



Outils spectroscopiques - code: UE05

Cours - Master 1 - Chimie

Prof. N. BOUZEMI

Programme

- Généralités sur la spectroscopie moléculaire.
- Spectroscopie UV-Visible.
- Spectroscopie IR et Raman.
- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN du Proton H et du Carbone 13).
- Spectroscopie de Masse.



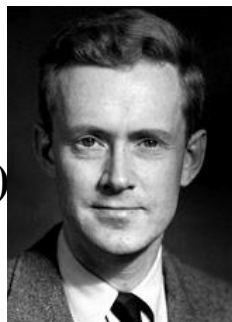
La Résonance Magnétique Nucléaire

Définition

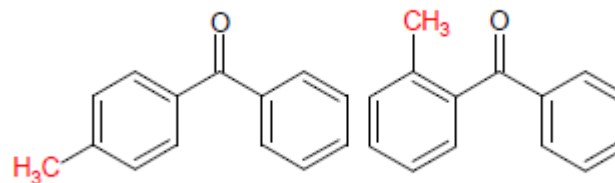
La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique assez récente (travaux de Bloch et Purcell dans les années 50), au regard des spectroscopies classiques.



F Bloch
(1905-1983)



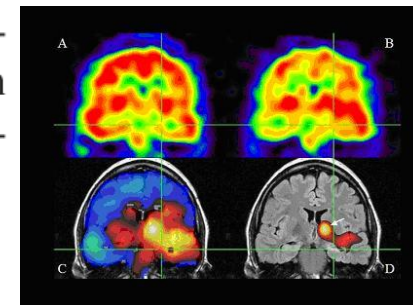
E Purcell
(1912-1997)



4-méthylbenzophénone ou 2-méthylbenzophénone ??

La RMN est une méthode spectroscopique qui date de la deuxième moitié du XX^e siècle. Son application principale est l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) utilisée pour la visualisation dans le domaine médical. L'autre grande application concerne la détermination de structures chimiques, des petites molécules aux macromolécules naturelles ou non.

le domaine médical avec l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM)...



La RMN constitue actuellement la technique la plus puissante et la plus générale d'analyse structurale des composés organiques. **Le principe de la RMN est relativement simple. La théorie est toutefois assez complexe. (traitement mathématique et physique du phénomène lourd).**

GÉNÉRALITÉS

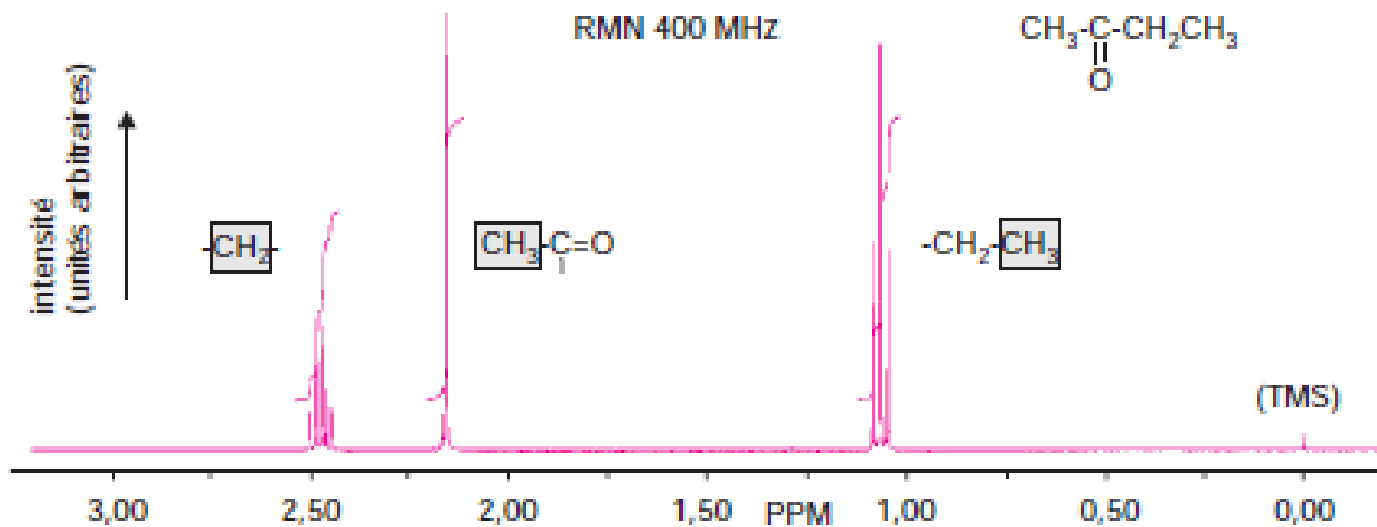
■ La *résonance magnétique nucléaire* a donné son nom à une méthode exceptionnelle pour résoudre les problèmes de détermination de structure des composés moléculaires organiques et de certains types de matériaux inorganiques. Les spectromètres de RMN sont donc souvent localisés dans les laboratoires de recherche.

■ Cette méthode d'étude de la matière peut être décrite en ne choisissant que des exemples relevant du domaine de la chimie organique, l'élucidation des structures moléculaires ayant, en effet, toujours servi de moteur à son développement et aux nombreuses améliorations techniques depuis son origine.

■ La RMN tire des informations de l'interaction qui peut apparaître entre les noyaux des atomes présents dans l'échantillon **quand on le soumet à un champ magnétique intense et constant, produit par un aimant.**

■ Le document de base, fourni par ces appareils, est le *spectre de RMN*. Il s'agit d'un diagramme représentant des signaux de résonance. **Pour produire ces signaux, on utilise conjointement un second champ environ 10 000 fois plus faible que le précédent, en faisant appel à une source de radiations électromagnétiques du domaine des radiofréquences.**

Le spectre de RMN résulte de l'absorption par l'échantillon de certaines des fréquences envoyées par cette source électromagnétique. L'interprétation des signaux (position, aspect, intensité), conduit à un ensemble de renseignements sur l'échantillon, d'autant plus facilement interprétables s'il s'agit d'un composé pur. **Pour comprendre l'origine de ces spectres, très différents des spectres optiques classiques, il faut faire appel au spin des noyaux.**



Présentation conventionnelle d'un spectre de RMN des atomes d'hydrogène d'un composé organique.



Etude du principe de la RMN

■ Interaction spin/champ magnétique pour un noyau

- Tout noyau atomique — de même que chaque particule subatomique — est caractérisé par un certain nombre de grandeurs intrinsèques, dont le spin **I**. Ce **paramètre vectoriel introduit** en mécanique quantique, sans équivalent classique, permet, entre autres, d'expliquer le comportement des atomes dans les milieux où règne une orientation privilégiée.
- L'existence d'un champ magnétique crée une telle orientation privilégiée dans l'espace pour tout atome baignant dans ce champ. Le spin du noyau est à rapprocher du moment cinétique **L de la mécanique classique**.
- *La norme du spin varie d'un type de noyau à un autre car elle est définie à partir du nombre quantique de spin I , caractéristique de chaque noyau, dont la valeur peut être nulle ou un multiple positif de $1/2$.*
- Un noyau isolé dont le nombre de spin n'est pas nul se comporte comme un petit aimant de moment magnétique:

$$\boldsymbol{\mu} = \gamma \cdot \mathbf{I}$$

*Ce moment magnétique nucléaire $\boldsymbol{\mu}$ est représenté par un vecteur colinéaire à **I**, de même sens ou de sens opposé, suivant le signe de γ qui est appelé *rapport magnétogyrique* (on le désigne aussi par la *constante gyromagnétique*).*

□ Si on soumet un noyau ayant un spin non nul, que l'on imagine comme une sorte d'aiguille aimantée microscopique, à un champ d'induction magnétique \mathbf{B}_0 , il apparaît un couple entre \mathbf{B}_0 et $\boldsymbol{\mu}$ qui modifie l'énergie potentielle E du noyau. On aura :

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}_0$$

□ D'après les règles de la mécanique quantique, $\boldsymbol{\mu}$ pour un noyau, ne peut prendre que $2I + 1$ valeurs. Il en résulte que dans le champ magnétique \mathbf{B}_0 l'énergie potentielle E ne peut prendre, elle aussi, que $2I + 1$ valeurs.

(m est le nombre magnétique de spin). Les valeurs sont données (en unités naturelles $\hbar/2\pi$), par les termes de la suite :

$$m = -I, -I + 1, \dots, I - 1, I$$

$$E = -\gamma \cdot m \cdot B_0$$

Dans le cas où $I = 1/2$, les deux valeurs possibles de E (en joules) correspondent à $m = +1/2$ et $m = -1/2$. Elles sont notées suivant l'usage α et β :

$$E_1(\text{ou } E_\alpha) = -\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0 \quad \text{et} \quad E_2(\text{ou } E_\beta) = +\gamma \frac{1}{2} \frac{h}{2\pi} B_0$$

$$^1\text{H} : \gamma = 26,75 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$$

$$^{13}\text{C} : \gamma = 6,725 \cdot 10^7 \text{ rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$$



Plus γ est important,
plus le noyau est sensible

■ Les noyaux qui peuvent être étudiés par RMN

Un nucléide quelconque représenté par ${}^A_Z\text{X}$ a un nombre de spin I non nul si les nombres Z de protons et A de nucléons ne sont pas tous les deux pairs. ${}^1_1\text{H}$, ${}^{13}_6\text{C}$, ${}^{19}_9\text{F}$, ${}^{31}_{15}\text{P}$ ont, par exemple, un nombre de spin $I = 1/2$ tandis que $I = 1$ pour ${}^1_1\text{H}$ (deutérium D) ou ${}^7_7\text{N}$. Tous ces noyaux donneront un signal en RMN. En revanche, les noyaux ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^4_2\text{He}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{28}_{14}\text{Si}$, ${}^{32}_{16}\text{S}$ auront un nombre de spin nul et ne pourront pas être étudiés par RMN. Dans l'ensemble, plus de la moitié des nucléides stables connus (au moins un isotope par élément) conduisent à un signal de RMN, mais la sensibilité varie énormément suivant les noyaux. Ainsi le proton, nom commun du noyau ${}^1_1\text{H}$, ou bien le ${}^{19}_9\text{F}$, sont plus faciles à détecter que le ${}^{13}_6\text{C}$, beaucoup moins sensible que le proton et qui ne représente que 1 % de l'élément carbone.

Observations systématiques

1. Nombre de masse (A) impair
 ${}^1_1\text{H}$ ($I=1/2$), ${}^{13}_6\text{C}$ ($I=1/2$), ${}^{31}_{15}\text{P}$ ($I=1/2$), ${}^{23}_{11}\text{Na}$ ($I=3/2$)
2. Nombre de masse (A) pair, nombre de charge (Z) impair
 ${}^2_1\text{H}$ ($I=1$), ${}^{14}_7\text{N}$ ($I=1$), ${}^{10}_5\text{B}$ ($I=3$)
3. A pair, Z pair
 ${}^{12}_6\text{C}$ ($I=0$), ${}^{16}_8\text{O}$ ($I=0$) ${}^{32}_{16}\text{S}$ ($I=0$)

I demi-entier

I entier

$I = 0$

Noyau	^1H	^{13}C	^{15}N	^{19}F	^{29}Si	^{31}P	^{57}Fe	^{109}Ag	^{113}Cd	^{119}Sn
I	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
Abondance naturelle (%)	99,98	1,11	0,37	100	4,7	100	2,19	48,18	12,26	8,58

Les noyaux qui possèdent un nombre de spin $= \frac{1}{2}$ sont les plus intéressants en RMN

Noyau	^2H	^1Li	^{14}N	^{17}O	^{23}Na	^{25}Mg	^{27}Al	^{33}S	^{39}K	^{43}Ca
I	1	$\frac{3}{2}$	1	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{7}{2}$
Abondance naturelle (%)	0,015	92,58	99,63	0,037	100	10,13	100	0,76	93,1	0,145

■ Théorie de Bloch pour un noyau dont $I = 1/2$

À notre échelle, dite macroscopique, la plus infime quantité d'un composé moléculaire est constituée d'un nombre considérable de molécules individuelles. On est donc toujours en présence d'une collection si gigantesque de noyaux que les signaux de RMN reflètent des comportements statistiques, comme en spectroscopie optique.

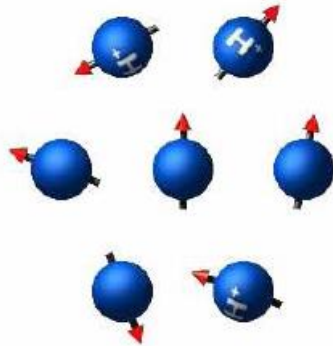
■ Considérons un ensemble de noyaux identiques dont le nombre de spin est $I = 1/2$.

➤ En l'absence de champ extérieur, les orientations des vecteurs spin individuels ont un caractère aléatoire et varient constamment.

➤ Lorsqu'on place ces noyaux dans le puissant champ d'induction magnétique **B_0 extérieur** une interaction naît entre chaque petit vecteur magnétique nucléaire et ce champ.

