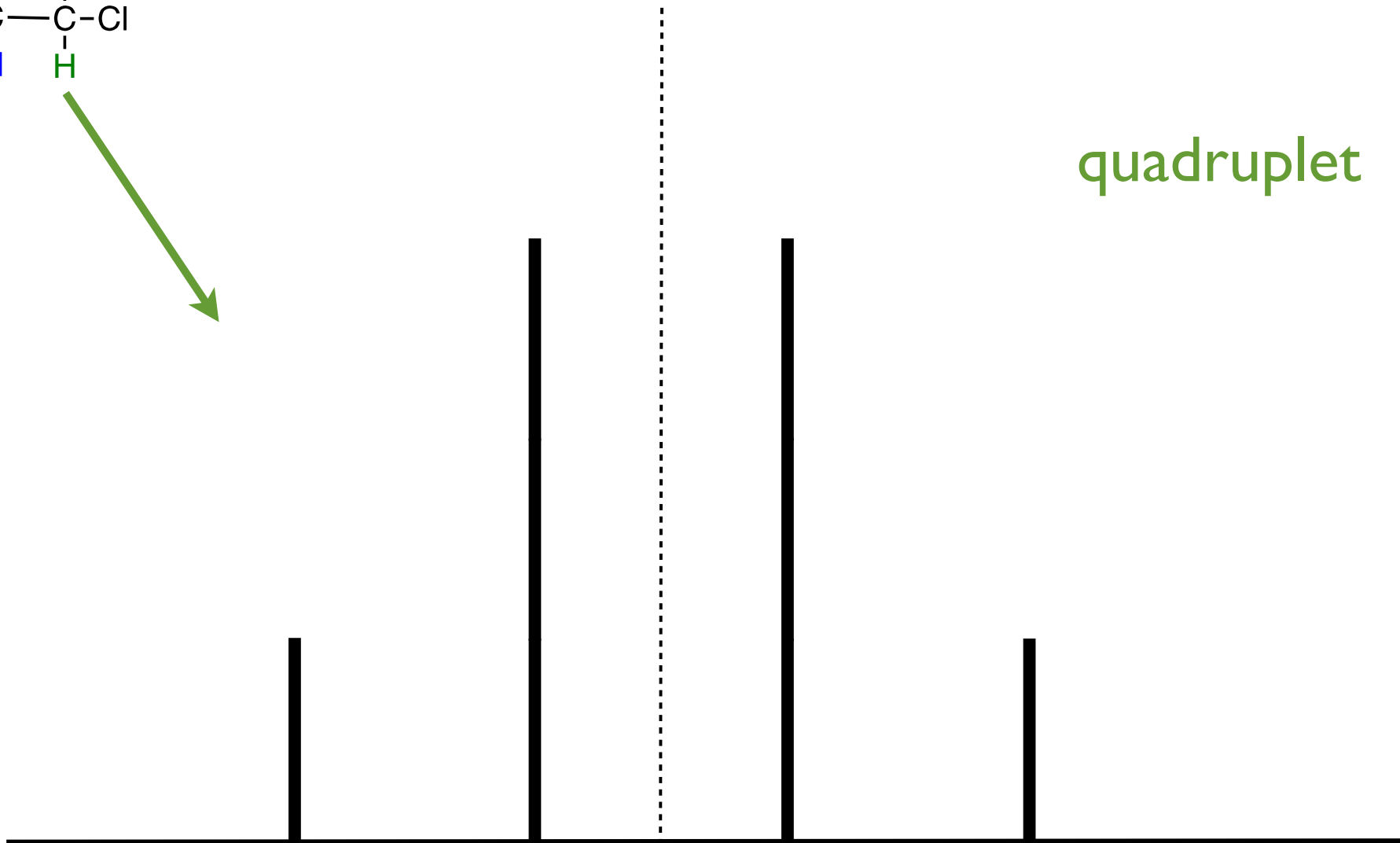
1

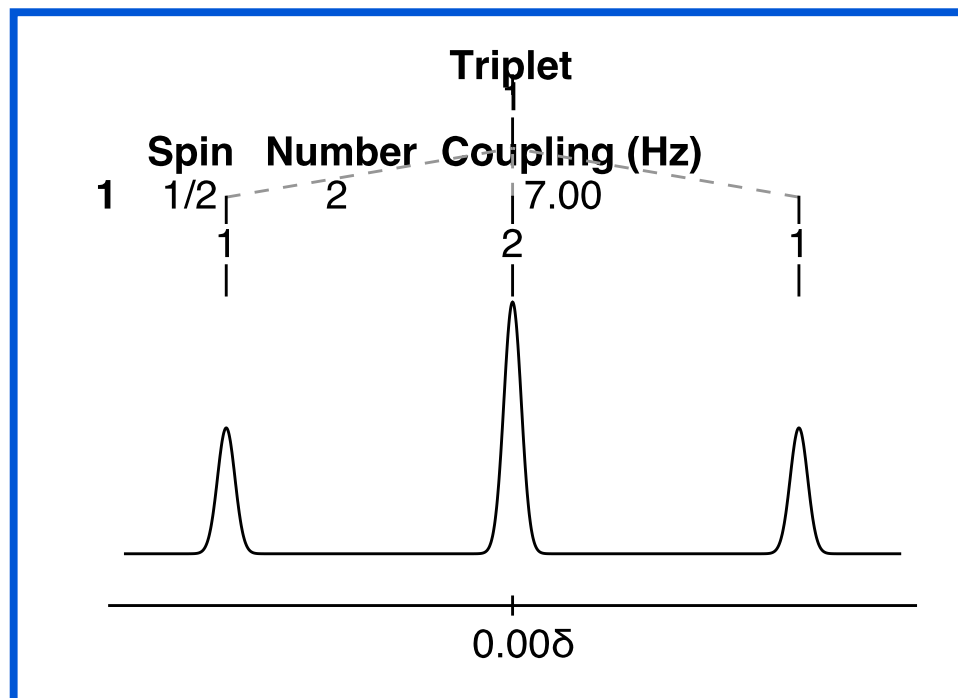
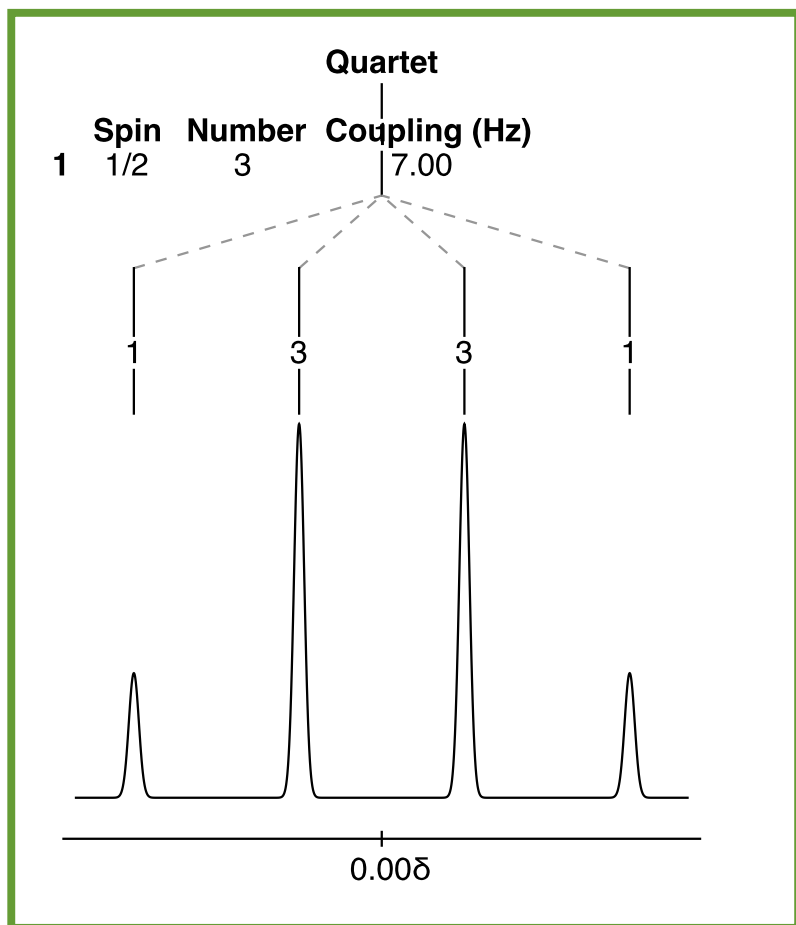
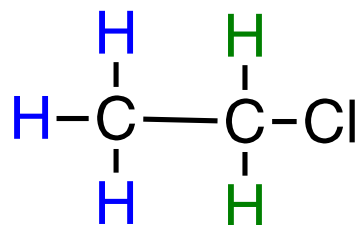
3

