

Chimie organique 4 – Analyse chimique par spectroscopie

La **spectroscopie** est l'étude de l'interaction de la lumière (plus généralement des rayonnements électromagnétiques) avec la matière. La **spectrométrie**, quant à elle, concerne l'instrumentation et les mesures pour des études spectroscopiques.

Le spectre d'une molécule est analogue à son « empreinte digitale » et fournit ainsi un bon moyen de l'identifier. La spectroscopie permet également de réaliser des analyses quantitatives en permettant de réaliser des dosages. Cette technique est universelle : on l'utilise pour réaliser des expertises sur le lieu d'accidents, pour authentifier des œuvres d'art, pour analyser les polluants dans l'environnement (pollution de l'eau ou de l'air), ou encore pour déterminer la composition chimique d'objets célestes (planètes).

1. Interaction matière-rayonnement

1.1. Quelques rappels sur la lumière

Nous savons (cours de physique) qu'il existe deux points de vue sur la lumière :

- Point de vue corpusculaire : photon = « paquet d'énergie »
- Point de vue ondulatoire : vibration d'un champ électromagnétique, à laquelle on associe une longueur d'onde λ (période spatiale) et une période temporelle T (ou fréquence $\nu = \frac{1}{T}$).

DEFINITION

En spectroscopie, on recourt souvent au **nombre d'onde** :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

L'unité usuelle du nombre d'onde est le cm^{-1} .

On peut également facilement montrer que les deux périodes sont liées par la célérité du rayonnement c , qui correspond à la vitesse de propagation de l'énergie dans un milieu donné :

$$\lambda = c \cdot T = \frac{c}{\nu}$$

Rq : dans le vide, la célérité du rayonnement électromagnétique vaut $3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

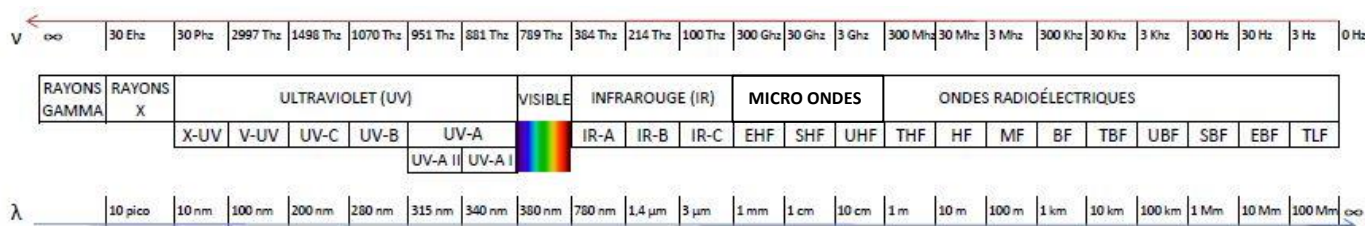
La mécanique quantique, en postulant la dualité onde corpuscule, montre que ces deux points de vue ne s'opposent pas mais se complètent. La lumière est à la fois onde et corpuscules, ou plus exactement **ni onde ni corpuscule**. Elle possède à la fois les caractéristiques de ces deux points de vue. La relation de Planck exprime cette idée en supposant que l'énergie véhiculée par un photon (point de vue corpusculaire) est proportionnelle à sa fréquence (point de vue ondulatoire) :

$$E_{\text{photon}} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$$

où h représente la constante de Planck et vaut $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$.

1.2. Absorption du rayonnement par la matière

On distingue plusieurs types de rayonnements électromagnétiques selon le domaine de longueur d'onde :



Sur le graphique précédent, les rayonnements les plus énergétiques sont placés à gauche du visible (fréquences élevées) : rayons UV, rayons X, rayons gamma. En raison de leur haute énergie, ces rayonnements sont particulièrement dangereux. Heureusement, ils sont en grande partie filtrés par l'atmosphère terrestre.