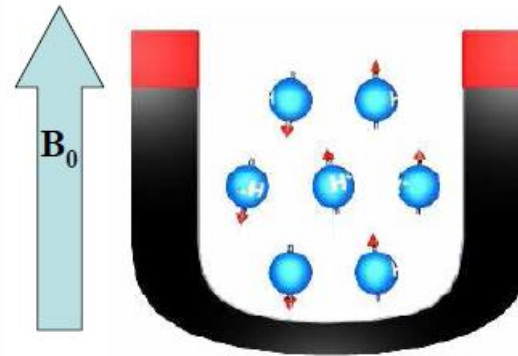
Orientation des moments magnétiques nucléaires

En l'absence de champ magnétique



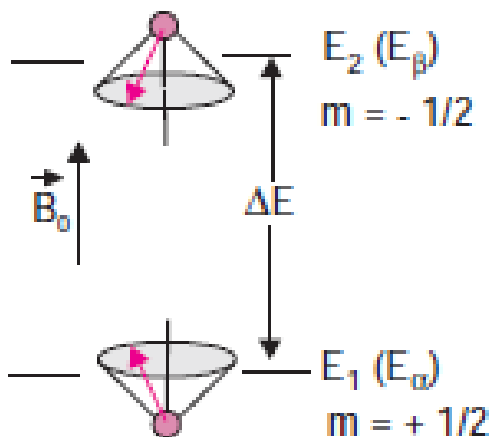
Absence d'orientation privilégiée

En présence d'un champ magnétique B_0 uniforme



Les spins prennent $(2I + 1)$ orientations définies

Énergie des spins



Les deux états de spin ont des énergies différentes. Ils tournent autour de l'axe du champ magnétique B_0 . Il y a plus de spins α (basse énergie) que de spins β (haute énergie).

La différence ΔE , entre les deux états, est de :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

■ Fréquence de Larmor

❖ D'un point de vue analytique, si on peut mesurer la différence d'énergie qui sépare dans un champ B_0 les **deux populations** (dans le cas où $I = 1/2$), on pourra identifier le noyau correspondant d'après sa constante gyromagnétique γ . **Pour évaluer cette différence d'énergie** on va, comme en spectroscopie optique, créer les conditions de passage de l'un à l'autre des niveaux, c'est à dire provoquer un signal de résonance. Pratiquement on irradie les noyaux placés dans le champ magnétique avec une source de radiations électromagnétiques de fréquence variable dont la direction de propagation est perpendiculaire au champ extérieur. Il y aura absorption si :

$$h\nu = E_2 - E_1$$

Ce qui conduit à la relation suivante: $\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$

Cette expression très importante et générale, est appelée **relation de Larmor**. Elle relie le champ magnétique dans lequel baignent les noyaux considérés et la fréquence de la radiation électromagnétique qui provoque la condition de résonance.

- La fréquence de Larmor d'un noyau croît avec B_0 . Elle est située dans le domaine des ondes courtes et varie si le champ est de 1 tesla, de 42,5774 MHz pour le noyau d'hydrogène (proton), à 0,7292 MHz pour l'or.
- **Les appareils sont désignés par la fréquence à laquelle les protons entrent en résonance, même s'ils sont prévus pour faire l'étude d'autres noyaux.**

Valeurs, en MHz, de quelques fréquences de résonance pour $B_0 = 1$ T.

noyau N	^1H	^{19}F	^{31}P	^{13}C	^{15}N
fréquence ν	42,58	40,06	17,24	9,71	4,32

En général, la notation est la suivante:

$$\nu_0 = \frac{\gamma \cdot B_0}{2\pi}$$

$\nu_0 \rightarrow$ fréquence de LARMOR (s^{-1} ou Hz)

$\gamma \rightarrow$ rapport gyromagnétique ($\text{rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$)

$B_0 \rightarrow$ champ magnétique (Tesla, T)

$\pi \rightarrow$ radian, rad

La fréquence de LARMOR est aussi appelée
fréquence de résonance

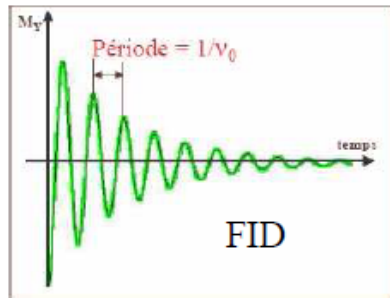
Dispositif expérimental

Une bobine est placée à proximité de l'échantillon.

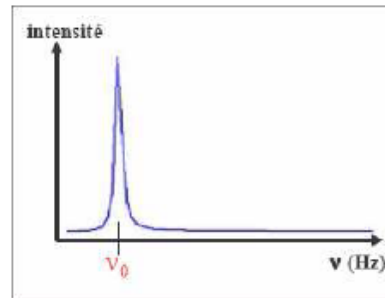
Elle émet une onde électromagnétique dont la fréquence est judicieusement choisie

$$\Delta E = h \cdot \nu_0$$

→ **Phénomène de résonance**



FT



Signal obtenu → intensité = f(temps)

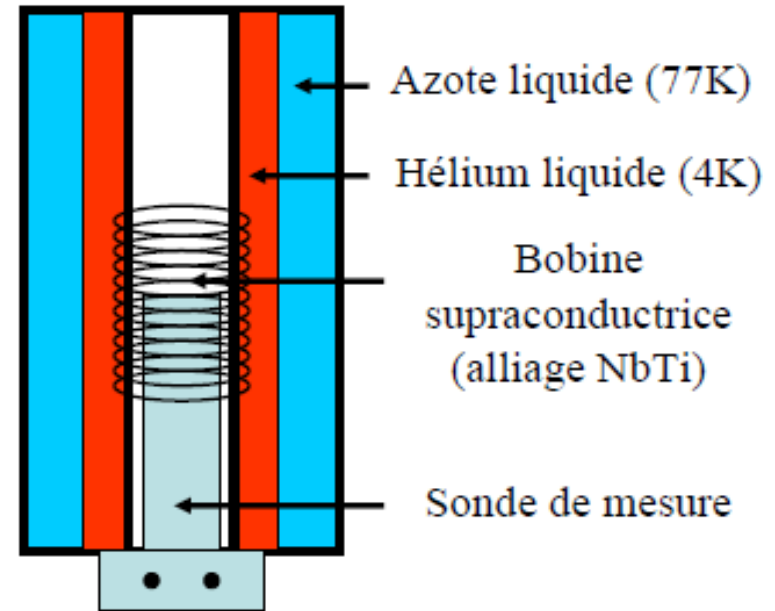
intensité = f(fréquence)



Aimant supraconducteur

(à l'origine du champ magnétique B_0)

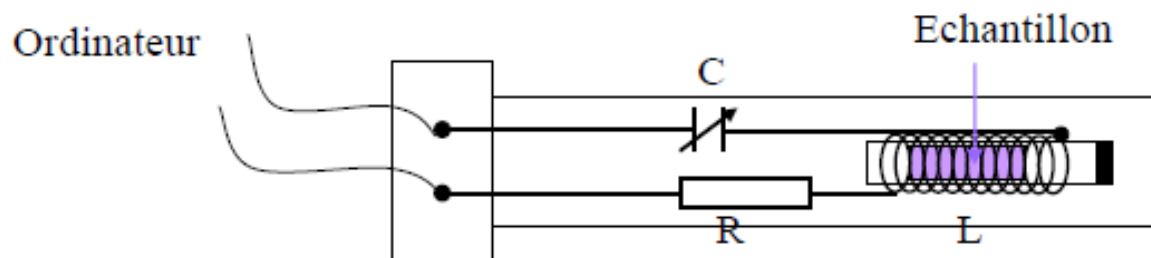
Électro-aimant constitué d'un solénoïde alimenté par un courant continu stabilisé.



Passage du courant → élévation de température de l'aimant
→ circuit de refroidissement de l'aimant

$B_0 > 2$ Tesla → utilisation de cryoaimants utilisant des bobines supraconductrices refroidies à l'hélium liquide

Émetteur-récepteur de radiofréquences RF



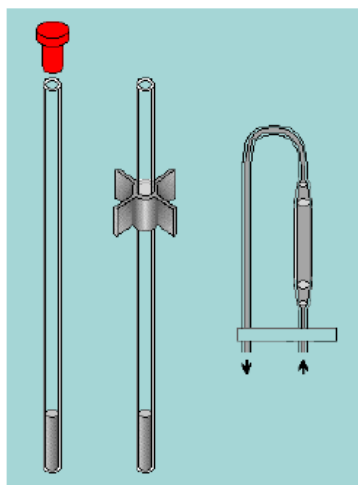
Cet émetteur est constitué d'une bobine alimentée par un courant alternatif (de fréquence égale à la fréquence de Larmor).

Après l'impulsion, cette bobine est utilisée en récepteur pour capter le FID

Ordinateur

Couplé à l'émetteur-récepteur et aux différents éléments constitutifs de l'appareillage RMN

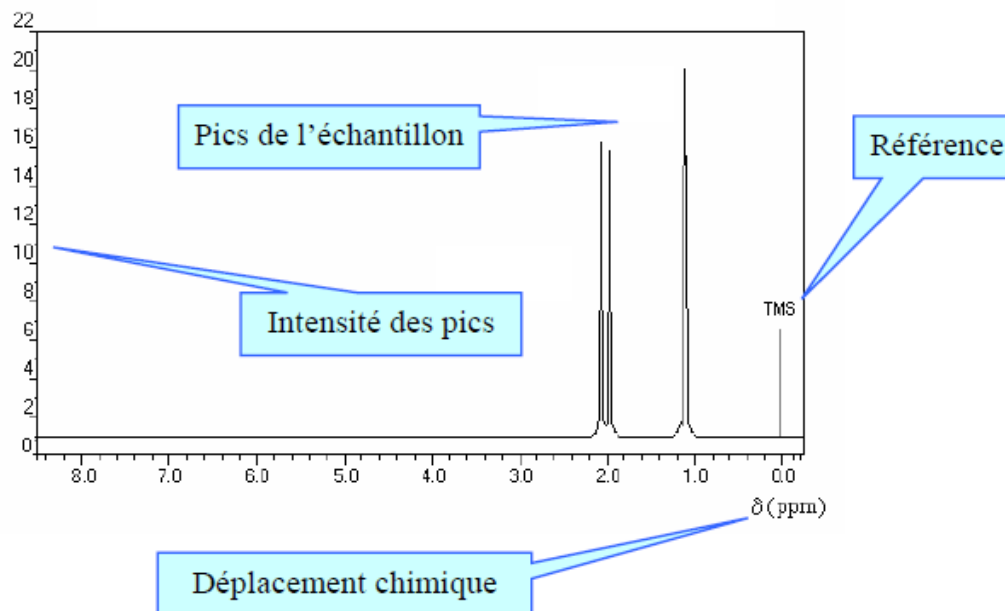
Tubes RMN



C'est une petite éprouvette de verre dont les dimensions (pour la RMN du proton) sont données ci-dessous. Elle est fabriquée avec précision puisqu'elle doit tourner.

longueur du tube: 18 cm
diamètre externe: 5 mm
diamètre interne: 4 mm

Comment se présente un spectre RMN ^1H ?



Ce qu'il faut retenir!

La spectroscopie par **résonance magnétique nucléaire** ou **RMN** est basée sur l'énergie que possèdent certains noyaux lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et soumis à un rayonnement électromagnétique.

La RMN est une méthode spectroscopique permettant l'identification et la détermination de structure géométrique de molécules organiques. Elle est aujourd'hui utilisée aussi bien en analyse structurale qu'en analyse quantitative.

Les noyaux de ^1H peuvent absorber des radiations électromagnétiques à une fréquence donnée lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique généré par un aimant. Cette fréquence, appelée « fréquence de résonance » est caractéristique de ces noyaux.

LE DÉPLACEMENT CHIMIQUE

🌐 Sur la base de l'équation fondamentale de la RMN (fréquence de Larmor), l'interaction entre une énergie et un champ magnétique intense appliqué à tous les protons, ne devrait conduire qu'à un seul pic de protons.

Fort heureusement, la situation n'est pas si simple. Un proton dans une molécule est, de manière infime, blindé par son nuage électronique, dont la densité varie avec l'environnement chimique. Ces variations conduisent à des différences dans la position du déplacement chimique.

🌐 **L'équation fondamentale de la RMN pour tous les protons est maintenant réécrite pour un ensemble de protons équivalents dans une molécule.**

$$V_{\text{eff}} = \gamma / 2\pi B_0 (1 - \sigma) \quad \sigma: \text{constante d'écran}$$

● Cet effet d'écran magnétique, appelé *blindage*, conduit à un décalage de la fréquence de résonance par rapport à celle qu'on observerait pour le même noyau dans le vide.

● L'effet d'écran est quantifié au moyen de la constante d'écran σ qui apparaît dans la formule reliant le champ effectif qui atteint le noyau avec le champ extérieur B_0 :

$$B_{\text{eff}} = B_0(1 - \sigma)$$

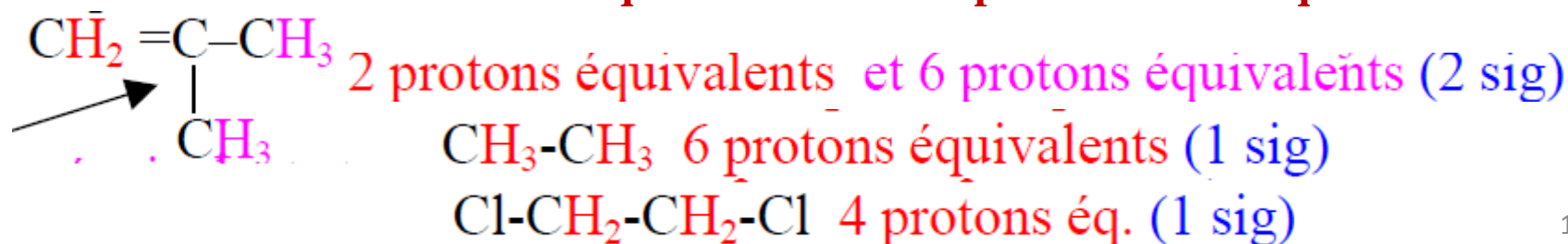
● Toute variation de σ se répercute sur la fréquence de résonance du noyau correspondant. Ce phénomène est appelé **déplacement chimique**. On observe autant de déplacements chimiques différents que la molécule comporte de valeurs d'écran σ différentes.