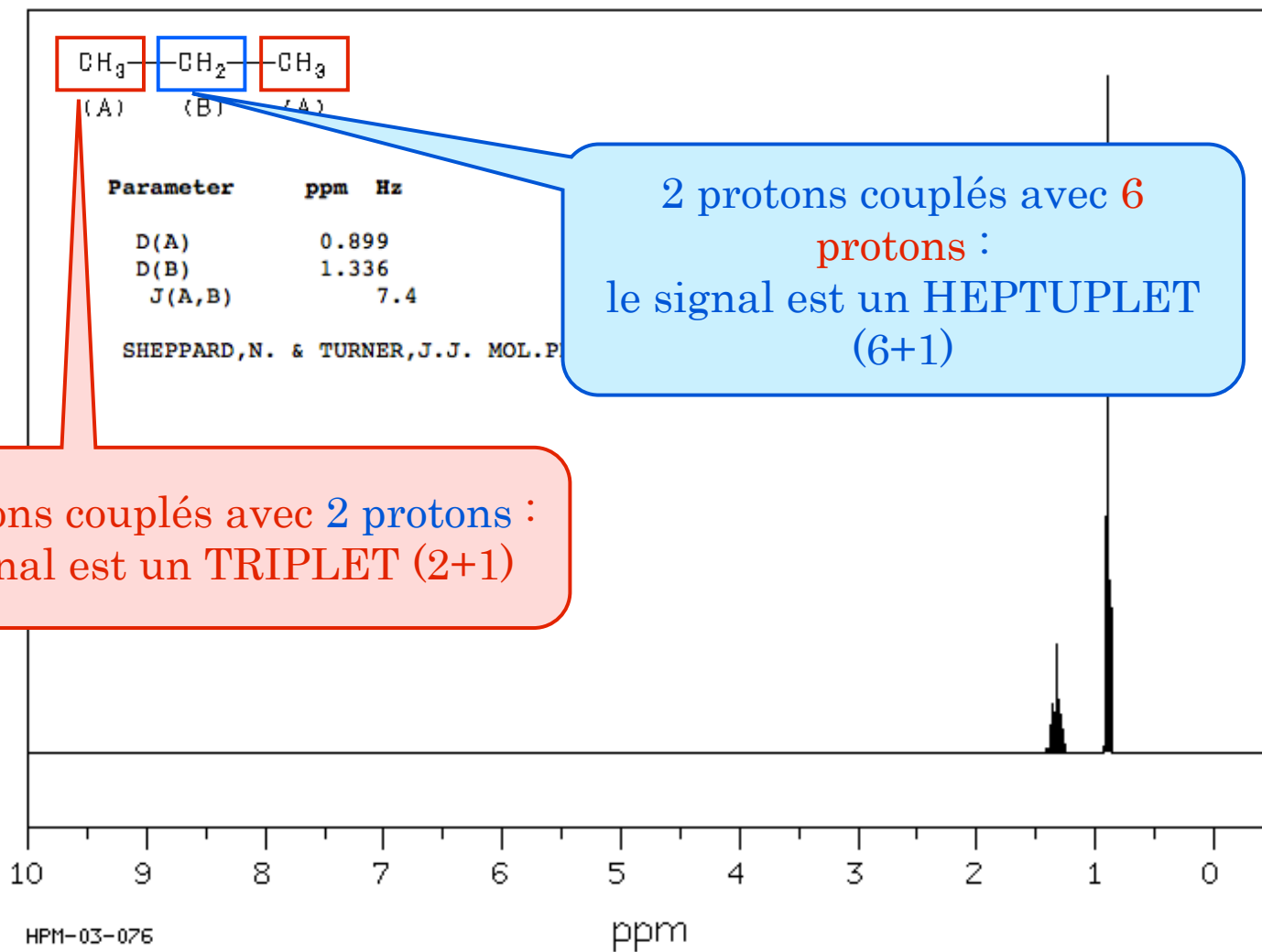
3

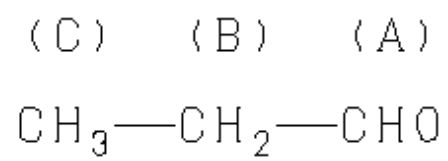
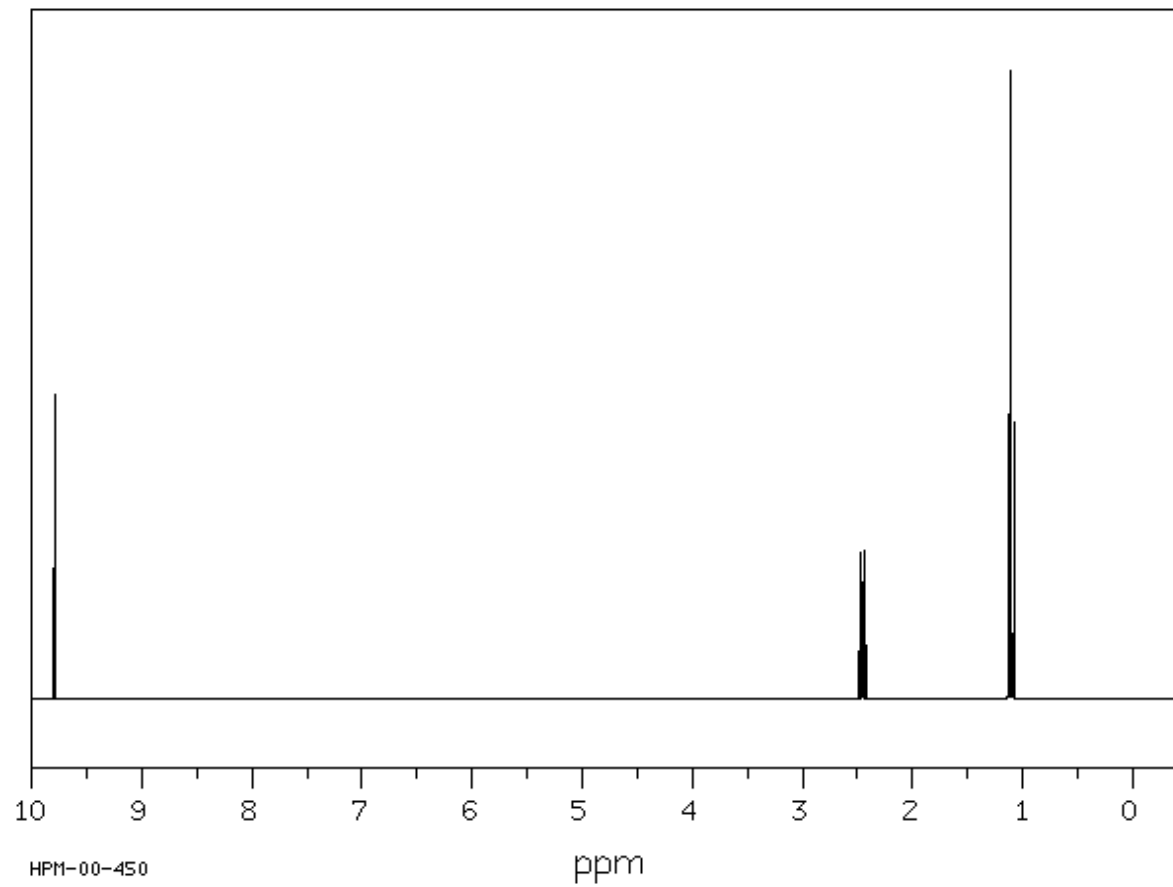
1

quadruplet



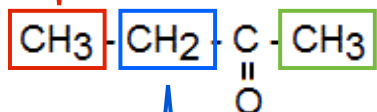






couplés avec 2 protons :
le signal est un TRIPLET (2+1)

couplés avec 0 protons :
le signal est un SINGULET (0+1)

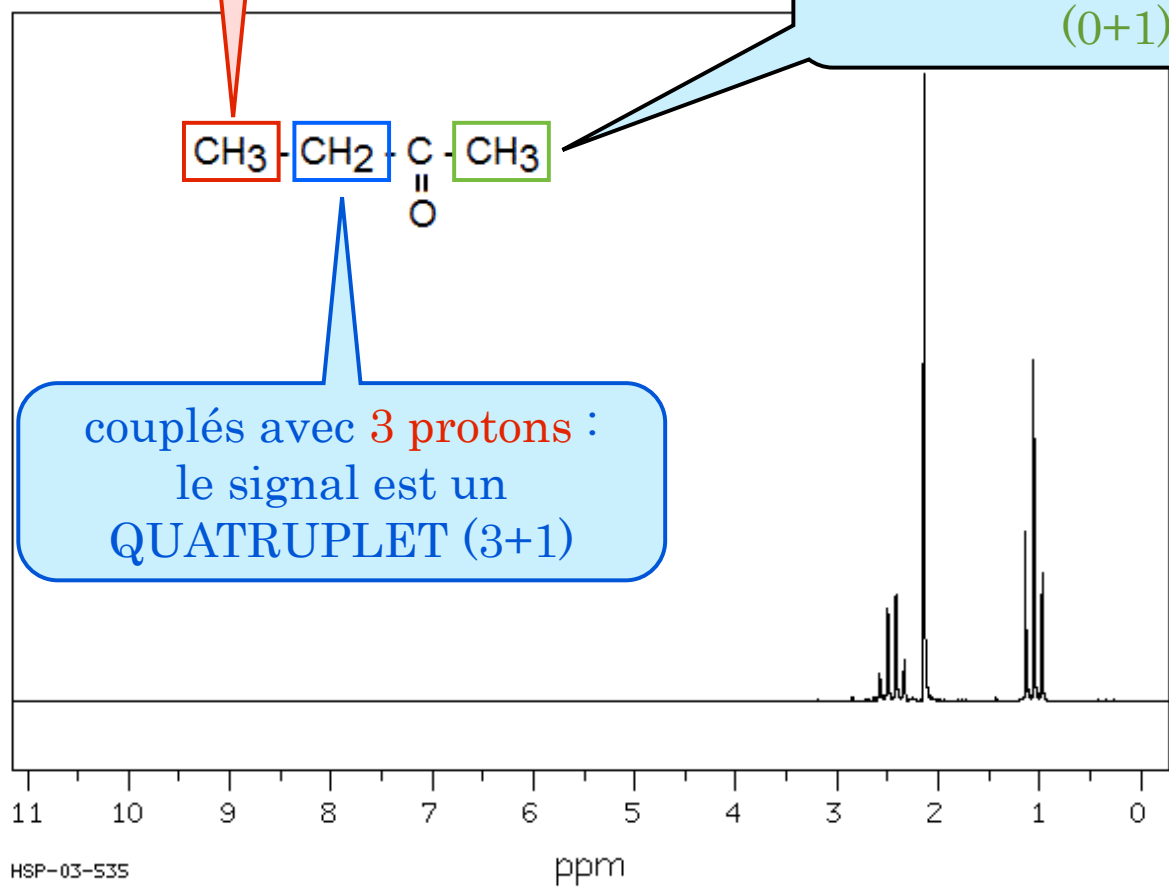


couplés avec 3 protons :
le signal est un QUATRUPLET (3+1)