A VOUS DE JOUER

Délimitez les domaines suivants à partir de leur nombre d'onde $\bar{\nu}$, exprimé en cm^{-1} :

UV	Visible	Proche IR	IR moyen	IR lointain
----	---------	-----------	----------	-------------

A RETENIR

- Les UV provoquent des **réactions chimiques**. Par exemple, les UV solaires qui nous parviennent (UV-A et UV-B) provoquent des altérations chimiques de la peau : bronzage mais aussi brûlures (coup de soleil) et vieillissement (destruction du collagène de la peau).
 - Le visible est la partie du rayonnement électromagnétique à laquelle **l'œil humain est sensible**. Il est composé des couleurs dites **monochromatiques**, c'est-à-dire « pures » lorsqu'on les isole : leur longueur d'onde est unique.
 - Les IR sont perçus sous forme de **chaleur**. C'est ainsi que l'énergie thermique d'un objet peut être transportée dans le vide. Par exemple, l'énergie thermique du soleil nous parvient sous forme de rayonnement infra-rouge. L'effet de serre est dû à l'emprisonnement de ces rayonnements en raison de gaz présents dans l'atmosphère ayant la propriété de les absorber puis de les réémettre.
- Inversement, tout corps possédant de l'énergie thermique (les hommes, les animaux par exemple) émettent du rayonnement thermique sous forme d'infra-rouge. Les caméras IR permettent de détecter ce rayonnement et donc de « voir » dans l'obscurité.
- Les micro-ondes sont également perçues sous forme de chaleur. On les utilise ainsi dans différentes techniques de chauffage (ex : le four à micro-ondes).

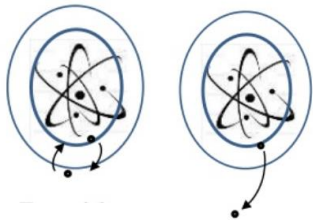
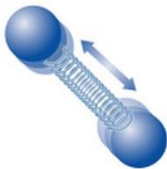
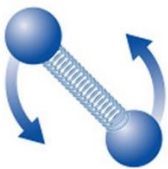
Tous ces phénomènes résultent d'une interaction matière-rayonnement, plus précisément de l'absorption du rayonnement par la matière.

DEFINITION

L'**absorption** du rayonnement électromagnétique par la matière signifie la **conversion** de l'énergie rayonnante en une autre forme d'énergie : thermique, chimique, électrique, etc.

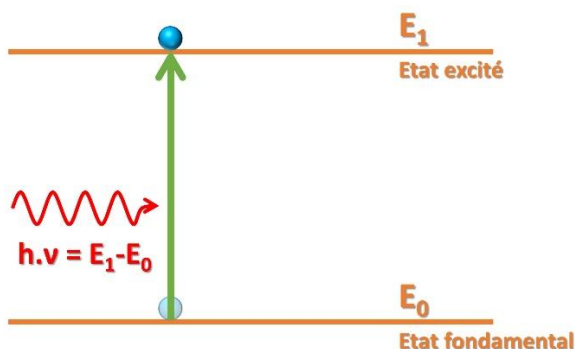
Pour expliquer ce phénomène, il faut le considérer d'un point de vue microscopique. Lorsqu'un photon interagit avec un atome ou une molécule, il provoque un **changement** (ou **transition**) dans cet atome ou cette molécule, qui dépend de l'énergie du photon.

Le tableau suivant indique de manière schématique les différents types de modifications possibles :

UV-Visible	IR	Micro-ondes
		
Transition électronique, ionisation	Transition vibrationnelle	Transition rotationnelle
Les radiations UV, visibles, ainsi que le très proche IR sont suffisamment énergétiques pour provoquer des déplacements d'électrons : on parle alors de transitions électroniques ou d' ionisation si l'électron est éjecté.	Les radiations IR provoquent différents mouvements de vibration des liaisons dans les molécules : on parle de transitions vibrationnelles .	Les micro-ondes mettent les molécules en rotation : on parle de transitions rotationnelles .
<i>C'est pour cette raison que les rayonnements UV provoquent des brûlures : ils ont une action chimique sur la peau. De même, le rayonnement visible peut être détecté par l'œil humain en raison d'une action chimique sur la rétine qui se traduit par l'apparition d'un courant électrique (influx nerveux).</i>	<i>La vibration des liaisons correspond à une mise en mouvement des molécules, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie thermique. C'est pourquoi les IR provoquent un échauffement des corps qui les reçoivent.</i>	<i>La rotation correspond également à un mouvement des molécules, qui se traduit également par un échauffement.</i>