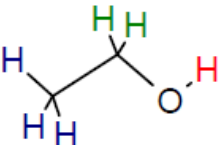
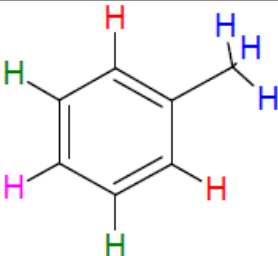
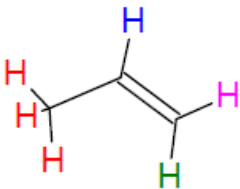
● Des électrons sous l'influence d'un champ magnétique circulent et, en circulant, génèrent leur propre champ magnétique qui s'oppose au champ appliqué; d'où le blindage.

● La différence dans la position de l'absorption d'un proton donné par rapport à la position d'absorption d'un proton de référence est appelée le **déplacement chimique** de ce proton.

Protons équivalents

● Nous avons maintenant le concept que des protons dans des environnements chimiques « différents » ont des déplacements chimiques différents. Inversement, les protons qui sont dans le même environnement chimique ont le même déplacement chimique.

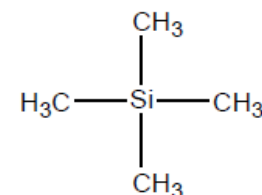


Éthanol		Il y a trois groupes de protons équivalents : <ul style="list-style-type: none"> - le H du groupe hydroxyle -OH - les 2 H du groupe méthylène -CH₂- - les 3 H du groupe méthyle -CH₃
Toluène		Il y a quatre groupes de protons équivalents : <ul style="list-style-type: none"> - les 3 H du groupe méthyle -CH₃ - les 2 H du groupe phényle en position 1-2 du groupe méthyle - les 2 H du groupe phényle en position 1-3 du groupe méthyle - le H du groupe phényle en position 1-4 du groupe méthyle
Propène		Il y a quatre groupes de protons équivalents : <ul style="list-style-type: none"> - les 3 H du groupe méthyle -CH₃ - le H sur le deuxième atome de carbone double liaison - le H sur le premier atome de carbone de la double liaison - le H sur le premier atome de carbone de la double liaison. <p><i>Les deux protons sur le premier atome de carbone ne sont pas équivalents car leur environnement diffère du fait de l'impossibilité de rotation autour de la double liaison.</i></p>

Composé de référence:

Le composé de référence le plus couramment utilisé est le tétraméthylsilane (TMS). Historiquement et maintenant par convention, le pic de référence du TMS est placé à la droite du spectre et définit le zéro, que l'échelle soit en Hz ou en ppm. Le terme blindé signifie vers la droite et déblindé vers la gauche.

- Un seul type de proton
- Inerte chimiquement
- Apolaire
- Point d'ébullition peu élevé (~ 20°C)
- Bon marché



Tétraméthylsilane (TMS)

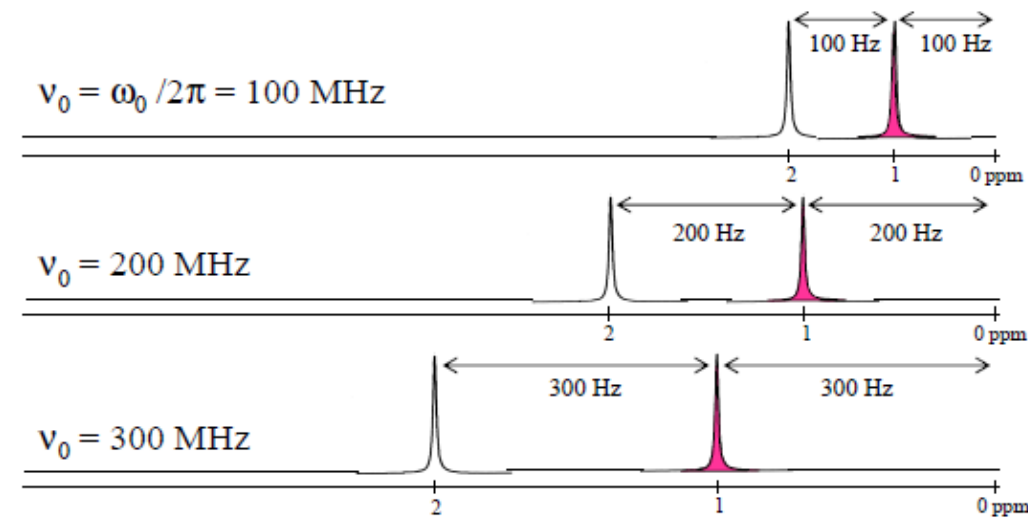
Mesure des déplacements chimiques et échelle en RMN

Les déplacements chimiques peuvent s'exprimer en unité sans dimension (représenté par δ ou ppm), en partant du déplacement chimique zéro du TMS et sont indépendants de la fréquence désignant le spectromètre utilisé. Ceci est réalisé en divisant le déplacement chimique d'un pic donné en Hz par la fréquence désignant le spectromètre, en MHz.

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{réf.}}}{\nu_{\text{appareil}}} \cdot 10^6 = \frac{\Delta \nu}{\nu_{\text{appareil}}} \cdot 10^6$$

Par exemple nous pourrions placer un pic de proton à 1200 Hz sur une échelle de 300MHz: **1200Hz/300MHz = δ 4 ou 4ppm.** Ou bien, nous pourrions utiliser un spectromètre de 600MHz où ce même pic de proton serait maintenant à 2400 Hz mais les unités δ resteraient les mêmes.

Le déplacement chimique est de ce fait invariable avec le champ magnétique appliqué.



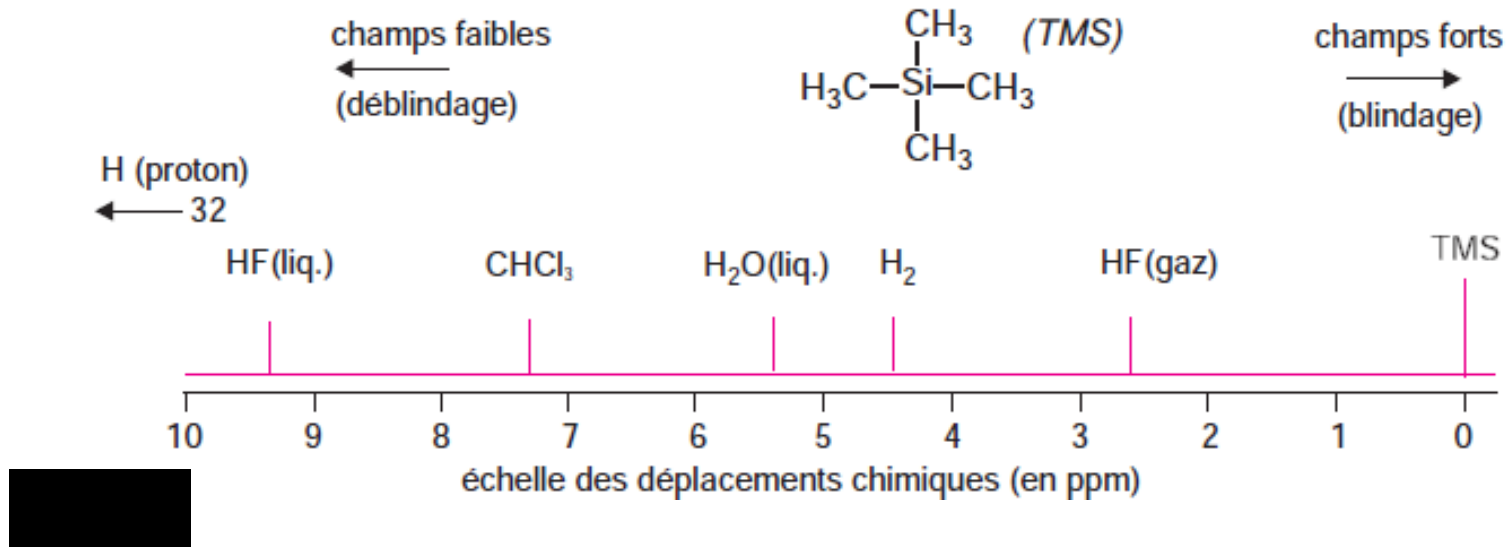
Le champ magnétique le plus intense nécessaire et disponible pourrait être utilisé pour étaler les déplacements chimiques. Ce qui signifie une grande séparation des signaux.

Noyaux blindés ou déblindés

■ Dans une molécule, l'environnement électronique et stérique de chaque noyau crée un rempart plus ou moins efficace qui le protège de l'effet du champ extérieur B_0 .

C'est l'origine du **déplacement chimique**. Plus cet effet d'écran est marqué, plus les noyaux sont dits *blindés*

Si l'on regarde un spectre, on dira que les signaux situés à droite résonnent à *champ fort*, et, en corollaire, que les signaux à gauche correspondent à des noyaux *déblindés* et qu'ils résonnent à *champ faible*



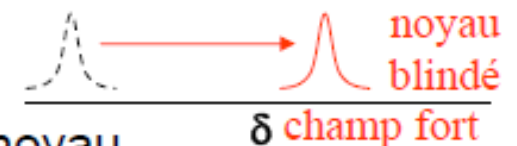
Remarque : alors qu'en spectroscopie UV-visible, on parle de bande d'absorption, en spectroscopie RMN, on parle de signal.
Les valeurs des déplacements chimiques sont le plus souvent comprises entre 0 et 10 ppm.

Ce qu'il faut retenir

- les variations de la densité électronique autour des noyaux causent leur blindage ou déblindage par rapport au champ magnétique externe

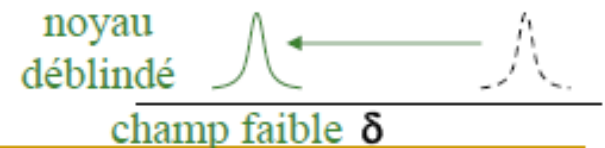
- blindage :

- *diminution du champ effectif* ressenti par un noyau, en raison d'une *haute densité électronique locale*
- nécessite un *champ externe plus fort*; ou une *plus haute fréquence de résonance*



- déblindage :

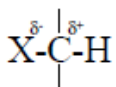
- *augmentation du champ effectif* ressenti par un noyau, en raison d'une *basse densité électronique locale*
- nécessite un *champ externe plus faible*; ou une *plus basse fréquence de résonance*



Facteurs affectant les déplacements chimiques

L'examen d'un grand nombre de spectres de RMN fait apparaître des facteurs généraux responsables d'effets prévisibles et cumulables sur le déplacement chimique.

● Effet de l'électronégativité



Le concept d'électronégativité des substituants voisins du proton étudié donne une indication fiable du déplacement chimique. Les groupes électro attracteurs causent généralement un déplacement chimique vers les champs faibles, déblindant ainsi les hydrogènes à proximité.

	CH ₃ F	CH ₃ OH	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	TMS
Electronégativité (χ)	4,0	3,5	3,1	2,8	2,5	1,0
δ (ppm)	4,26	3,40	3,05	2,68	2,16	0,00

Plus X est électronégatif, plus l'effet est important

L'effet diminue avec la distance

—CH₃
~0,9 ppm

—CH₂Cl
~3,7 ppm

—CHCl₂
~5,8 ppm

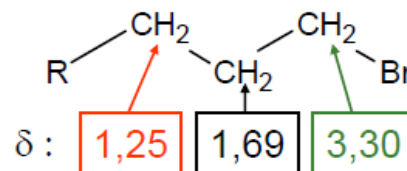
Les électrons qui se meuvent dans le voisinage d'un noyau de ¹H créent un petit champ magnétique local qui tend à produire un blindage du noyau vis-à-vis du champ magnétique appliqué. En d'autres termes, les électrons créent un écran entre le noyau d'hydrogène et le champ magnétique exercé par l'appareil, ce qui induit le blindage du noyau.

En présence d'atomes de chlore (le chlore est un élément électronégatif), la densité électronique est alors appauvrie et, en conséquence, le noyau se « déblinde ».

- l'effet de déblindage par l'électronégativité est additif :

CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	CH ₃ Cl
δ 7,27	δ 5,30	δ 3,05

- ... et atténué par la distance :



🌿 Prédisez quel sera l'ordre des déplacements chimiques correspondant aux divers signaux des ¹H du 1-bromopropane.

● Effet de l'hybridation

✚ Les atomes d'hydrogène fixés à un atome de carbone prenant part à une liaison multiple ou à un cycle aromatique apparaissent généralement à des champs faibles, contrairement aux atomes d'hydrogène attachés à des atomes de carbone saturés.