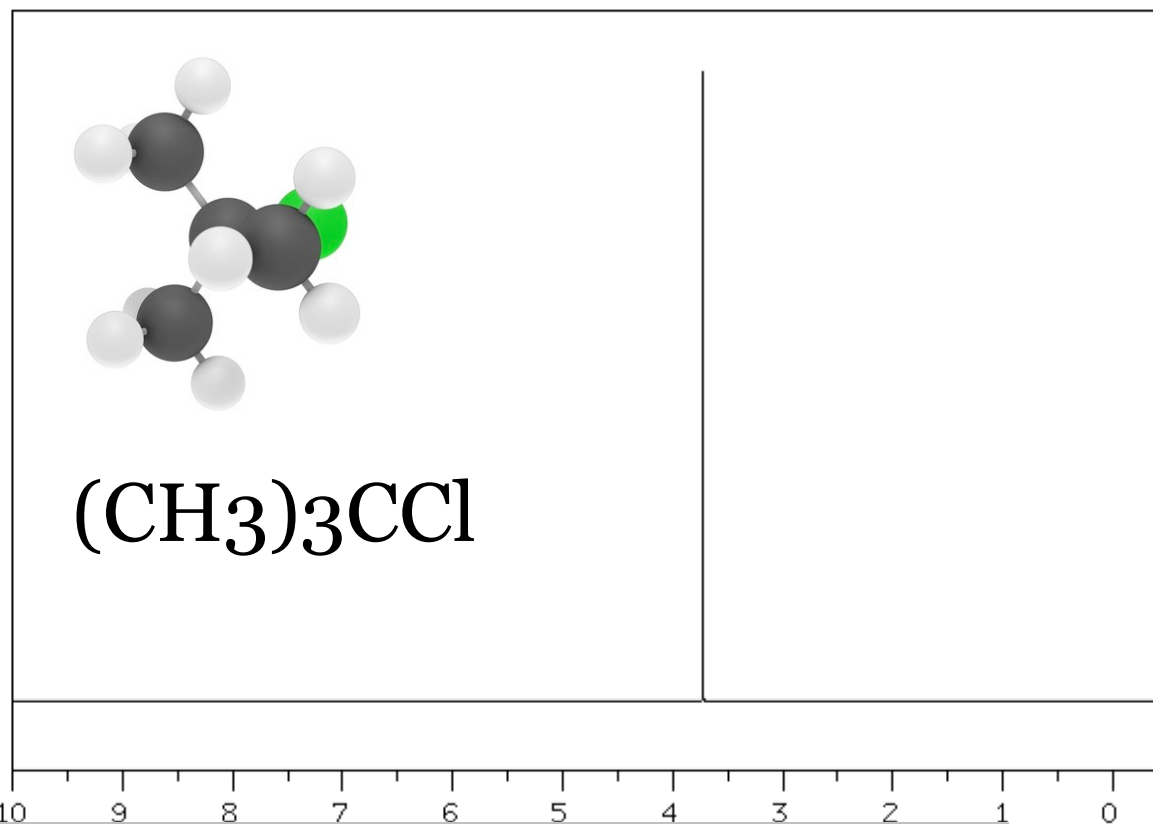
NMRSDBS No. 888HSP-03-535

C₄H₈O
2-butanone

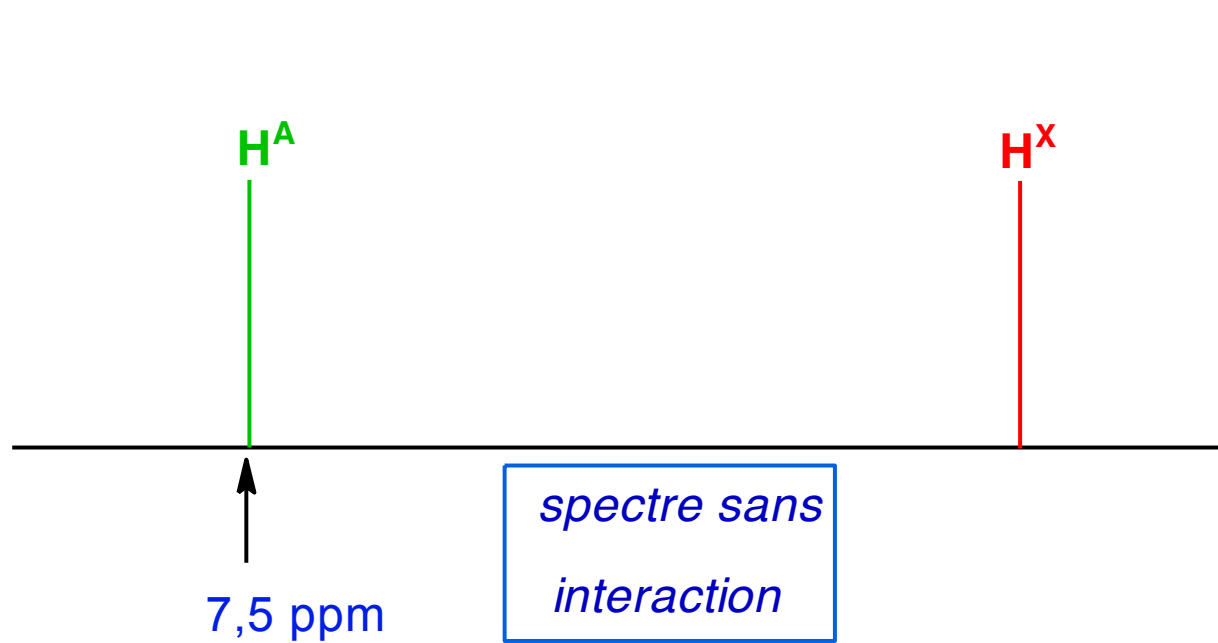
Hz	ppm	Int.
231.00	2.580	45
223.69	2.498	148
216.38	2.417	169
209.06	2.335	66
191.56	2.139	1000
101.69	1.136	269
94.63	1.057	545
87.06	0.973	206



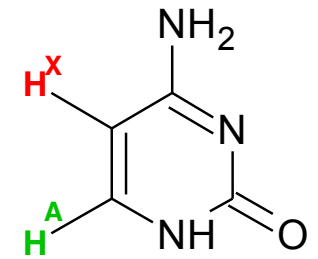
Assign.	Shift(ppm)
A	2.449
B	2.139
C	1.058



9 protons chimiquement équivalents :
I seul signal



spectre partiel

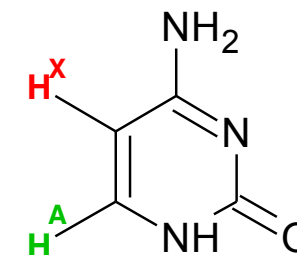


spectre partiel

influence de H^X et du champ appliqué agissant dans le même sens sur H^A



H^X aligné sur le champ appliqué



influence de H^X et du champ appliqué agissant en opposition sur H^A

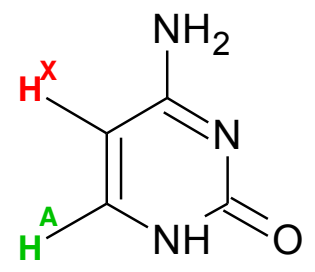


H^X aligné contre le champ appliqué

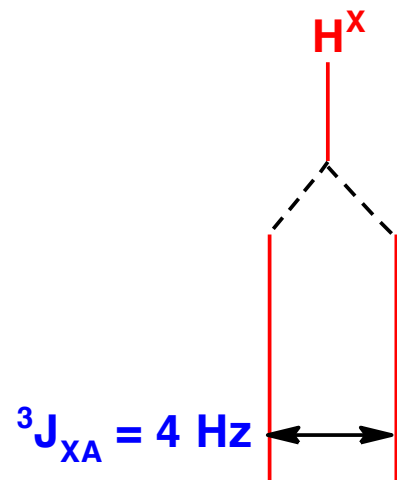
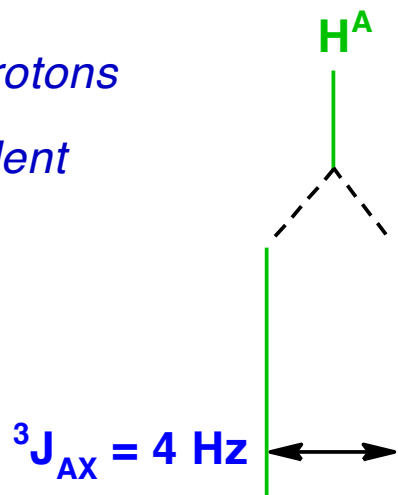
*influence de H^X sur H^A
et de H^A sur H^X*



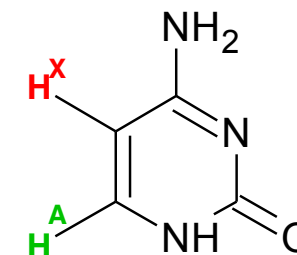
spectre partiel



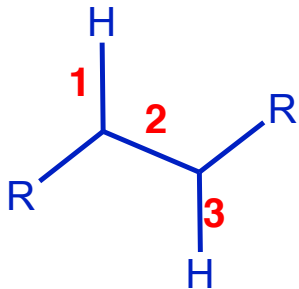
les deux protons
se couplent



spectre partiel

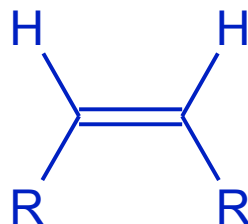


${}^3J^{AX}$ est appelée constante de couplage entre les protons H^A et H^X . Elle s'exprime en Hz et vaut quelques Hz. L'exposant indique le nombre de liaisons qui séparent les deux protons couplés. Dans la littérature, on trouve des tables donnant la valeur des constantes de couplage entre protons caractéristiques.



libre rotation

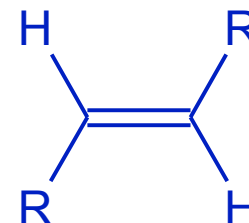
$${}^3J^{HH} = 7 \text{ Hz}$$



double liaison

alcène *cis*

$${}^3J^{HH} = 10-12 \text{ Hz}$$

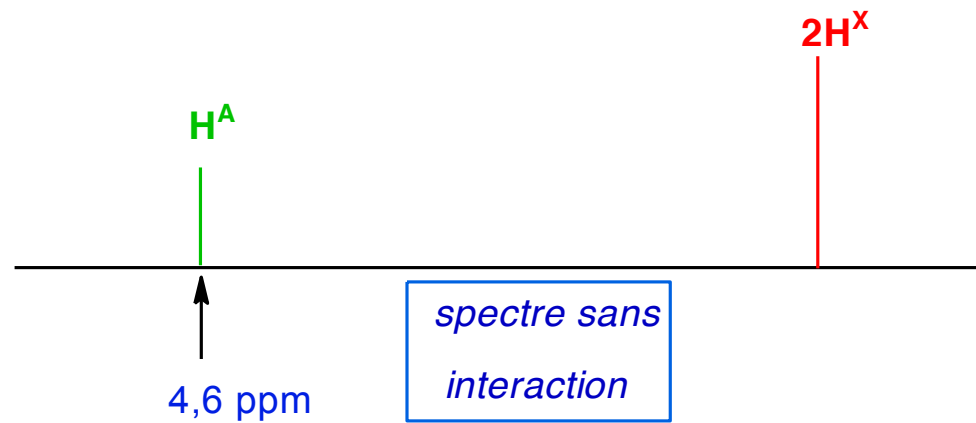


double liaison

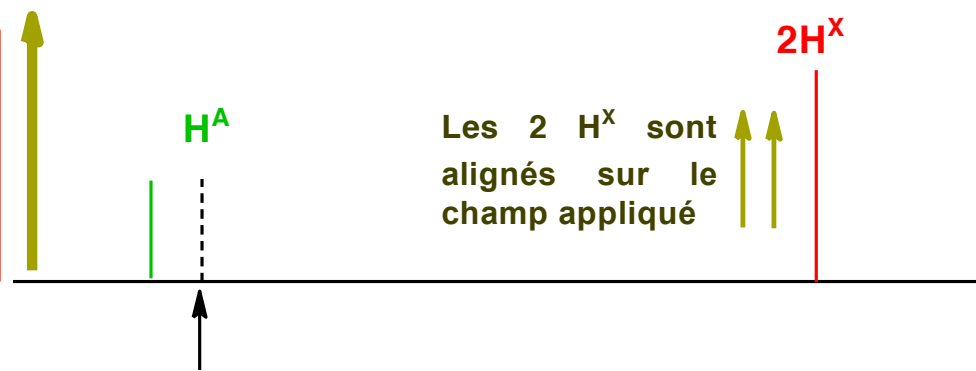
alcène *trans*

$${}^3J^{HH} = 14-18 \text{ Hz}$$

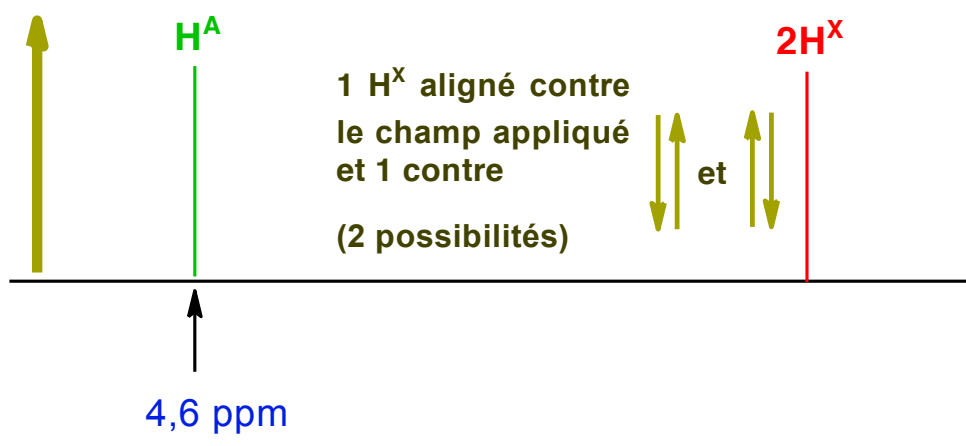
${}^3J^{AX}$ est constante et ne dépend pas de \vec{B}_0 . D'autre part, $J^{AX} = J^{XA}$



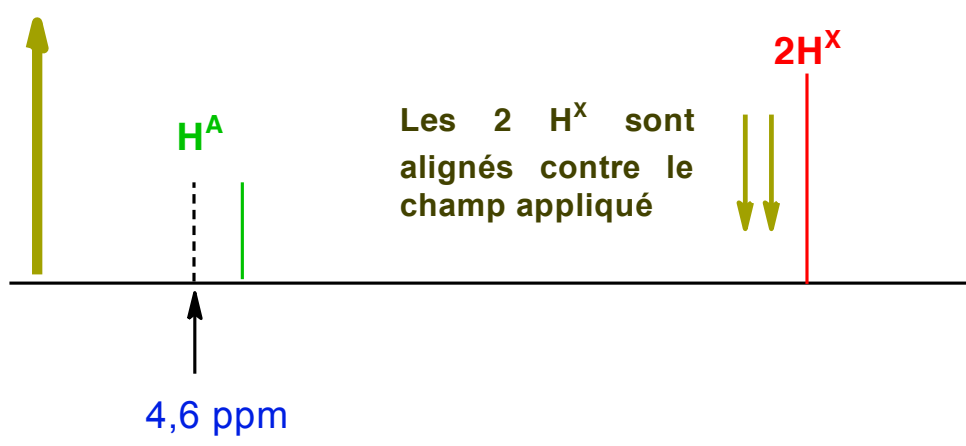
influence des 2 H^X et du champ appliqué agissant dans le même sens sur H^A