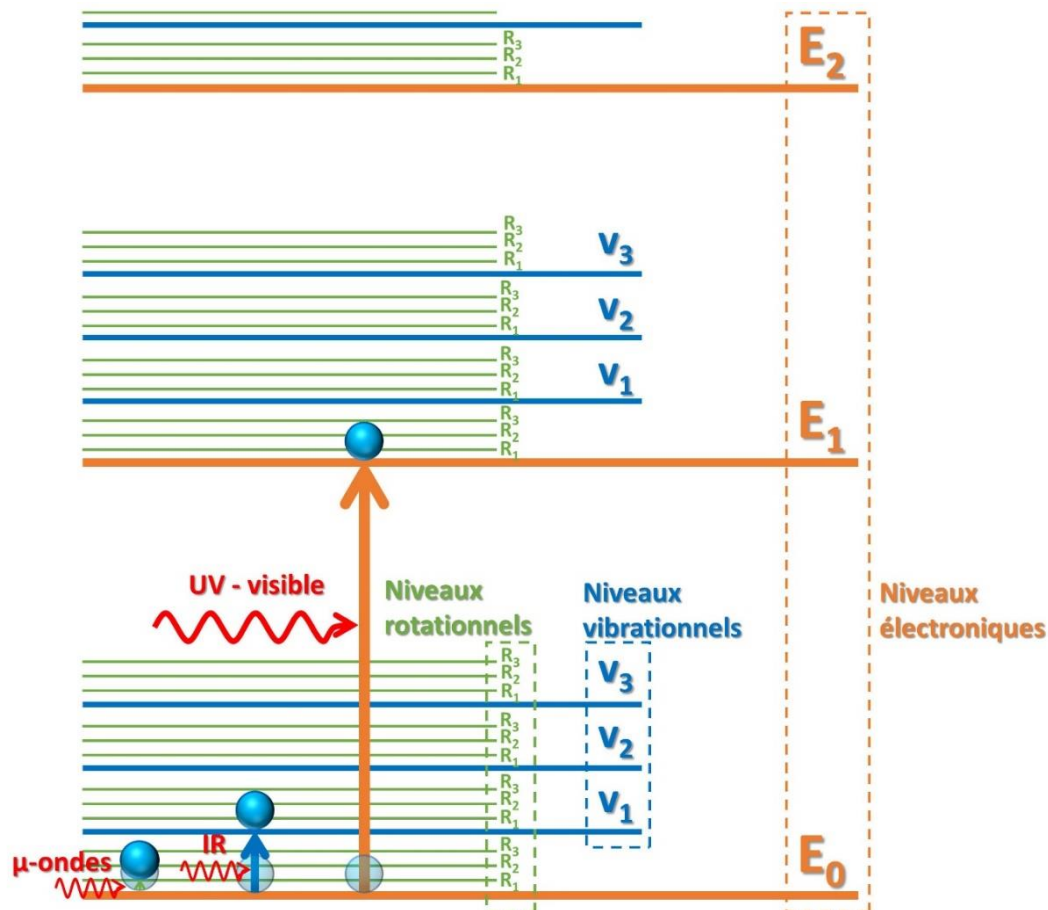
ATTENTION !

Dans la matière, les niveaux d'énergie sont **quantifiés** : ils ne prennent que certaines valeurs. Cela signifie qu'un photon ne peut être absorbé que si son énergie correspond exactement à la différence d'énergie entre deux niveaux.



1.3. Niveaux d'énergie dans les molécules

Les différents types de transitions (électronique, vibrationnelle, rotationnelle) s'expliquent par le fait qu'il existe plusieurs types de niveaux d'énergie dans les molécules :



Il existe donc trois types de spectroscopie d'absorption moléculaire :

- **Spectroscopie micro-onde : Spectres de rotation**
Transitions ΔE_r entre niveaux rotationnels. Ils donnent des informations géométriques : détermination de longueurs de liaisons de molécules polaires (uniquement en phase gazeuse).
- **Spectroscopie I.R. : Spectres de vibration – rotation**
Transitions ΔE_v entre deux niveaux vibratoires (avec modification des sous-niveaux rotationnels). Ce sont des spectres de bandes. Ils donnent des renseignements énergétiques sur la rigidité de la liaison et sur la structure.
- **Spectroscopie Visible et U.V. : Spectres électroniques**
Transitions ΔE_e entre deux niveaux électroniques, avec modification des sous-niveaux vibratoires et rotationnels. Ce sont des spectres de bandes.