C-CH2-C
 $\delta : 1,2-1,35$

CH2=C
 $4,6-5,0$

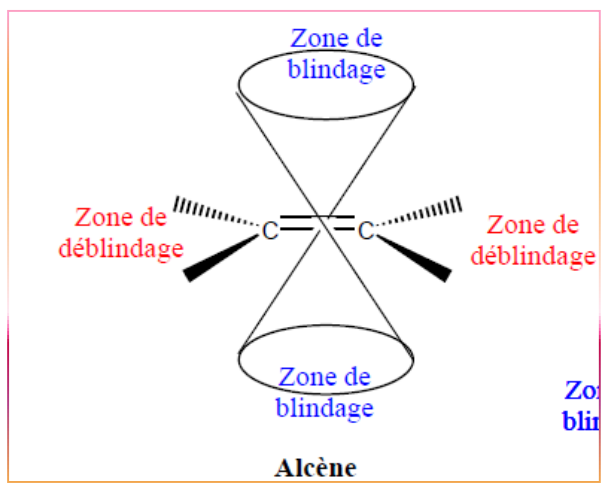
-CH=C
 $5,2-5,7$

H-c1ccccc1
 $6,6-8,0$

H-Csp ³	H-Csp ² (alcène)	H-Csp ² (aromatique)
$\delta 0,8 - 4$	$\delta 4,5 - 7$	$\delta 6 - 9,5$

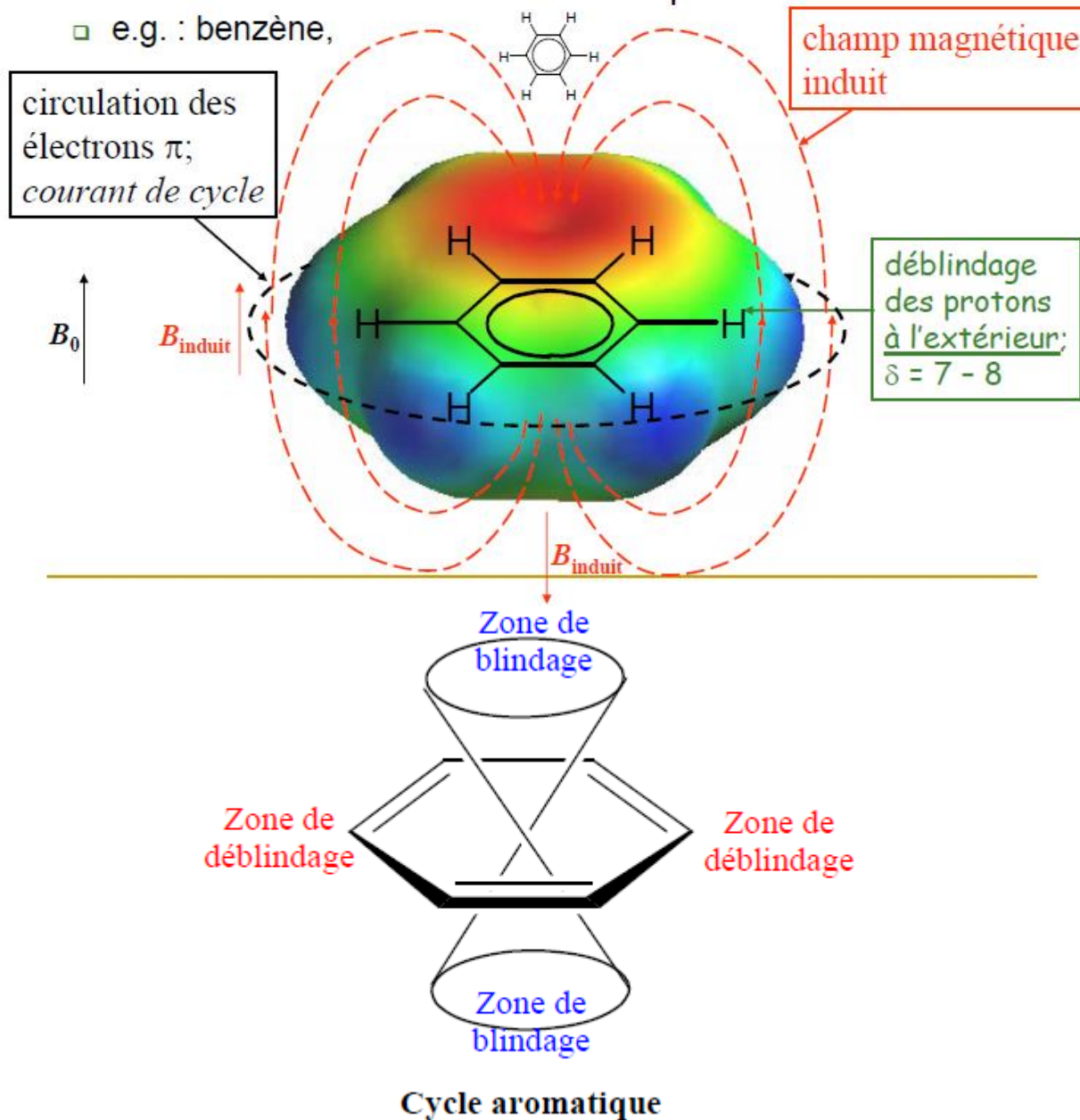
✚ Le déplacement chimique dans ce cas est dû à **l'anisotropie diamagnétique**. Cette propriété décrit un environnement dans lequel les champs magnétiques se trouvent à des points différents dans l'espace.

Les électrons π sont moins liés aux atomes que les électrons σ . Ils ont donc plus de liberté de mouvement en présence du champ magnétique appliqué et leur mouvement suit un trajet circulaire.



■ considérons les anneaux aromatiques :

□ e.g. : benzène,

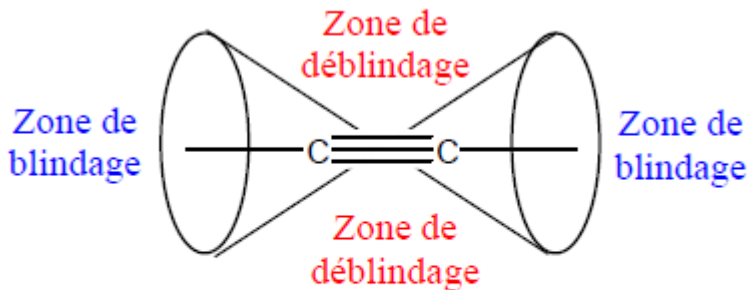
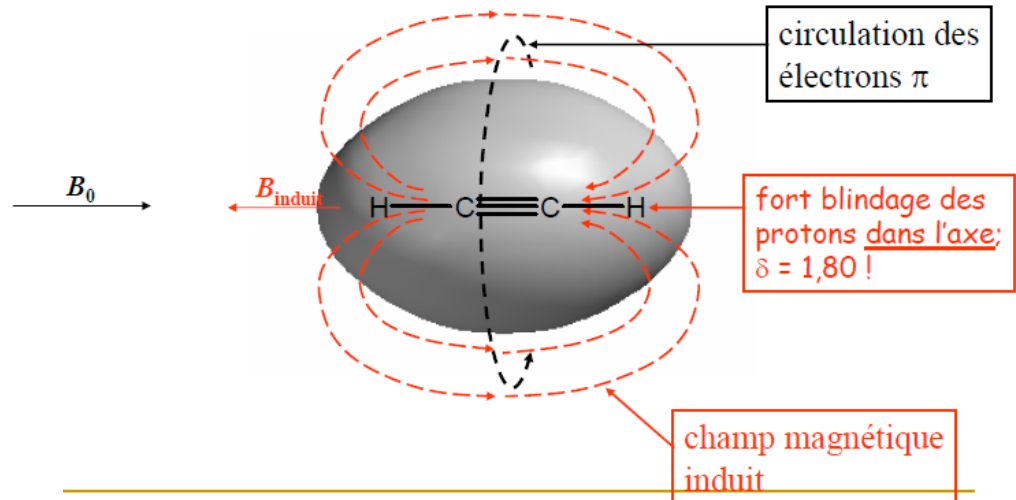


Autres anomalies

■ On ne s'attend pas à trouver les protons de l'acétylène à δ 1.80 c'est-à-dire plus blindés que les protons éthyléniques (δ 5.25). De même, le fait de trouver le proton aldéhydique de l'acétaldéhyde à δ 9.97 est inattendu.

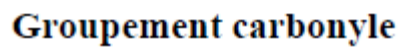
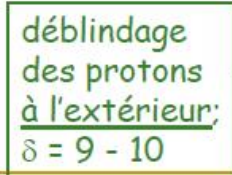
■ considérons les liaisons triples terminales :

□ e.g. : acétylène, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$

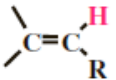
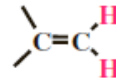
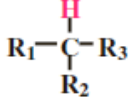
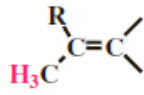


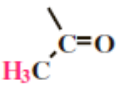
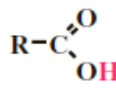


Alcyne

- C[C@H](O)C(=O)O



☐ Quelques exemples de déplacements chimiques usuels sont indiqués sur les *tableaux*.

Protons	δ (ppm)	Protons	δ (ppm)
$\text{H}_3\text{C}-\text{R}$	0,8 – 1		4,5 – 6
$\text{R}_1-\text{CH}_2-\text{R}_2$	1,2 – 1,4		4,5 – 5
	1,5 – 2,5	Aromatiques	6,0 – 9,0
	1,5 – 2		9,4 – 10
$\text{H}_3\text{C}-\text{Ar}$	2,1 – 2,5		9,7 – 10,7
	2,2 – 2,6	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	1,8 – 3,1
$\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{R}$	3,3		10 – 13
$\text{R}-\text{CH}_2-\text{X}$	3,1 – 3,7		

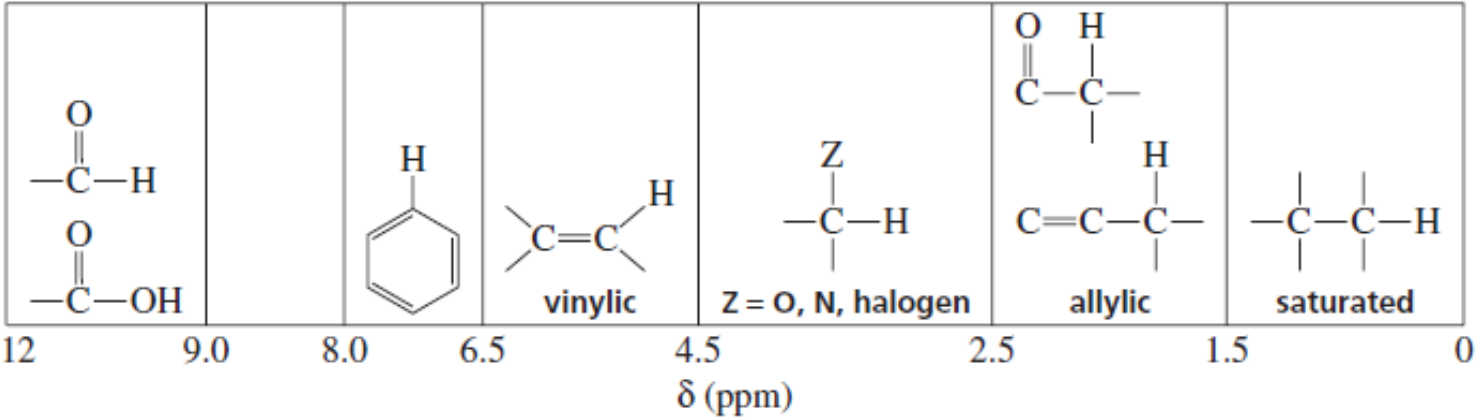

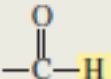
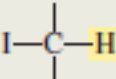
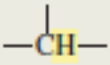
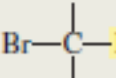
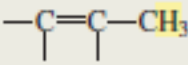
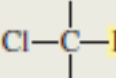
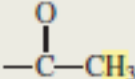
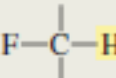
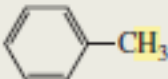
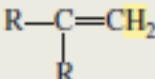
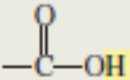
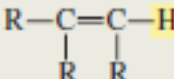
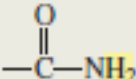


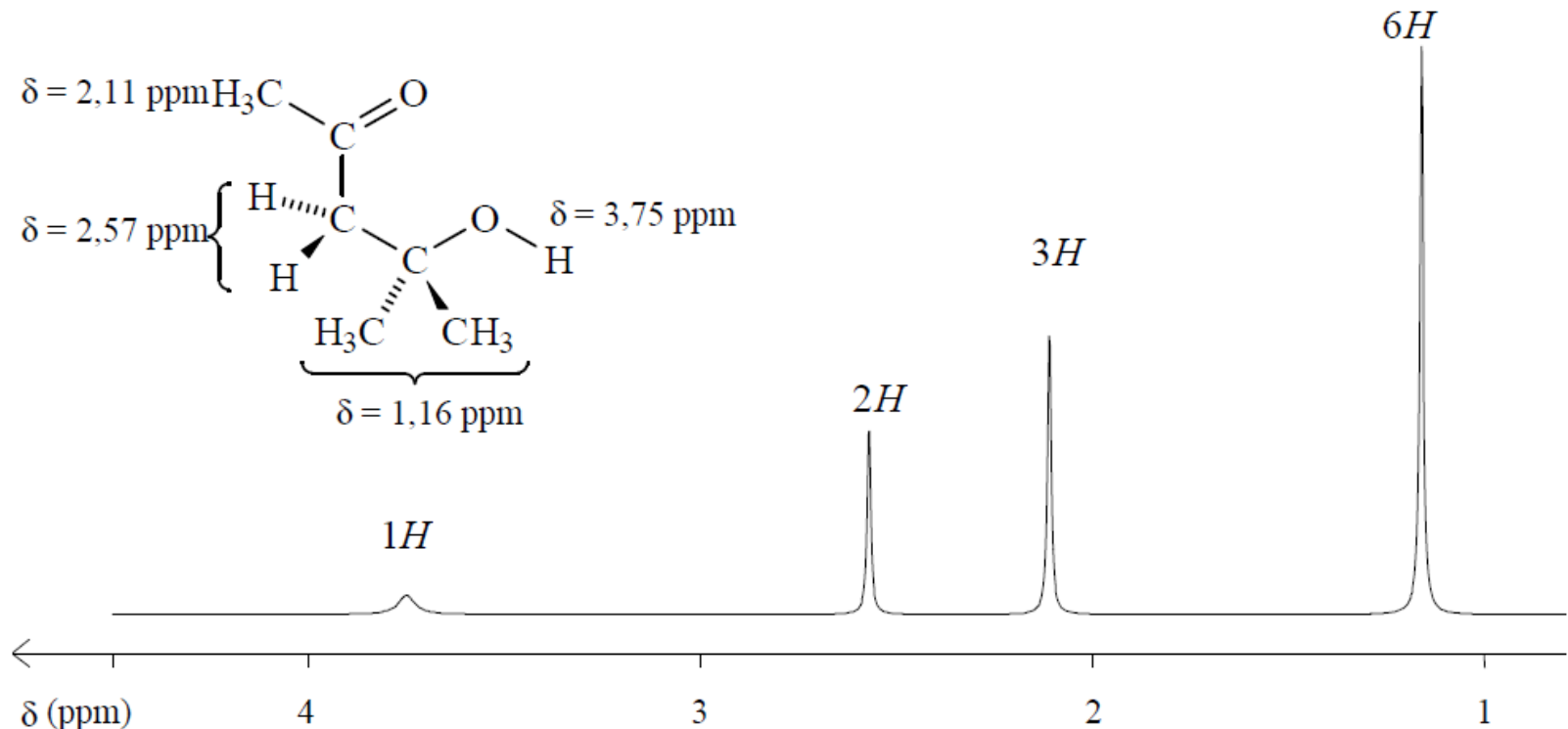
Table 14.1 Approximate Values of Chemical Shifts for ^1H NMR^a

Type of proton	Approximate chemical shift (ppm)	Type of proton	Approximate chemical shift (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0		6.5–8
$-\text{CH}_3$	0.9		9.0–10
$-\text{CH}_2-$	1.3		2.5–4
	1.4		2.5–4
	1.7		3–4
	2.1		4–4.5
	2.3	$\text{R}-\text{NH}_2$	Variable, 1.5–4
$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	2.4	ROH	Variable, 2–5
$\text{R}-\text{O}-\text{CH}_3$	3.3	ArOH	Variable, 4–7
	4.7		Variable, 10–12
	5.3		Variable, 5–8

^aThe values are approximate because they are affected by neighboring substituents.