L'influence des 2 H^X s'annule : signal d'intensité double à la vraie position



influence de H^X et du champ appliqué agissant en opposition sur H^A


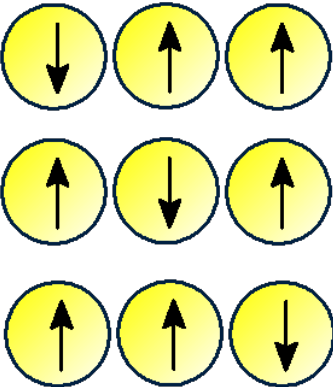
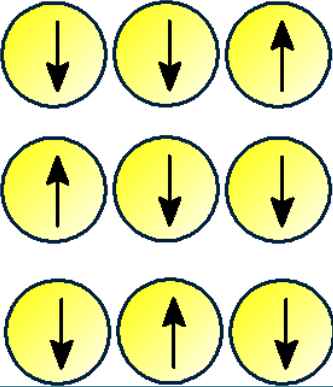



Ha couplé avec 2 Hx
signal sous la forme d'un
triplet

2 Hx couplé avec 1 Ha
signal sous la forme d'un
doublet

*influence des 2 H^x sur
H^A et de H^A sur les 2 H^x*



Les 3 protons sont alignés sur le champ appliqué		1 état
2 protons sont alignés sur le champ appliqué et le troisième est aligné contre		3 états
2 protons sont alignés contre le champ appliqué et le troisième sur le champ appliqué		3 états
Les 3 protons sont alignés contre le champ appliqué		1 état

triangle de Pascal

multiplicité
du signal

nombre de
voisins

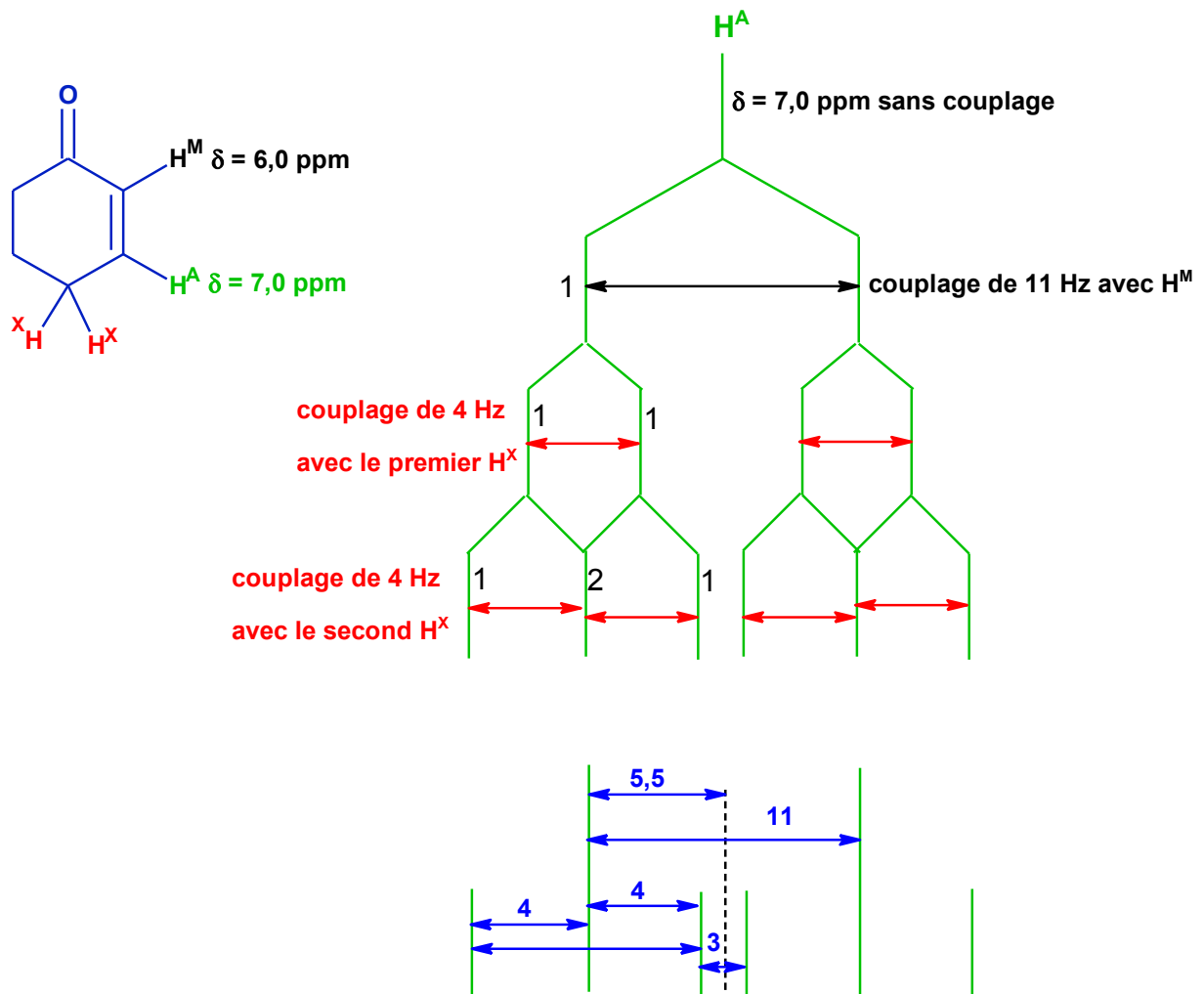
singulet (s)	1						aucun	
doublet (d)	1	1					un	
triplet (t)	1	2	1				deux	
quadruplet (q)	1	3	3	1			trois	
quintuplet	1	4	6	4	1		quatre	
sextuplet	1	5	10	10	5	1	cinq	
heptuplet	1	6	15	20	15	6	1	six

Nous limitons notre étude aux spectres dits du *premier ordre*, c'est à dire aux spectres pour lesquels les déplacements chimiques de deux protons H^A et H^X couplés par la constante de couplage ${}^3J^{AX}$ vérifient : .

$$|v_A - v_X| / {}^3J_{AX} \geq 8$$

On dit que le spectre est *analysable au premier ordre*. Dans les autres cas, l'interprétation des spectres peut être beaucoup plus complexe.

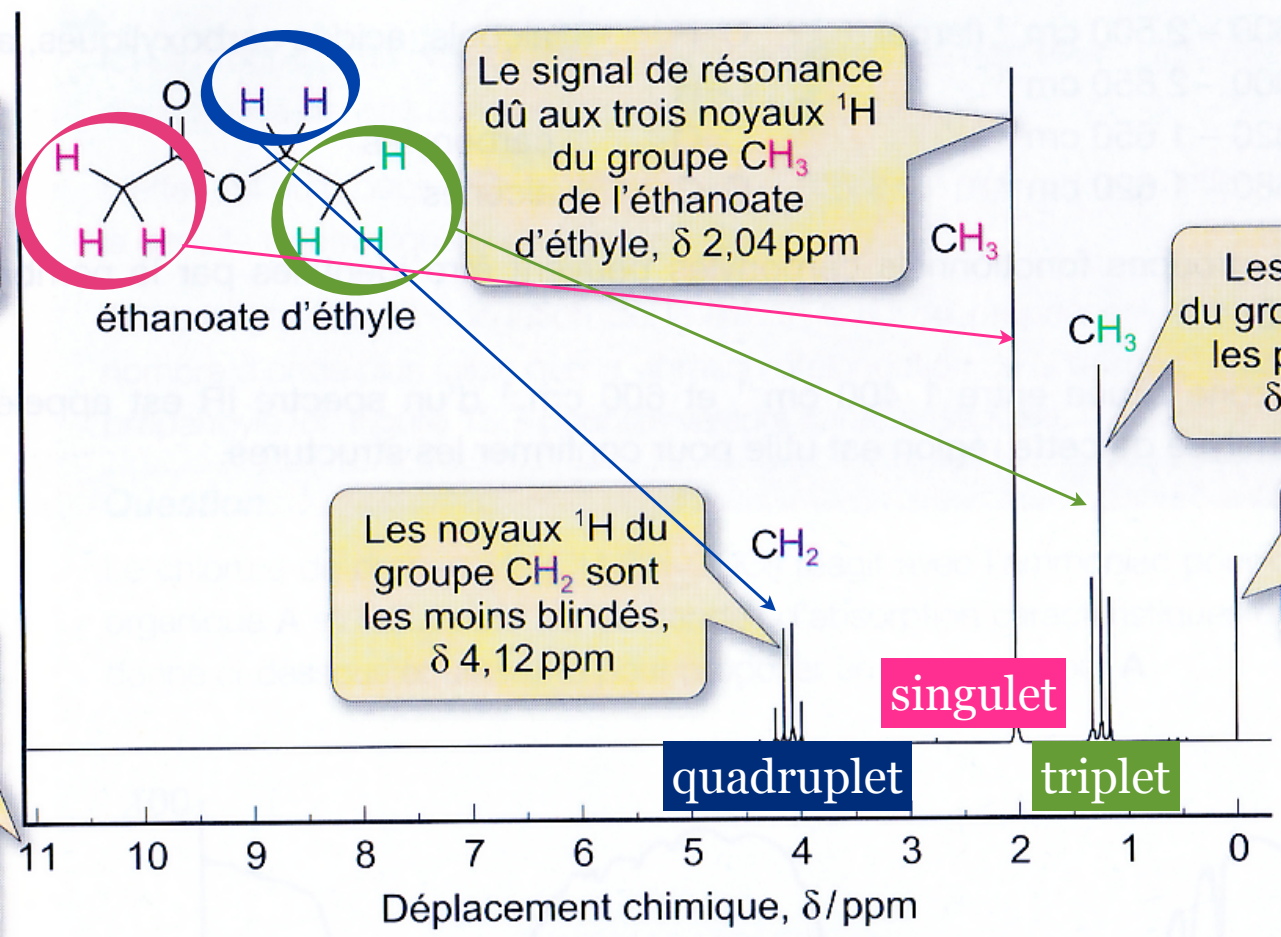
Dans ce qui précède, le système de protons est analysable au premier ordre, **les groupes de protons chimiquement équivalents sont alors désignés par des lettres éloignées dans l'alphabet.**



Intensité du signal de résonance (en général, n'est pas donnée sur le spectre)

Intensité

Position du signal par rapport au TMS. Le déplacement chimique est proportionnel à l'énergie de la radiation radiofréquence



Le signal de résonance dû aux trois noyaux ¹H du groupe CH₃ de l'éthanoate d'éthyle, δ 2,04 ppm