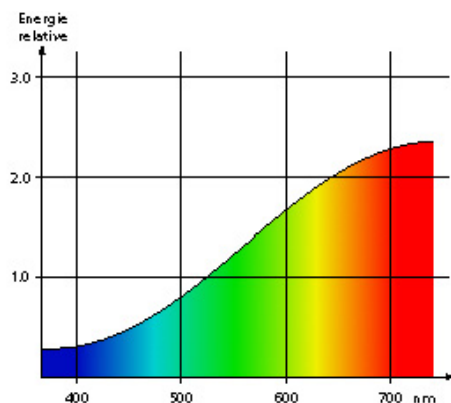
1.4. Emissions des rayonnements par la matière

L'émission d'un rayonnement par un objet consiste à convertir une forme d'énergie en énergie rayonnante.

Exemples :

- Une ampoule convertit l'énergie électrique en énergie thermique (chauffage du filament par effet Joule) qui elle-même est convertie en énergie rayonnante.
- Une lampe à décharge ou un tube fluorescent convertissent directement l'énergie électrique en énergie rayonnante.
- Le soleil convertit l'énergie de la fusion nucléaire de l'hydrogène en hélium en énergie thermique, qui elle-même est transportée jusqu'à nous sous forme d'énergie rayonnante.
- Une luciole convertit une énergie chimique (réaction chimique) en énergie rayonnante (on parle de chimiluminescence).

Les sources n'émettent pas toutes dans les mêmes domaines de longueur d'ondes. Il faut pouvoir caractériser leur couleur en mesurant leur répartition spectrale ou spectre d'émission.



Spectre d'une lampe à incandescence

Une source est caractérisée par son spectre d'émission c'est-à-dire la courbe de l'énergie rayonnée en fonction de λ . La science qui s'intéresse à l'énergie lumineuse s'appelle **photométrie**. Plusieurs unités caractérisent l'énergie émise par une source. Signalons les suivantes :

- La puissance lumineuse Φ mesure la quantité globale de lumière émise par une source dans toutes les directions (lié au nombre de photons émis par seconde). Elle s'exprime en **lumens** (Lm).
- L'intensité lumineuse I mesure la puissance émise dans une direction donnée. Elle s'exprime en **candelas** (Cd).

Source	Puissance lumineuse (Lm)	Intensité lumineuse (Cd)
Bougie	12	1 (référence)
LED (diode électroluminescente)	50 à 100	5 à 10
Ampoule halogène de 100 W	1500	120
Lampe au sodium pour éclairage public	12000	2000
Soleil	$2,5 \cdot 10^{29}$	$3 \cdot 10^{27}$

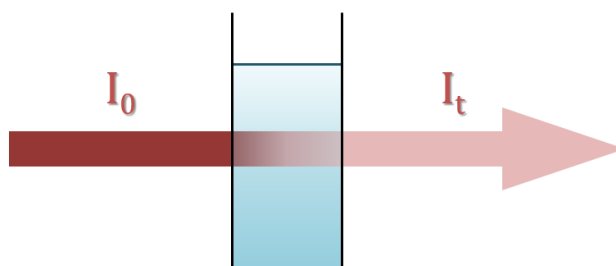
1.5. Spectres d'absorption. Grandeurs spectrophotométriques.

LE BUT DU JEU

Comme nous l'avons vu en introduction, le spectre d'une substance chimique sert à la caractériser, à obtenir des informations sur elle.

Le spectre d'une substance chimique représente l'énergie absorbée ou transmise **en fonction de la longueur d'onde λ** (pour des raisons pratiques on peut également étudier le comportement en fonction de la fréquence ν ou du nombre d'onde σ).

Le plus souvent, on ne raisonne pas directement en termes d'énergie, mais en termes de **transmittance** ou d'**absorbance**. Soit une substance (par exemple une espèce chimique en solution, de concentration molaire c) recevant un rayonnement incident d'intensité $I_0(\lambda)$. L'intensité transmise, après absorption, est notée $I_t(\lambda)$:



La transmittance $T(\lambda)$ est définie comme suit :