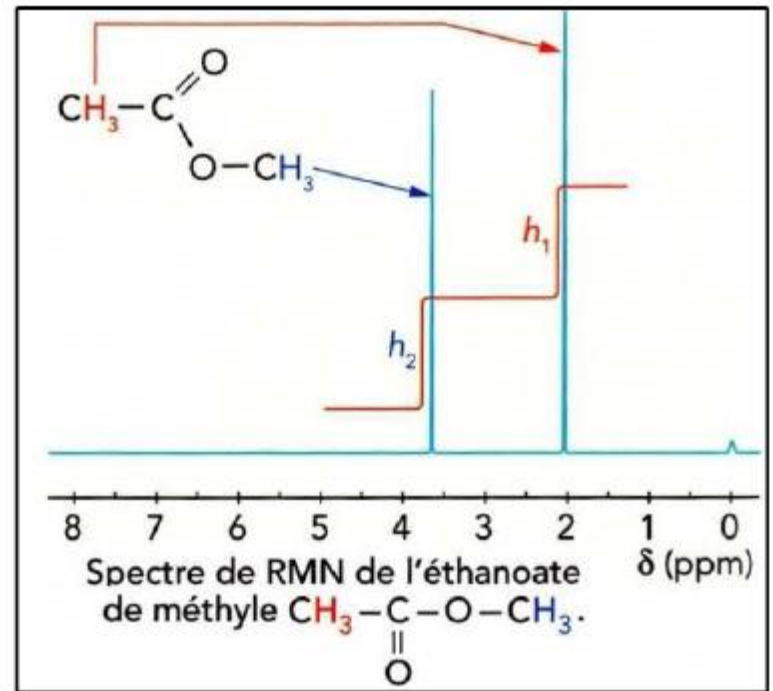
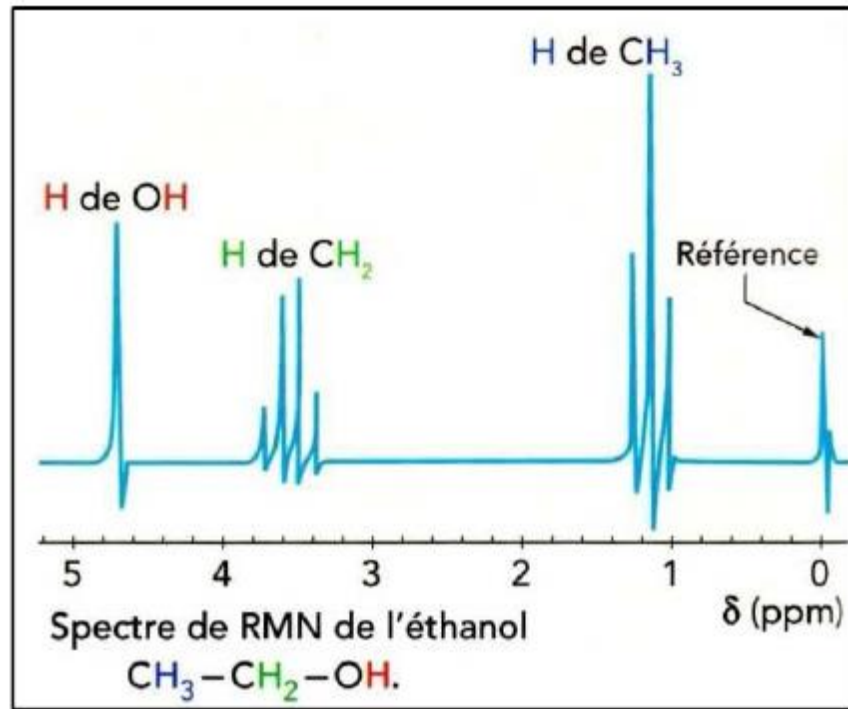
Notion de couplage - Multiplicité du signal

Considérons le spectre RMN ^1H de la 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one. Nous observons que les signaux sont formés de raies simples. L'attribution des signaux aux différents noyaux d'hydrogène est aisée, compte tenu des informations données par la courbe d'intégration.



Si chaque groupe de noyaux donne un signal unique, c'est par suite de l'équivalence en moyenne des différents noyaux au sein de chaque groupe méthyle et méthylène et l'absence d'interaction importante entre les différents groupes de noyaux.

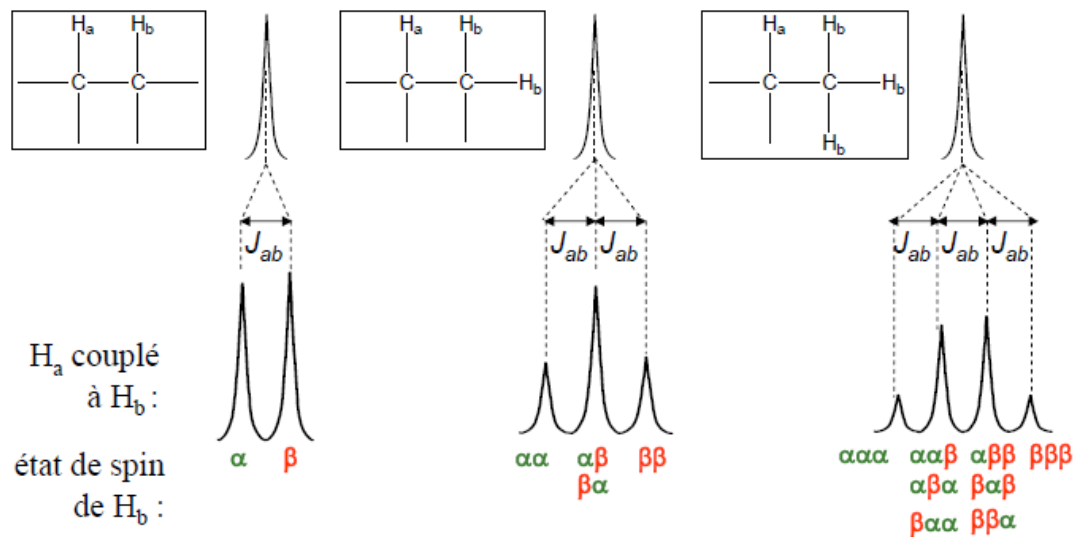
✚ Dans le spectre de l'éthanol $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$, le signal du groupe méthyle CH_3 présente 3 pics : c'est un **triplet**. Dans l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{—CO—O—CH}_3$, chaque groupe méthyle CH_3 apparaît sous forme de 1 seul pic : c'est un **singulet**. À quoi est due cette différence ?



🟢 Pour un groupe de protons équivalents, l'allure du signal dépend du nombre de protons qui sont directement voisins, c'est à dire positionnés sur l'atome de carbone voisin de l'atome porteur du groupe étudié.

La multiplicité du pic suit la règle des $n+1$, n étant le nombre de protons voisins. Si n protons équivalents sont portés par des atomes de carbone voisins, cela donne par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de $(n+1)$ pics appelés multiplets.

■ Explication de la règle de multiplicité



Proton seul	Protons couplés
$\delta (H_a) / \text{ppm}$	$\delta (H_a) / \text{ppm}$
Singulet	Doublet

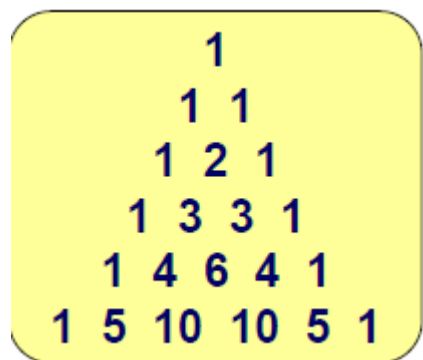
règle $N + 1$: si un noyau a N voisins, son signal sera divisé en $N+1$ pics

Nombre de protons voisins (N)	0	1	2	3	4	5	6
Multiplicité et nom du signal	singulet ($n+1 = 1$)	Doublet ($n+1 = 2$)	Triplet ($n+1 = 3$)	Quadruplet ($n+1 = 4$)	Quintuplet ($n+1 = 5$)	Sextuplet ($n+1 = 6$)	Heptuplet ($n+1 = 7$)
Allure							

Triangle de Pascal

- rapports des *intensités relatives* des pics individuels dans les multiplets

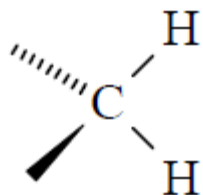
Nombre de H voisins, N	Nombre de pics, $N + 1$	Nom du multiplet (abrégé)	Rapports d'aire des pics
0	1	singulet (s)	1
1	2	doublet (d)	1:1
2	3	triplet (t)	1:2:1
3	4	quadruplet (q)	1:3:3:1
4	5	quintuplet (quin)	1:4:6:4:1
5	6	sextuplet (sex)	1:5:10:10:5:1
6	7	septuplet (sept)	1:6:15:20:15:6:1



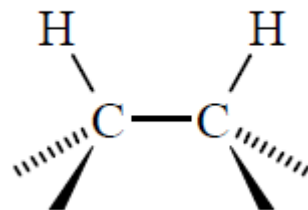
□ Cas de non couplage :

- Les quatre protons du 1,2-dichloroéthane sont équivalents; leur signal est un **singulet**: des **protons équivalents ne se couplent pas**.
- Le proton du groupe hydroxyle de l'éthanol $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ donne un **singulet**. **Ce fait est général** : Les protons des groupes hydroxyle **—OH**, carboxyle **—CO₂H**, amine **—NH₂** ou **—NH** — ne peuvent se coupler avec d'autres atomes d'hydrogène : ils donnent des **singulets**.

La constante de couplage



Couplage géminal



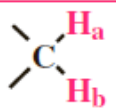
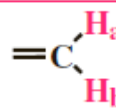
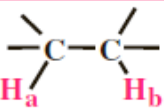
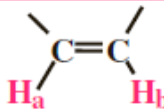
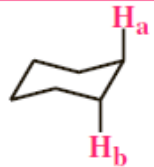
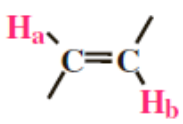

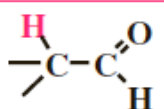

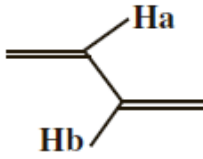
couplage vicinal

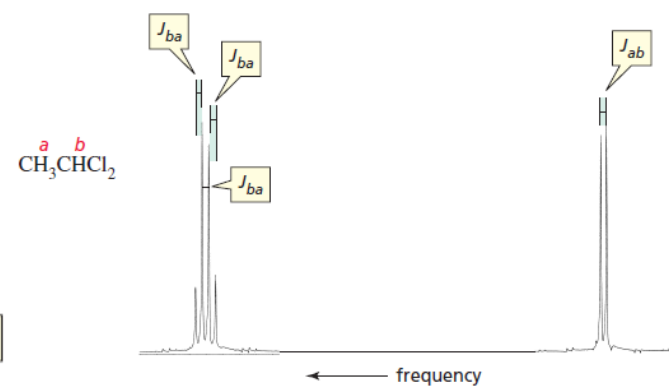
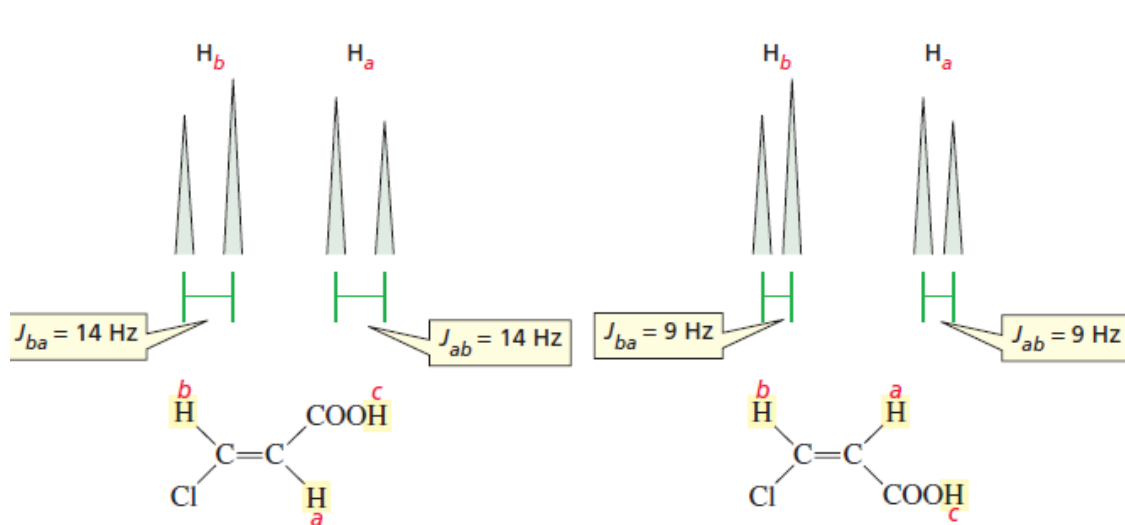
■ L'intensité du couplage entre deux atomes A et B séparés par n liaisons, est caractérisée par une constante de couplage notée J_{AB} dont la dimension est celle d'une fréquence et l'unité, le hertz. Les constantes pour $n \geq 3$ sont en général très faibles, inférieure à 1 Hz.