Les noyaux ¹H du groupe CH₂ sont les moins blindés, δ 4,12 ppm

Les noyaux ¹H du groupe CH₃ sont les plus blindés, δ 1,26 ppm

Signal de référence du TMS (Me₄Si)

quadruplet

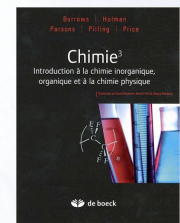
singulet

triplet

Radiation radiofréquence d'énergie élevée

L'énergie de la radiation radiofréquence augmente de droite à gauche

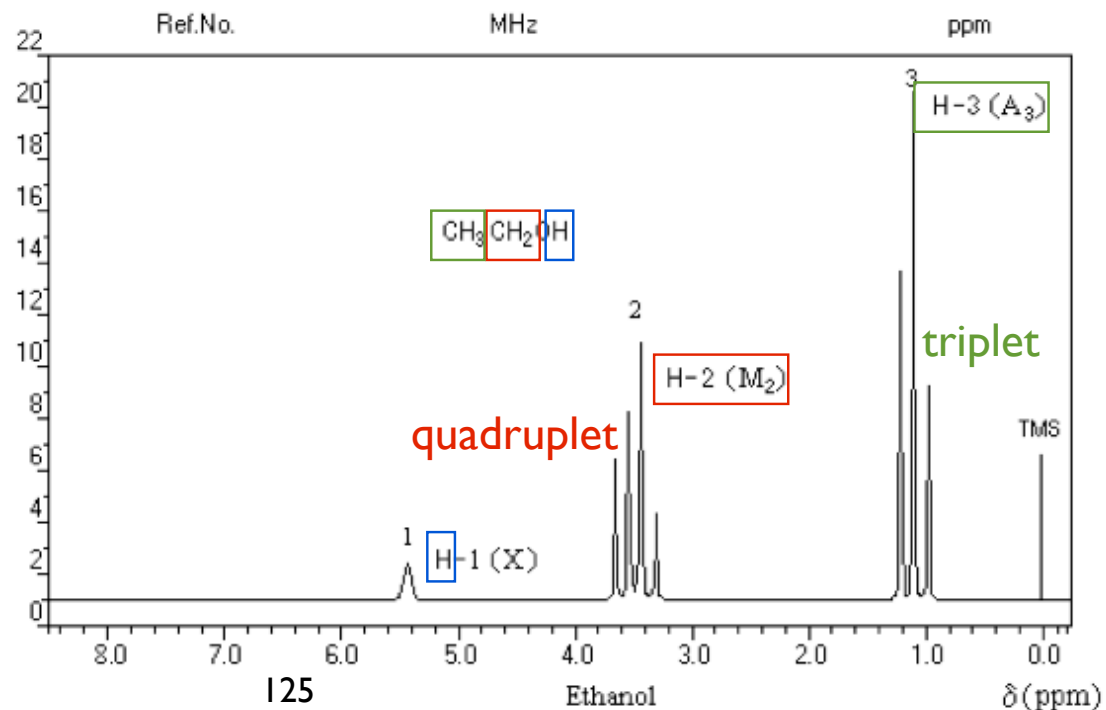
Radiation radiofréquence de basse énergie

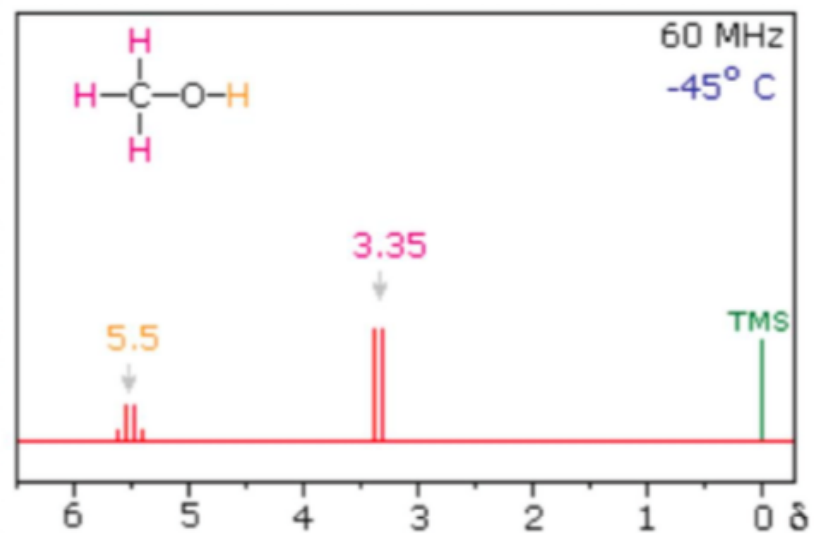
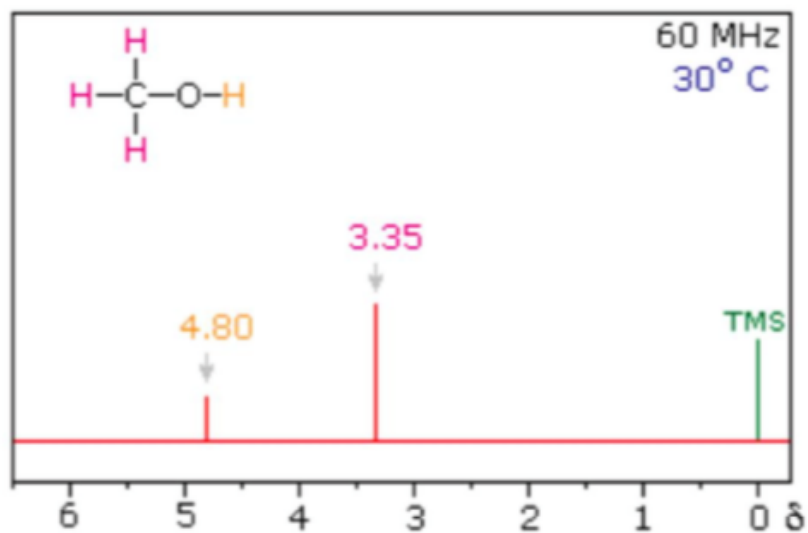


3. Absence de couplage avec les protons « labiles », protons portés par des atomes d'oxygène, de soufre et d'azote.

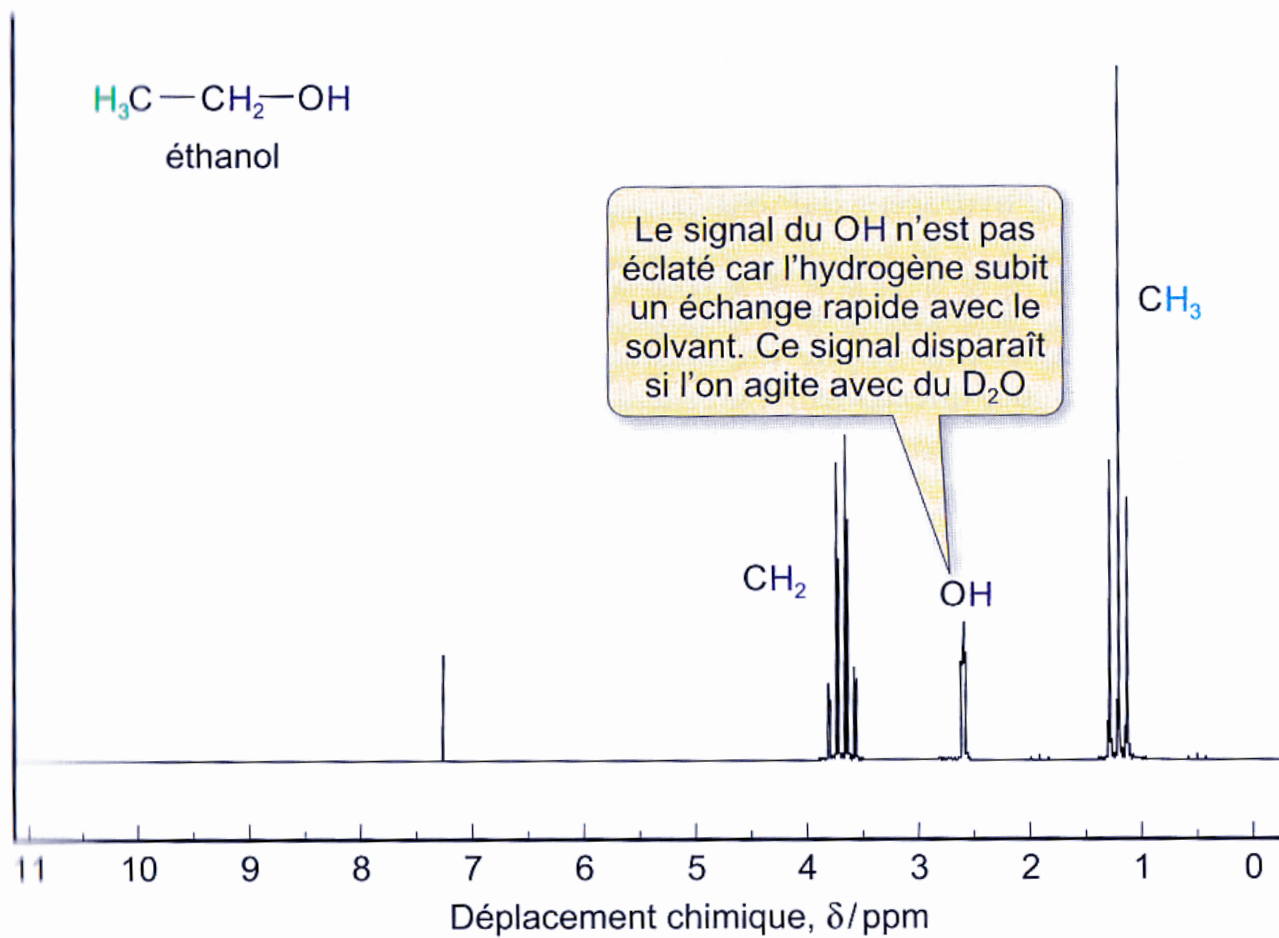
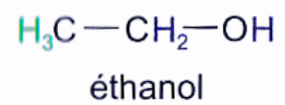
Terminons notre approche de la spectroscopie de RMN-¹H en disant quelques mots sur l'échange de protons des molécules ayant des propriétés acides (proton des groupes -OH, -NH ou bien -SH).

Cet échange est rapide, et l'on n'observe pas en général de couplage avec ce proton.



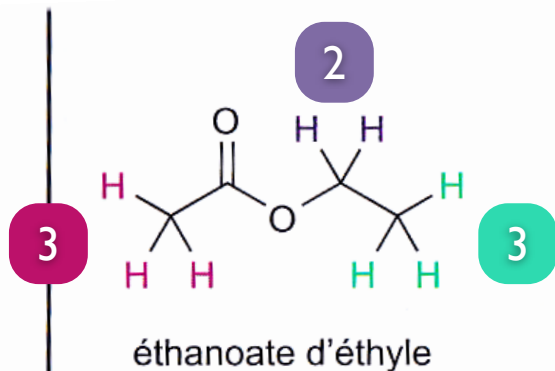


Déplacement chimique et couplage du proton du méthanol : ralentissement des échanges par la température



VI Une indication importante : la courbe d'intégration

Sur un spectre RMN, est souvent superposée une courbe, appelée courbe d'intégration. Cette courbe d'intégration est très utile en pratique, parce qu'elle permet de mesurer l'intensité intégrée relative du signal, grandeur proportionnelle au nombre de noyaux responsables de l'absorption.



$$45 = \text{env. } 2 \times 22$$

$$65 = \text{env. } 3 \times 22$$

$$67 = \text{env. } 3 \times 22$$

La mesure de la hauteur de chaque courbe d'intégration indique le nombre relatif d'atomes d'hydrogène donnant lieu au signal de résonance

Les courbes d'intégrations sont une mesure de la surface sous les signaux de résonance