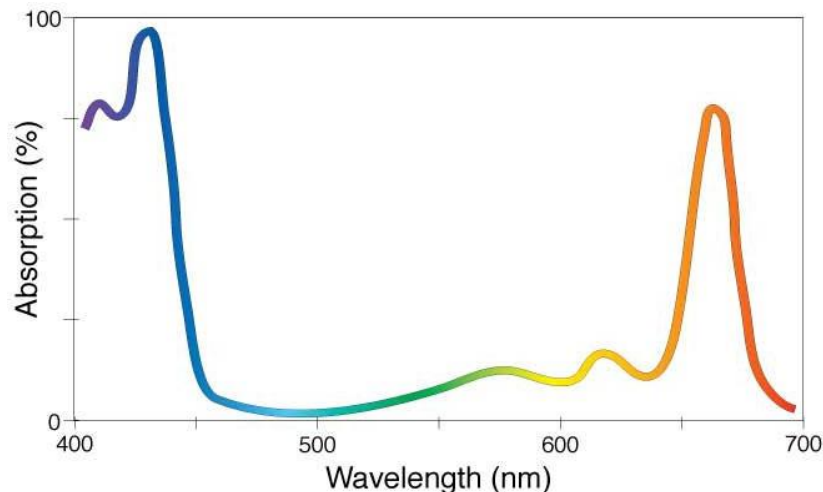
$$T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

T est une grandeur sans unité que l'on exprime généralement en %.

L'absorbance $A(\lambda)$ traduit la capacité de l'échantillon à absorber certaines longueurs d'ondes du rayonnement :

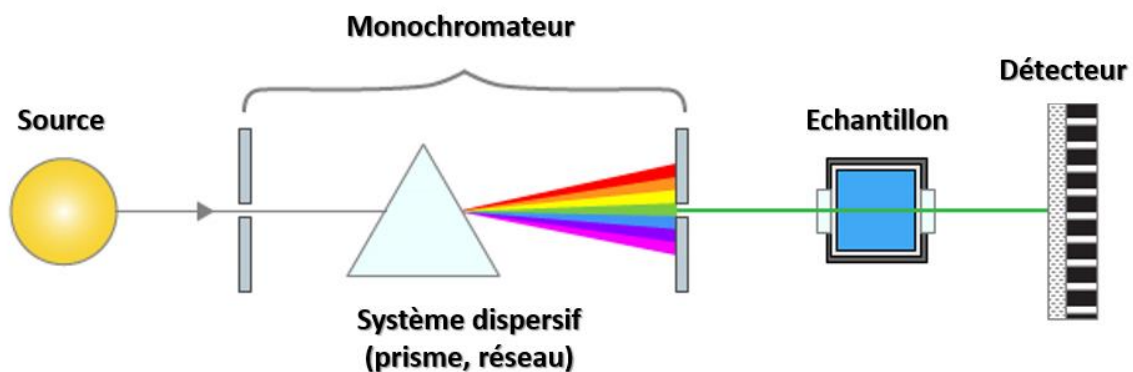
$$A(\lambda) = -\log T = -\log \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)}$$

A est également une grandeur sans unité. On peut parfois utiliser une unité en %, mais attention : il s'agit cette fois d'un rapport entre l'absorbance à une longueur d'onde et l'absorbance maximale. Voici par exemple le spectre d'absorption de la chlorophylle, dans la région du visible :



On note que la chlorophylle absorbe le bleu et le rouge, mais que le rayonnement vert n'est pas absorbé. Le vert sera donc transmis, ce qui explique la couleur verte de la chlorophylle.

Un **spectromètre** est un appareil permettant d'obtenir le spectre d'un échantillon. Voici une représentation simplifiée de son principe de fonctionnement :



- **La source** : elle doit émettre dans le domaine de longueur d'onde que l'on cherche à explorer (nous détaillerons cet aspect plus loin, en fonction du type de spectroscopie).
- **Le monochromateur** : il a pour fonction de séparer les longueurs d'ondes du rayonnement de la source de manière à envoyer sur l'échantillon un rayonnement monochromatique. Il est muni d'un **système dispersif** (prisme ou réseau) et d'une fente réglable permettant de faire varier la longueur d'onde. Certains appareils
- **L'échantillon** : il est placé dans une cuve qui doit transmettre le rayonnement dans la région du spectre explorée.
- **Le détecteur** : son rôle est de convertir l'énergie lumineuse (l'intensité transmise) en signal électrique exploitable par un système d'acquisition. Il est par exemple possible d'utiliser une photodiode, composant électrique qui laisse passer le courant électrique lorsqu'il est éclairé. Pour certains appareils dits « simultanés », on aligne un grand nombre de détecteurs quasi ponctuels pour former une barrette de

diodes. Cela permet de mesurer les intensités lumineuses à toutes les longueurs d'ondes quasiment au même instant.