■ La constante de couplage J est indépendante du champ magnétique appliqué B_0 et alors que les déplacements chimiques s'étalent habituellement sur environ 3600Hz à 300MHz, les constantes de couplage excèdent rarement 20Hz.

■ La valeur des constantes de couplage est très sensible à la géométrie relative des protons considérés comme le montre le tableau suivant:

■ Ce tableau montre clairement que la constante de couplage permet de comprendre des problèmes de conformations et de configuration. On pourra, par exemple, distinguer un alcène Z d'un alcène E ou déterminer la conformation préférentielle lors de la rotation autour d'une liaison σ . Remarquons que, sauf exception, les couplages usuels s'effectuent sur des protons portés par un même atome ou des atomes voisins.

Protons	J (Hz)	Protons	J (Hz)
	10 – 18		0 – 3,5
	6 – 8		6 – 14
	5 – 12		11 – 18
	1 – 5		1 – 5
	1 – 5		9 – 13

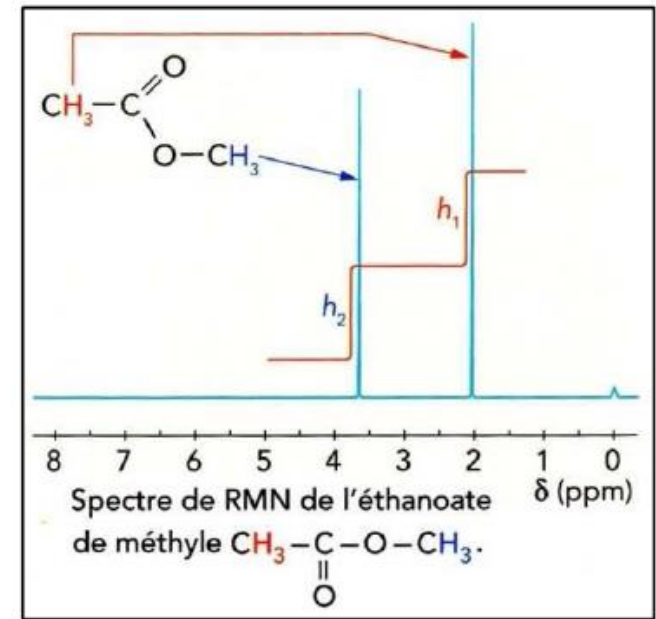
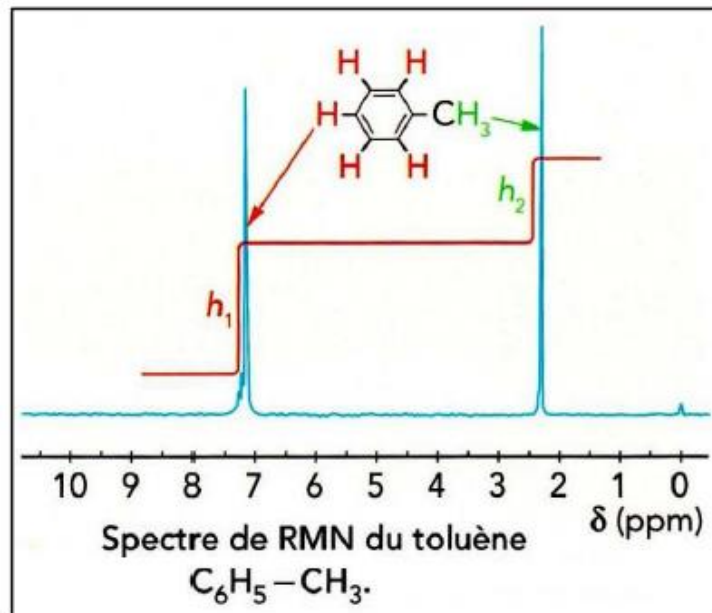


La courbe d'intégration

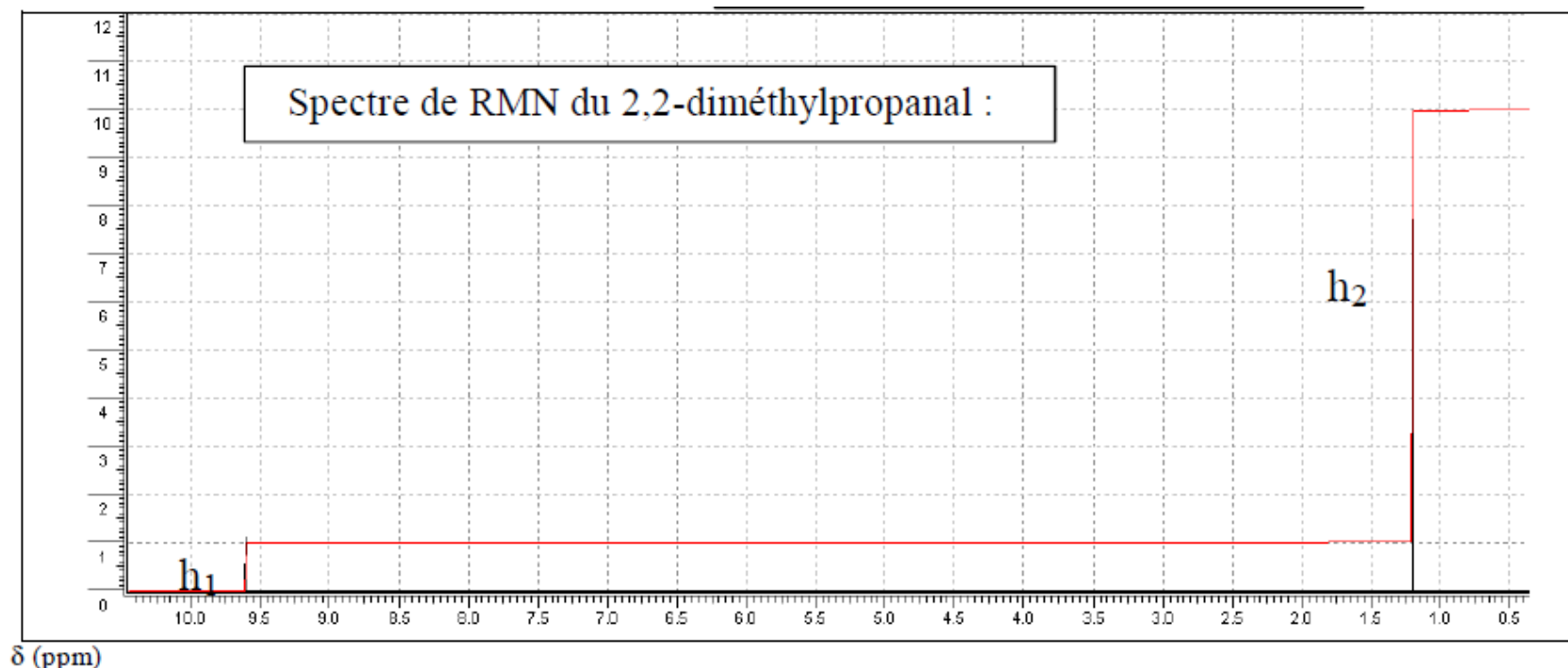
■ Sur les spectres suivants, une courbe superposée aux signaux présente des paliers. Cette courbe est appelée **courbe d'intégration des signaux**.

La hauteur séparant deux paliers successifs est proportionnelle au nombre de protons résonnant au déplacement chimique correspondant. Ainsi on peut constater que :

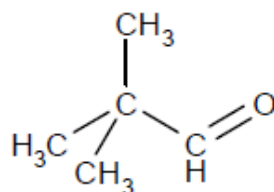
- pour le toluène $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_3$: $h_1 = 5/3 h_2$.
- pour l'éthanoate de méthyle
 $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_3$: $h_1 = h_2$.

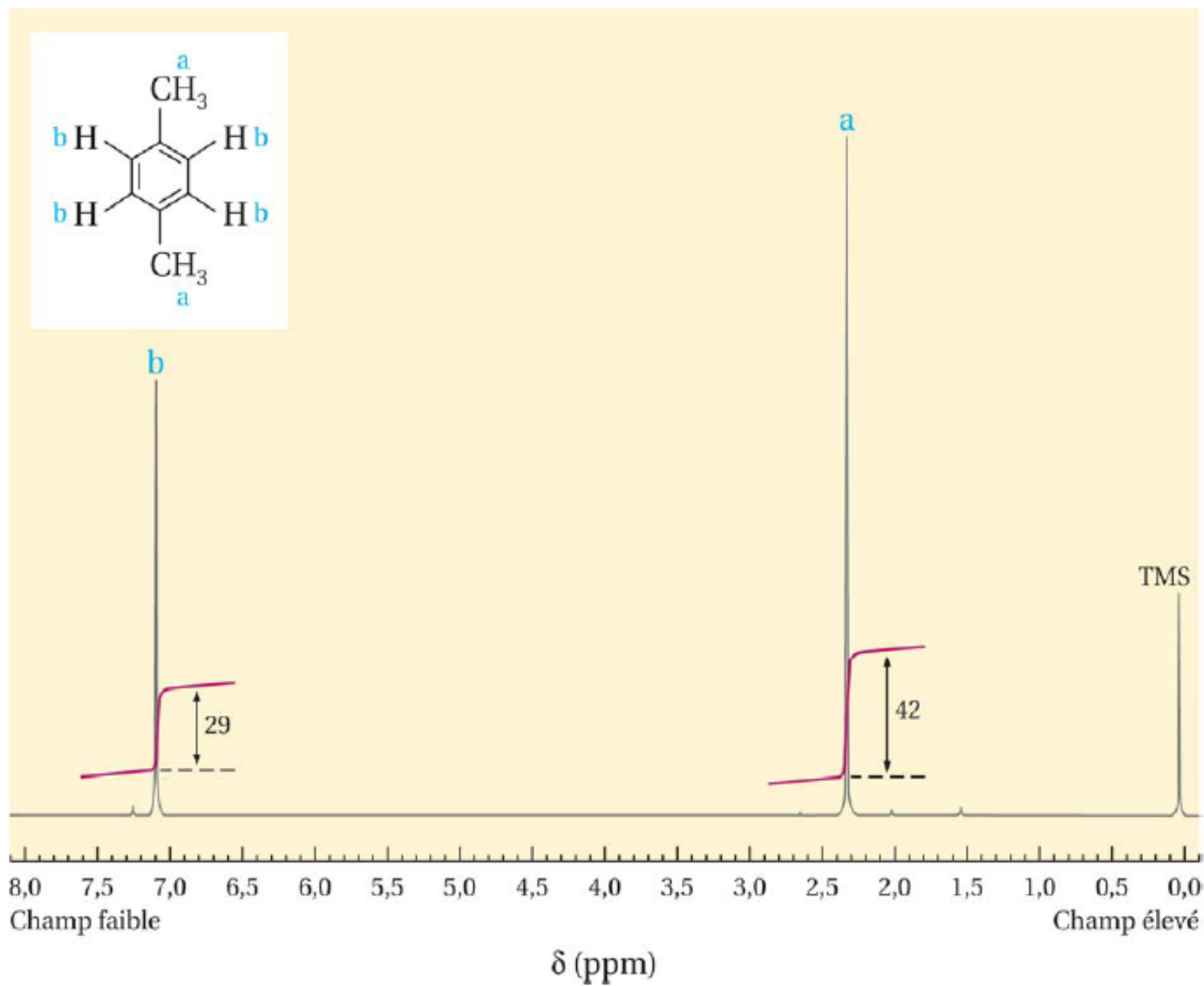


Dans un spectre de RMN, la courbe d'intégration permet de déterminer le nombre de protons équivalents résonnant pour une valeur donnée du déplacement chimique δ .