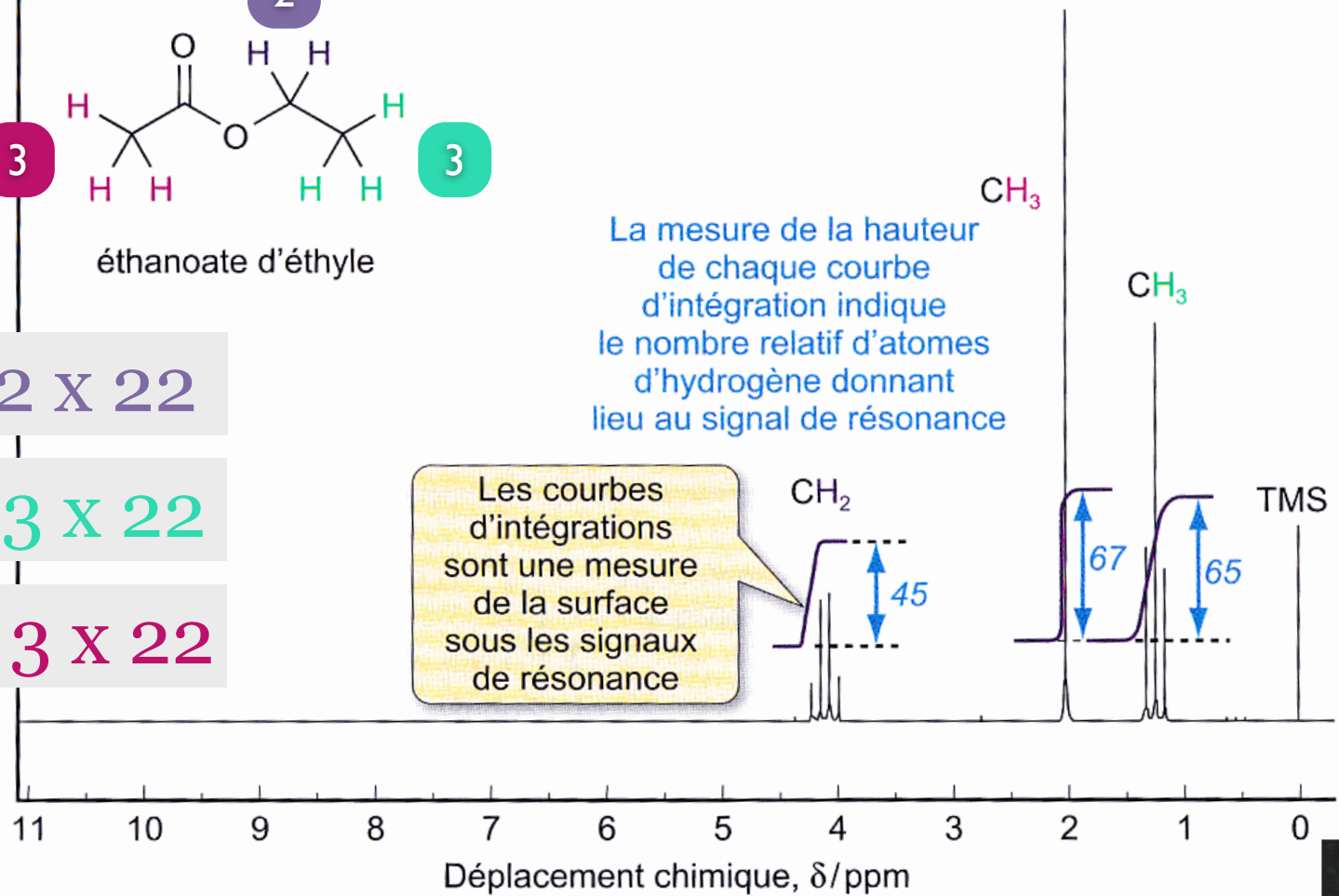
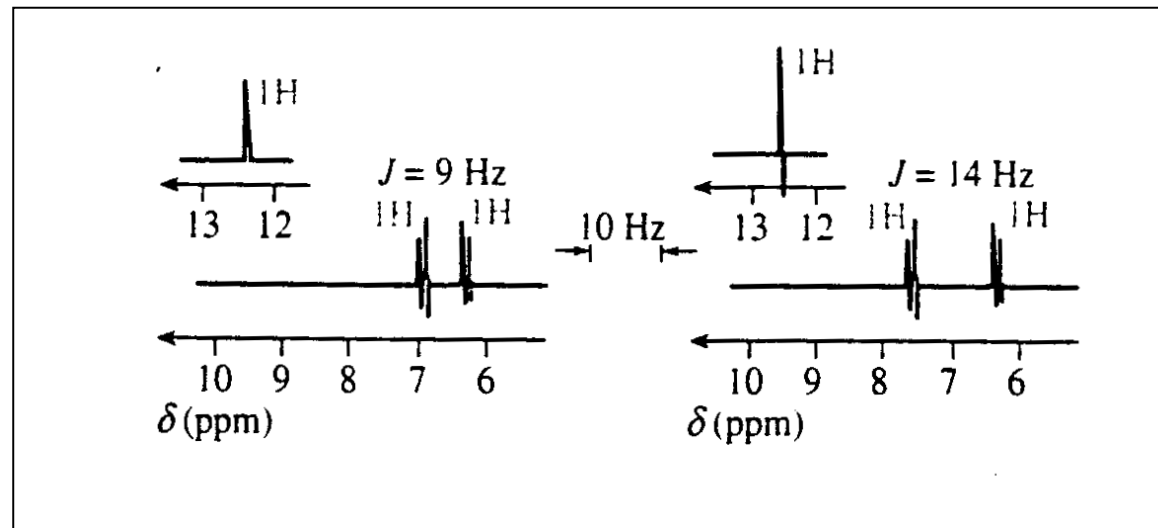


Figure 13.14 Spectre RMN ¹H de l'éthanoate d'éthyle, et ses courbes d'intégration.



Exercice 1

Vous avez ci-dessous les spectres de R.M.N de 2 diastéréoisomères **A** et **B** de $C_3H_5O_2Cl$. Attribuer à chaque spectre le diastéréoisomère qui lui correspond bien entendu les deux diastéréoisomères.

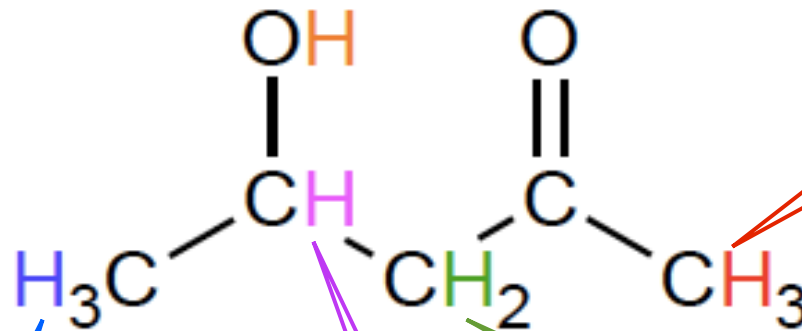




Exercice 2

pas de couplage

singulet



quadruplet

multiplet

doublet

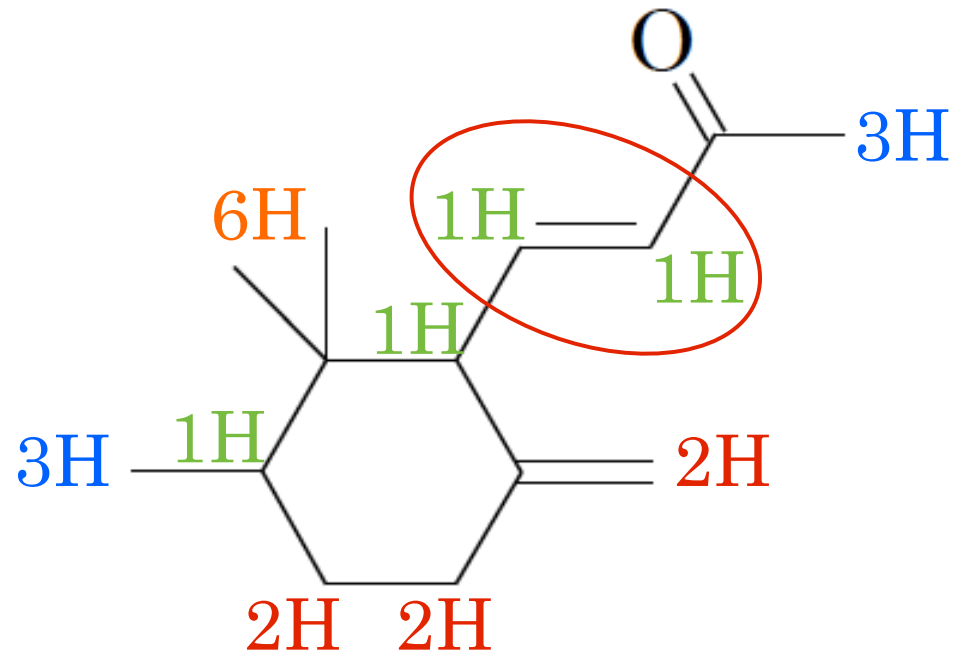


Exercice 3

alcène/alcène

total : 22 H

spectre
RMN : 7 H



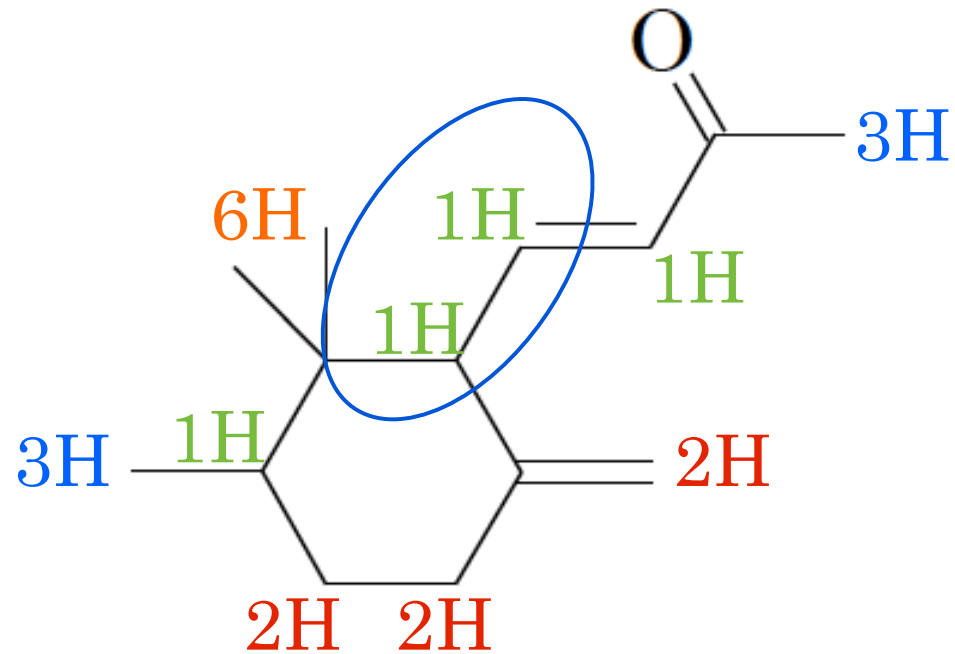


Exercice 3

alcène/alcane

total : 22 H

spectre
RMN : 7 H



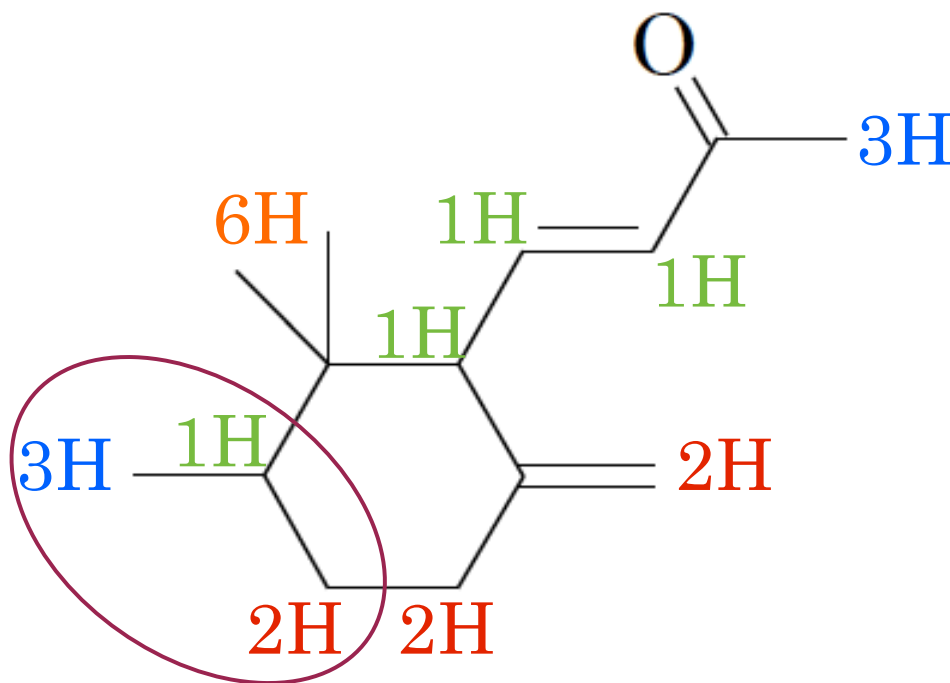


Exercice 3

«mal résolu»