2. Spectroscopie d'absorption moléculaire Infra-Rouge

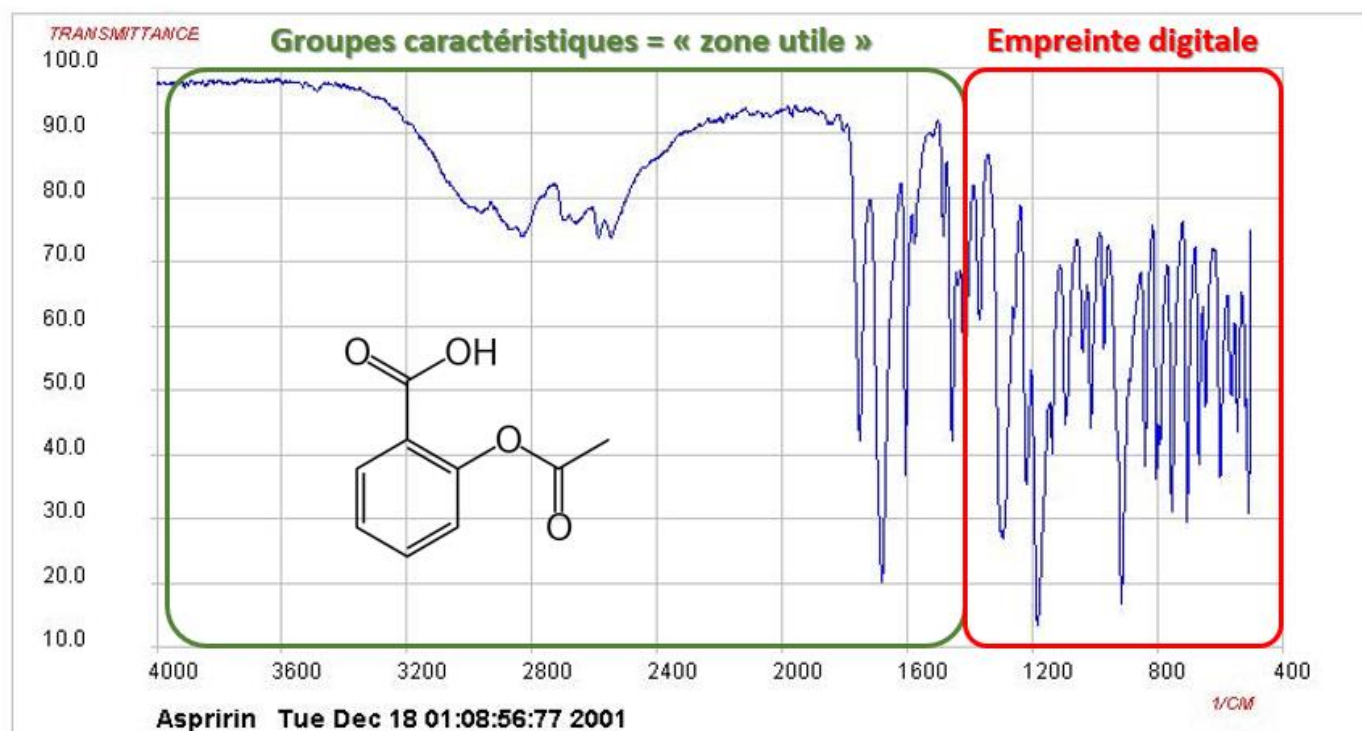
Domaine de travail :

- **Proche IR : 1 à 2,5 μm (4 000 à 10 000 cm^{-1})** : ce domaine est surtout utilisé pour l'analyse quantitative (à rattacher à la spectroscopie UV-Visible).
- **IR moyen : 2,5 à 50 μm (200 à 4 000 cm^{-1})** : analyse qualitative, identification de composés. C'est à cet aspect que nous nous intéressons par la suite.

Le but de la spectroscopie IR est avant tout l'identification de composés dans l'**IR moyen** (analyse qualitative). Cependant, la loi de Beer-Lambert s'applique aussi dans ce domaine, si bien qu'on l'utilise de plus en plus dans les laboratoires de contrôle comme moyen d'analyse quantitative (on explore alors le proche IR).