Le 2,2-diméthylpropanal possède 10 protons donc :
 $h_1 + h_2 = 10 \text{ carreaux} \Leftrightarrow 10H$
 Par proportionnalité, on obtient
 $h_1 = 1 \text{ carreau} \rightarrow 1H$
 $h_2 = 9 \text{ carreaux} \rightarrow 9H$

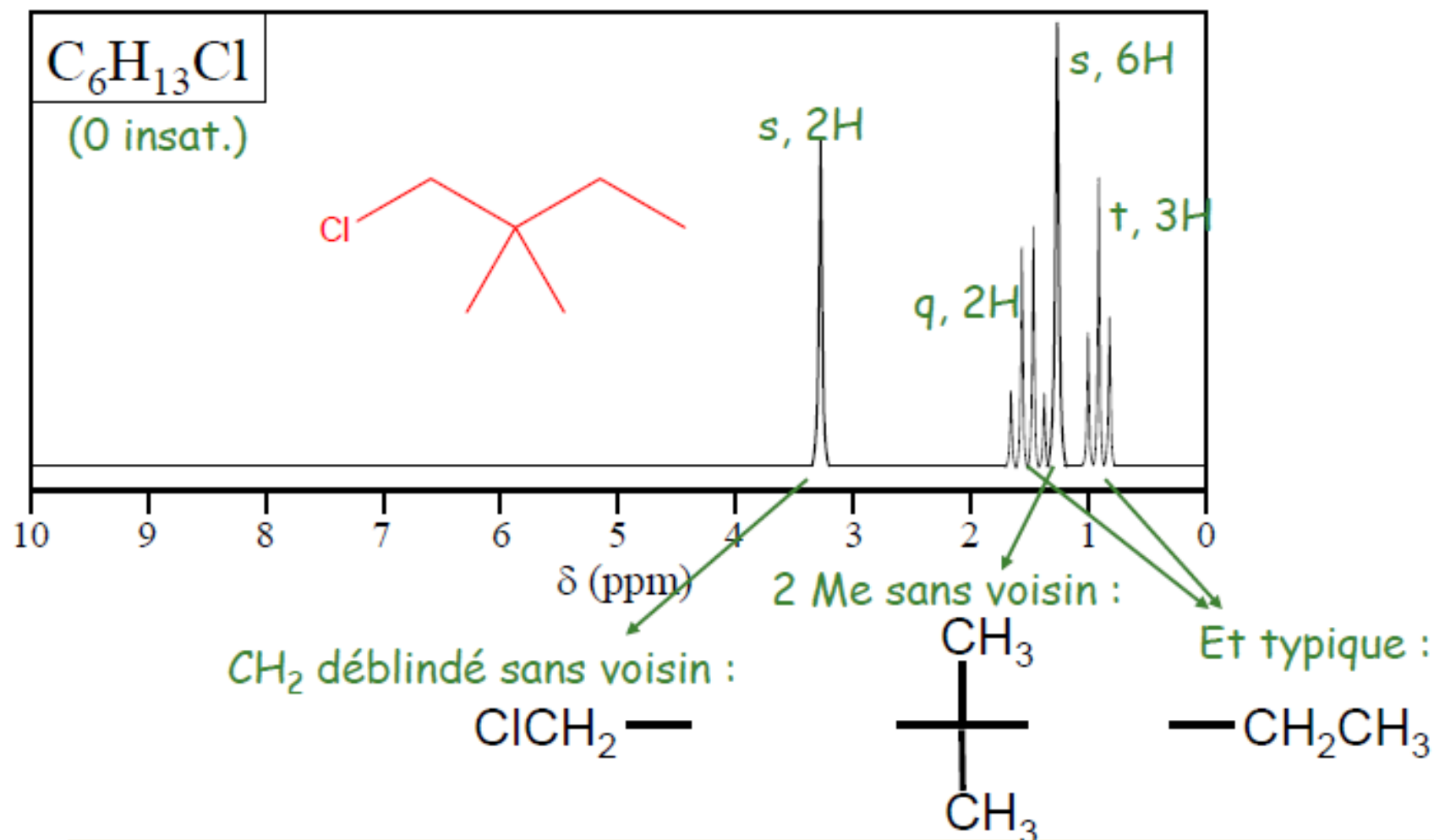


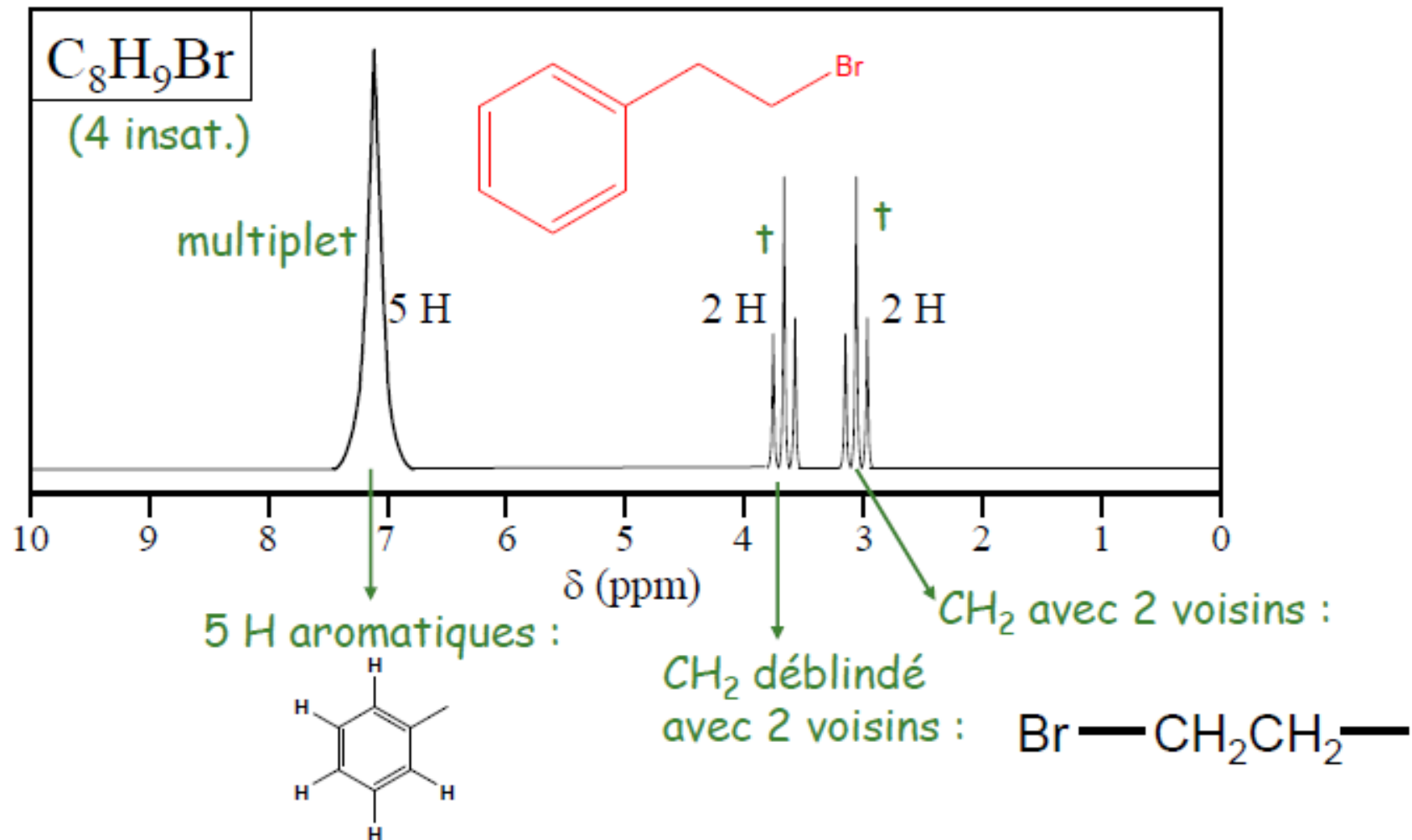


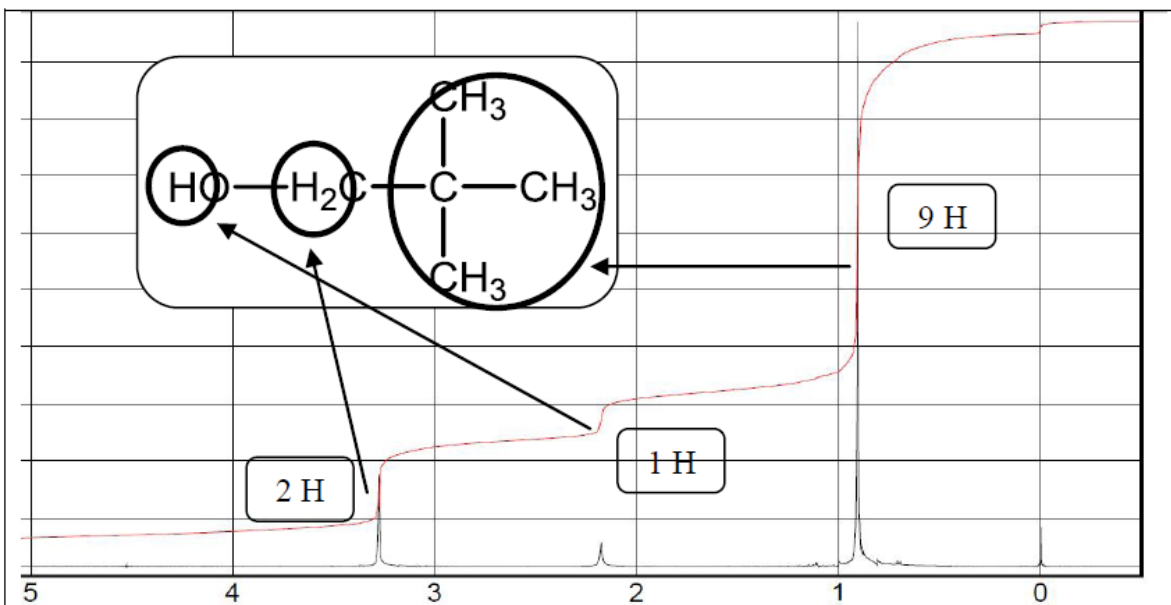
Analyse d'un spectre RMN du proton

■ Lors de l'analyse d'un spectre RMN ^1H , il est possible d'y visualiser les différents signaux, leurs déplacements chimiques (δ), leur multiplicité ainsi que les constantes de couplage (J). Toutes ces informations sont essentielles et complémentaires en vue de déterminer la structure moléculaire. Le spectre peut donner une autre information très importante: l'aire sous les pics. L'aire sous un pic d'un signal RMN ^1H est directement proportionnelle au nombre de noyaux de ^1H correspondant à ce pic. La courbe d'intégration sert à calculer le rapport des aires sous le pic.

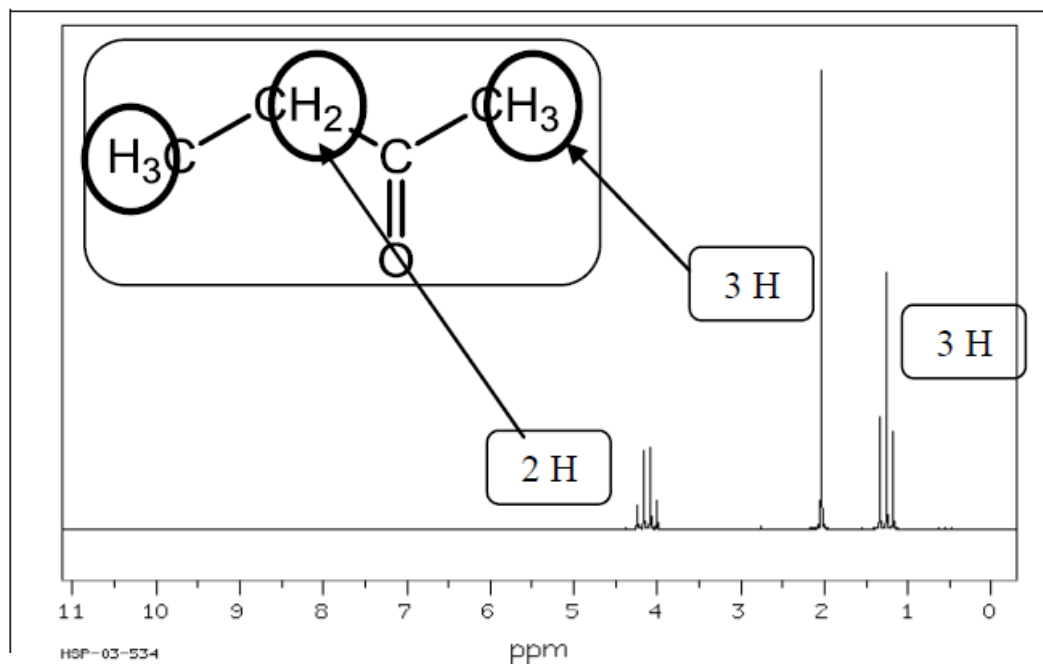
- 1) intégration :
 - nombre de protons équivalents
- 2) déplacement chimique (δ) :
 - environnement
- 3) multiplicité :
 - nombre de protons voisins
- 4) constantes de couplage (J) :
 - informations structurales