total : 22 H

spectre
RMN : 7 H

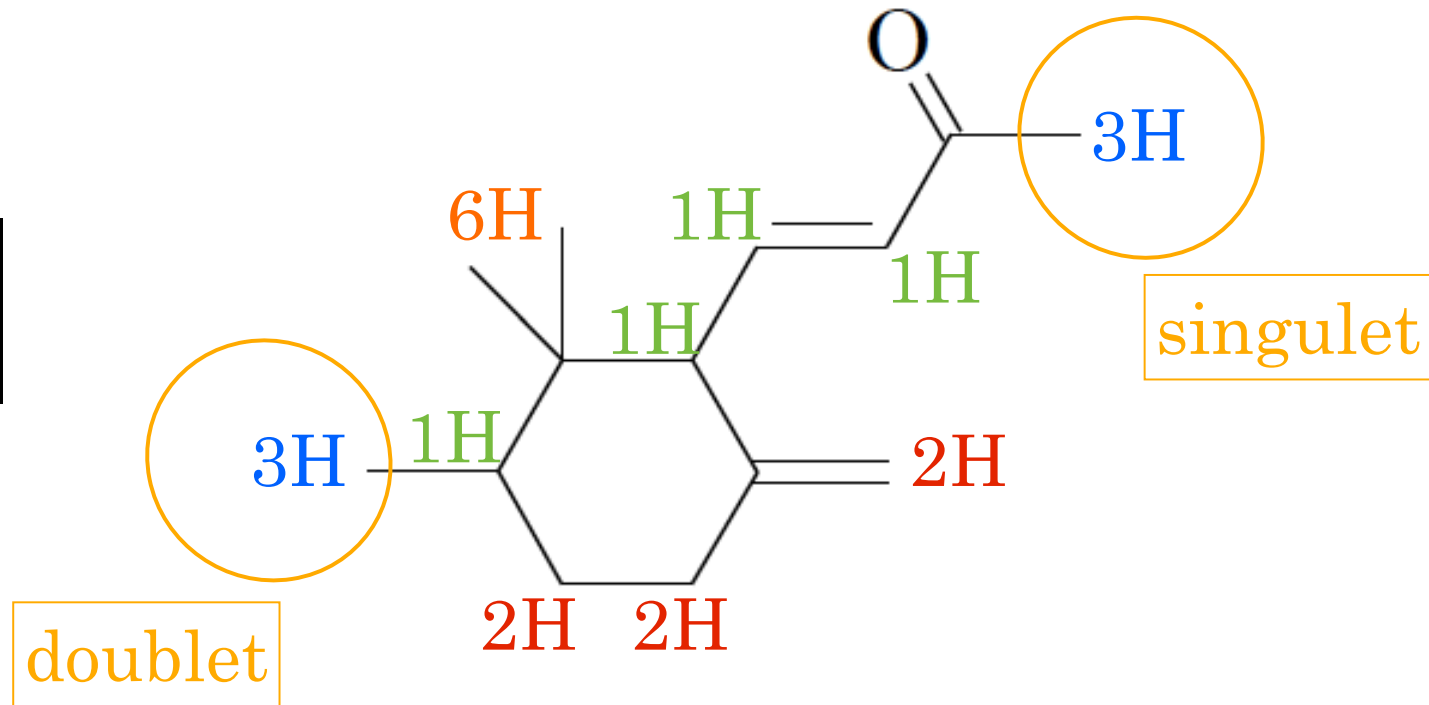




Exercice 3

total : 22 H

spectre
RMN : 7 H

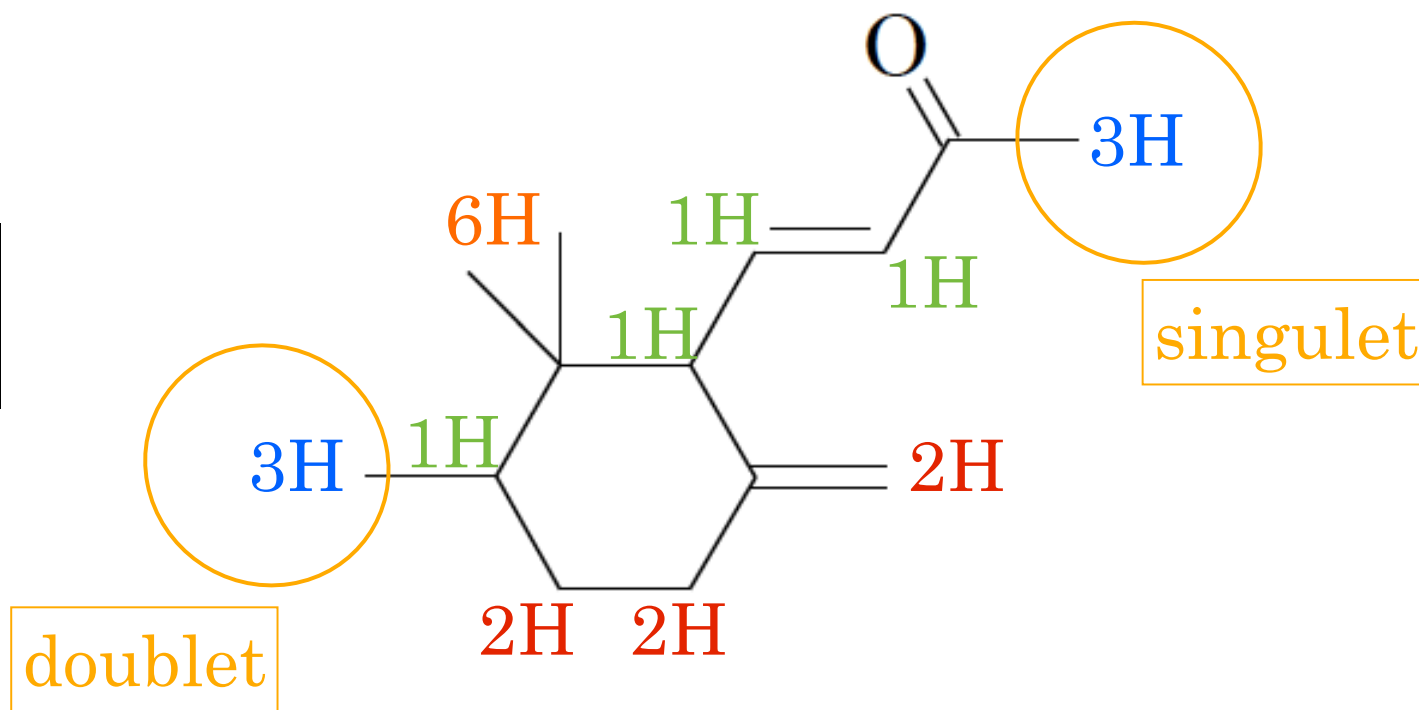




Exercice 3

total : 22 H

spectre
RMN : 7 H

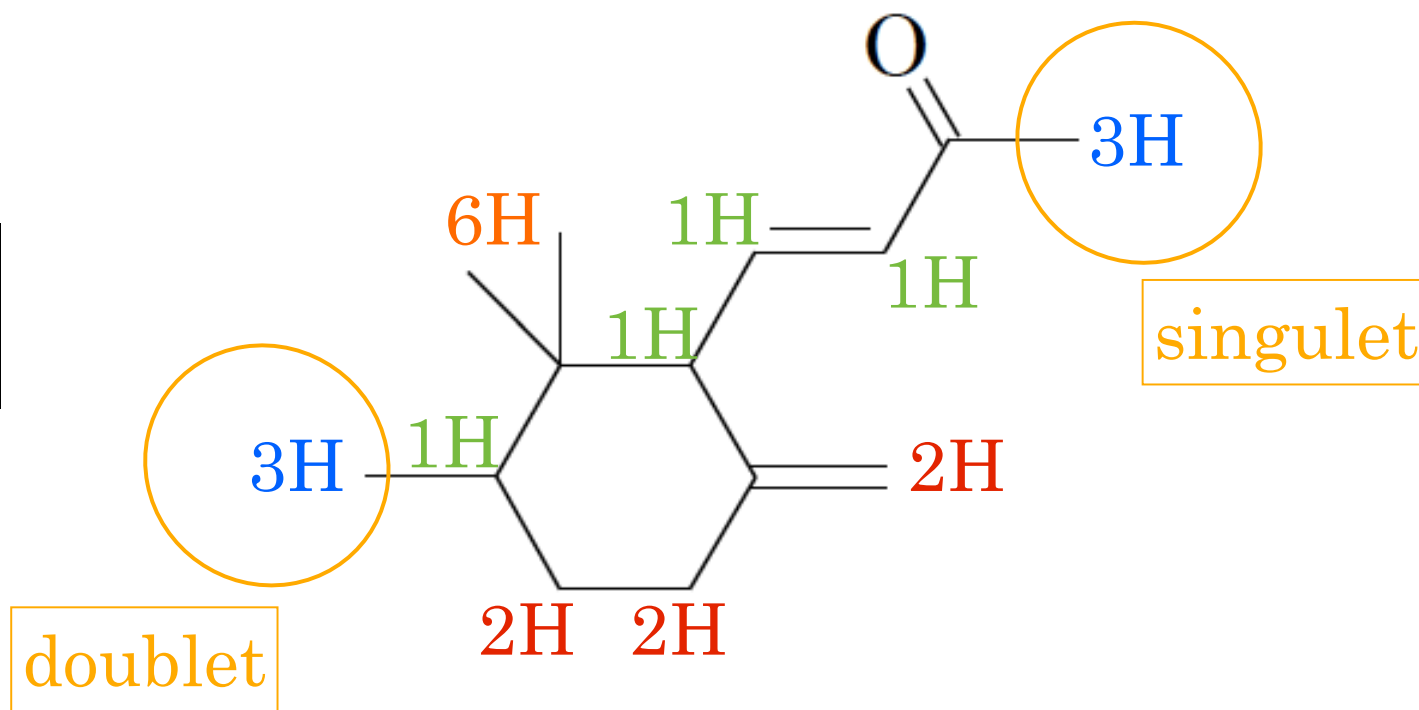




Exercice 3

total : 22 H

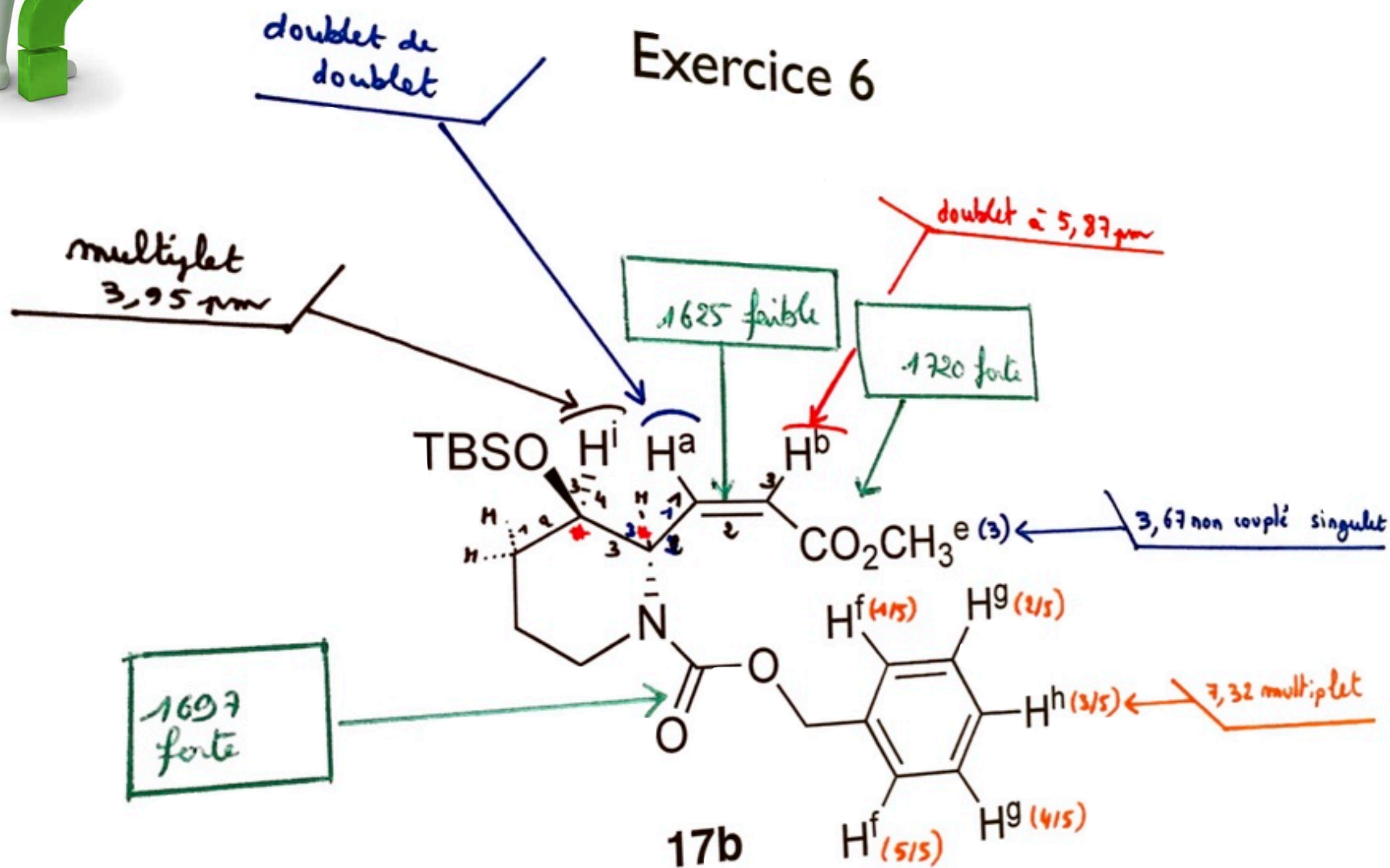
spectre
RMN : 7 H





Exercice 6

Exercice 6

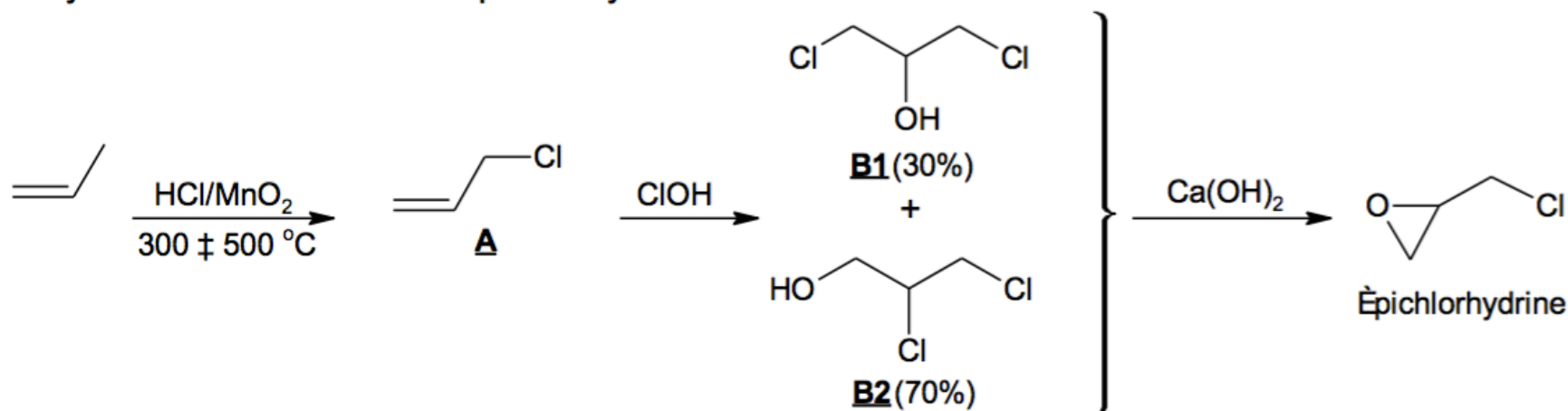




Exercice «acébutolol»

Partie I : synthèse de l'épichlorhydrine

La synthèse industrielle de l'épichlorhydrine est décrite ci-dessous :

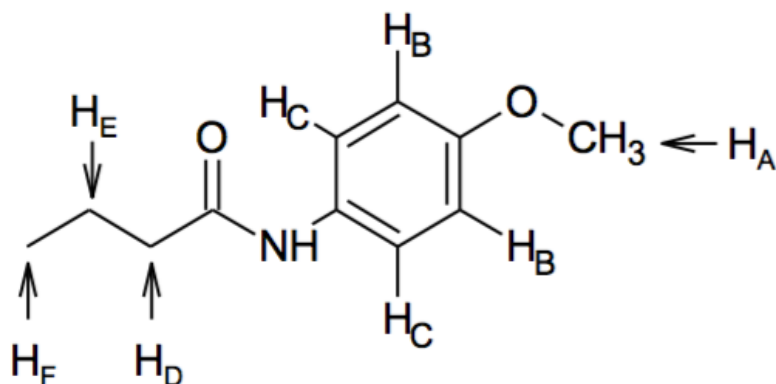


- 1.1. Donner le nom des espèces **B1** et **B2** en nomenclature systématique.
- 1.2. Préciser le nombre de stéréo-isomères que possède l'épichlorhydrine. Justifier la réponse.
- 1.3. Représenter chaque stéréo-isomère de l'épichlorhydrine en utilisant la représentation de Cram ci-dessous. Indiquer le (ou les) descripteur(s) R ou S associé(s).



Exercice «acébutolol»