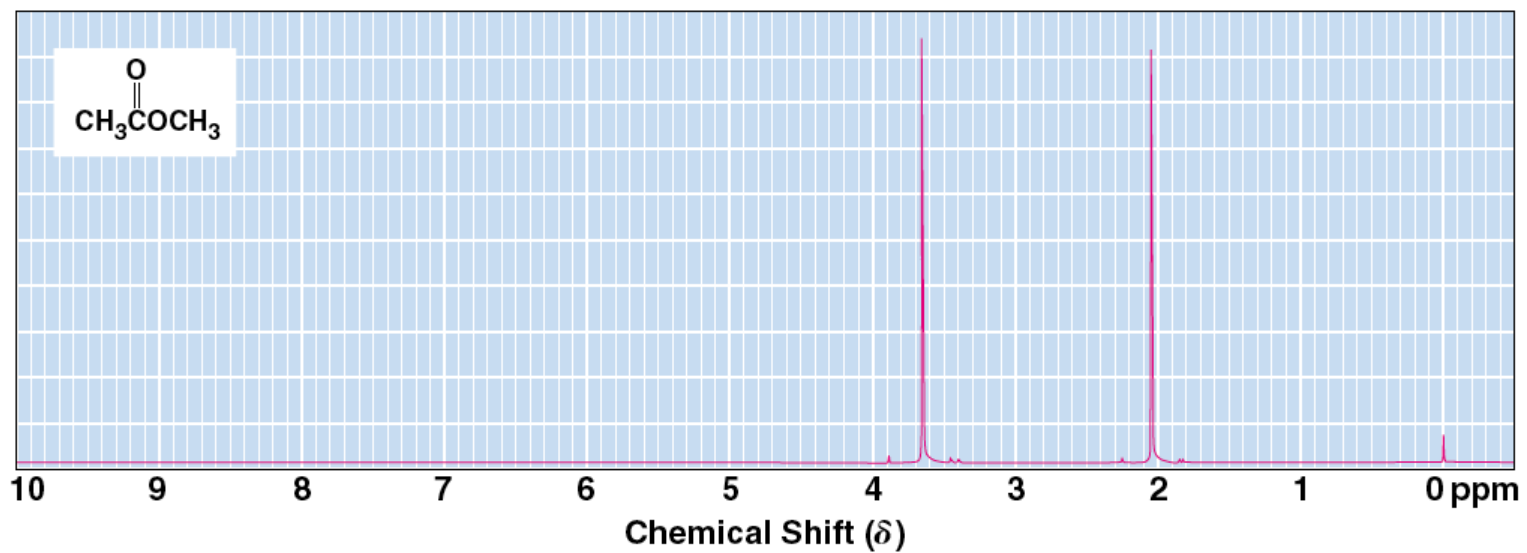
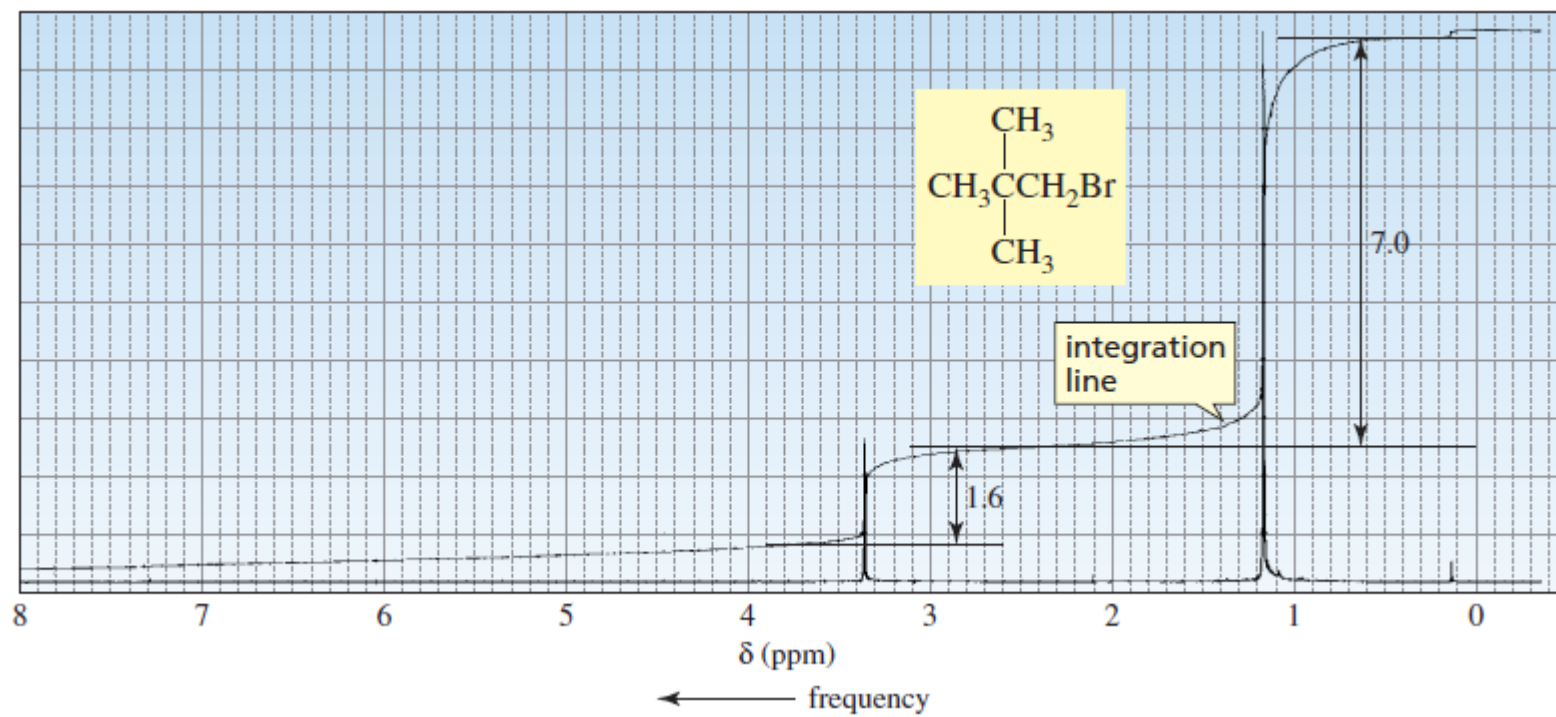


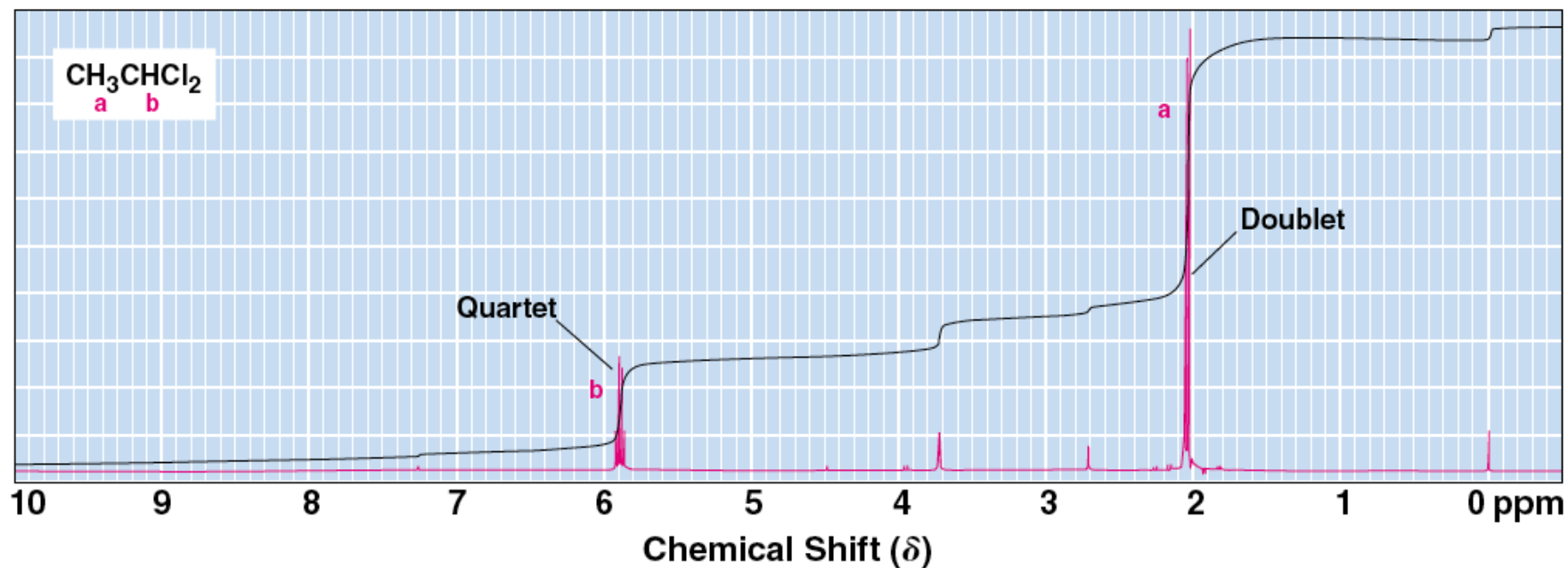
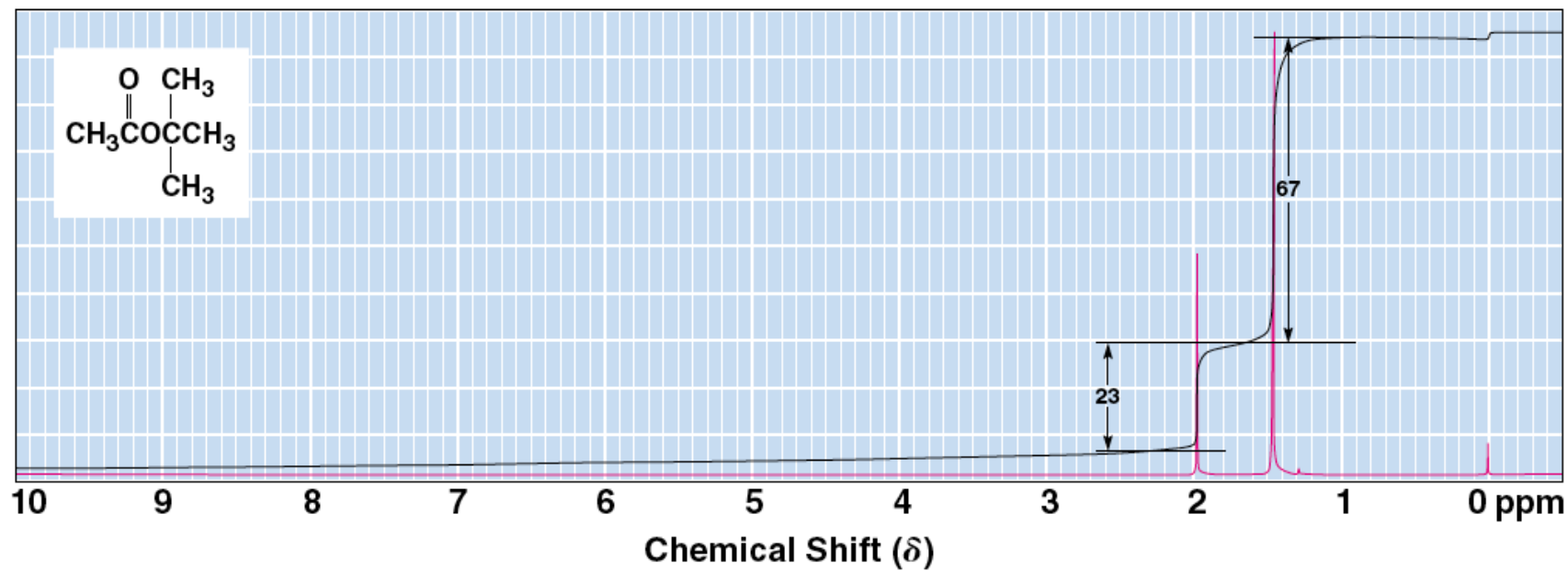


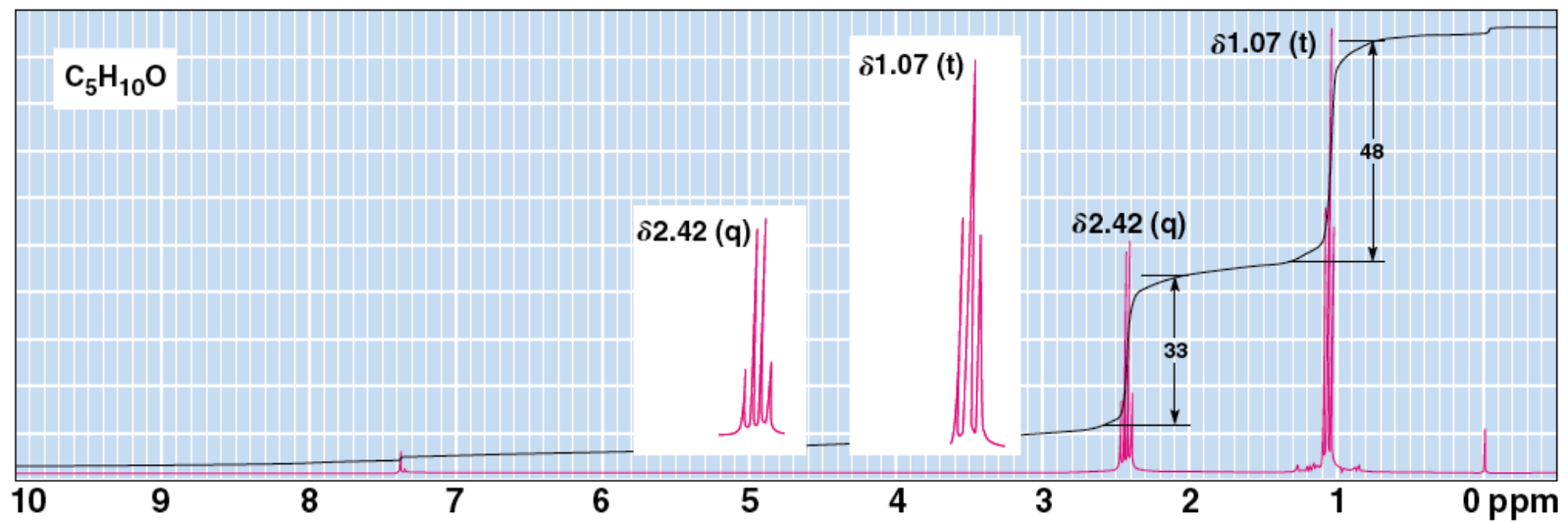
spectre RMN du 2,2-diméthylpropan-1-ol : aucun couplage



spectre RMN de la butan-2-one







Remarquez la complexité du signal induit par les hydrogènes du cycle aromatique dans la région des déplacements chimiques allant de 6,8 ppm à 7,4 ppm.