2.5. Les détails du spectre de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) de **D** sont donnés dans le tableau ci-dessous. Attribuer les signaux observés aux protons H_A à H_F .



δ en ppm	multiplicité	intégration	Constante de couplage
1,02	t	3 H	$J = 7,36$ Hz
1,77	m	2 H	
2,33	t	2 H	$J = 7,36$ Hz
3,79	s	3 H	
6,86	d	2 H	$J = 8,92$ Hz
7,05	s	1 H	
7,42	d	2 H	$J = 8,92$ Hz



Exercice «acébutolol»

Annexe

Protons	δ en ppm expérimental	multiplicité	intégration
H _A			
H _B			
H _C			
H _D			
H _E			
H _F			
N-H			



Exercice «acébutolol»

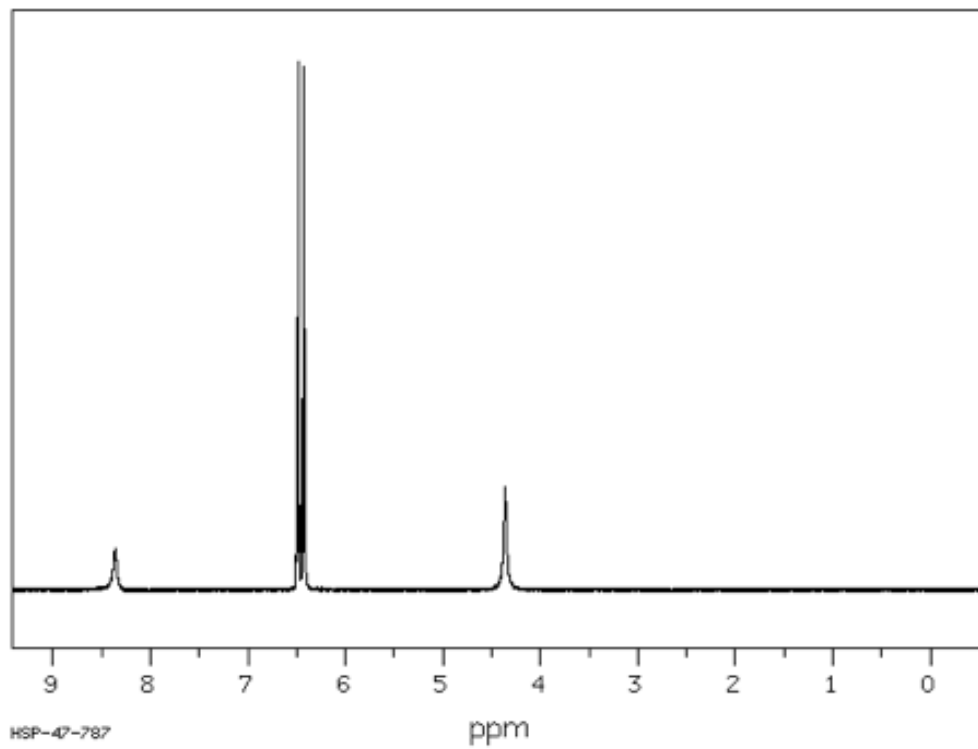
SDBS-¹H NMR SDBS No. 1520HSP-47-787

C₆H₇NO

p-aminophenol

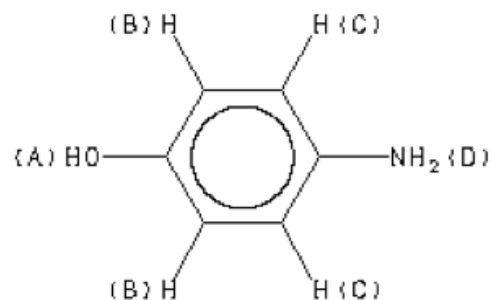
399.65 MHz

0.038 g : 0.5 ml DMSO-d₆



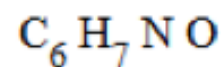


Exercice «acébutolol»



Assign.	Shift (ppm)
A	8.36
B	6.485
C	6.426
D	4.36

peak data



p-aminophenol

Hz	ppm	Int.
3340.82	8.360	78
2600.34	6.507	65
2597.29	6.499	516
2594.97	6.494	217
2590.82	6.483	305
2588.50	6.477	1000
2585.45	6.470	160
2574.58	6.443	162
2571.66	6.435	993
2569.09	6.429	286
2565.06	6.419	227
2562.74	6.413	493
2559.69	6.405	67
1742.31	4.360	194



Exercice 1