2.1. Comment analyser un spectre IR ?

L'interprétation d'un spectre d'absorption IR consiste à attribuer chaque bande d'absorption à la présence de caractéristiques structurales particulières dans la molécule. Voici par exemple le spectre IR de l'aspirine :



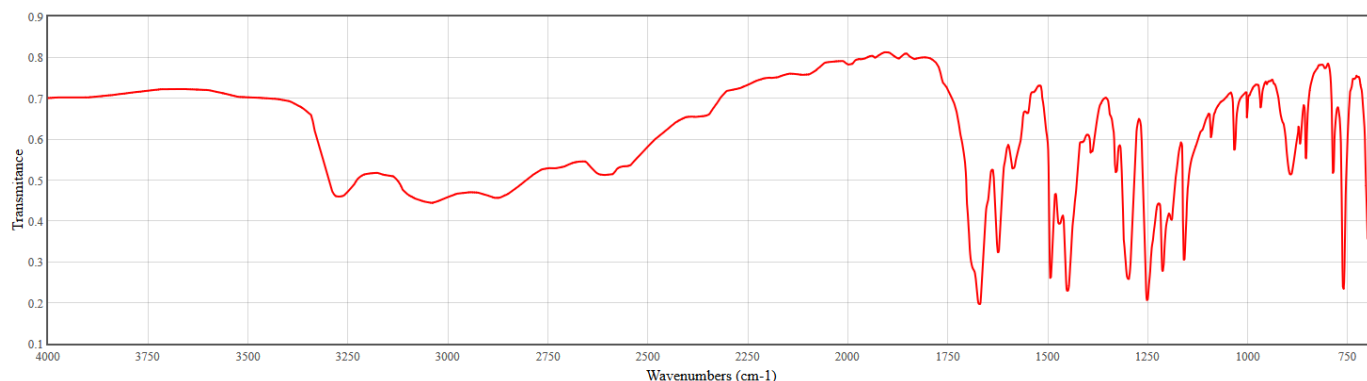
On distingue habituellement deux zones différentes sur un spectre infrarouge :

- **400 à 1400 cm^{-1} : empreinte digitale de l'espèce chimique**
C'est une partie difficile à interpréter qui contient différents modes de vibration du squelette carboné : cisaillement, torsion, etc. En général, on ne cherche pas à interpréter cette partie du spectre mais cette « empreinte digitale » est caractéristique de la molécule étudiée.
- **1400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} : bandes d'élongation des groupes principaux**
C'est la partie « utile » du spectre, celle que l'on analyse généralement. Dans cette région apparaissent les bandes caractéristiques de certaines liaisons. On y cherchera les bandes correspondant aux vibrations d'élongation des liaisons multiples (ex : C=O, C=C, ...) et des liaisons simples avec un atome léger (C---H, O---H, N---H...). Pour analyser un spectre infrarouge, on utilise des tables (qui vous seront fournies, cf annexe).

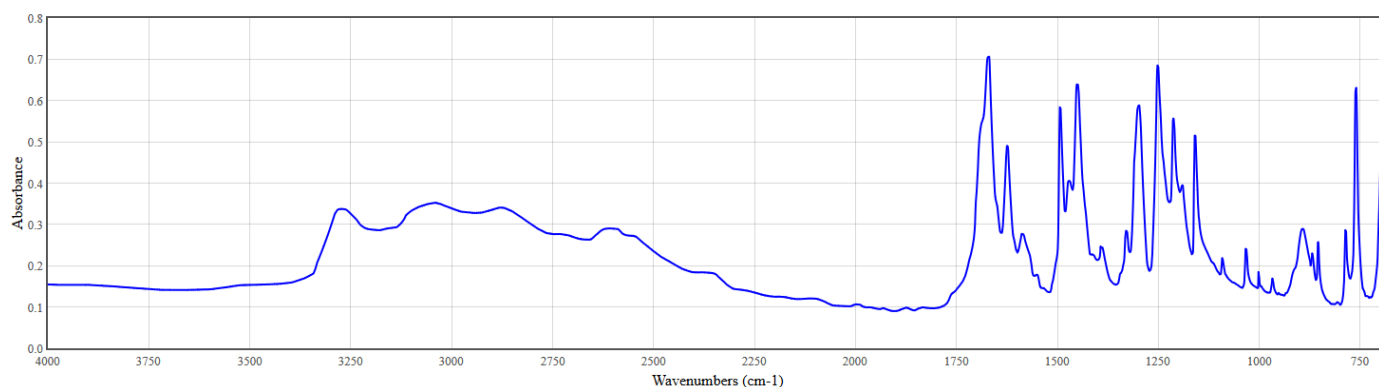
ATTENTION

La plupart des spectres sont indiqués en **transmittance**, mais il est également possible de représenter l'**absorbance**.

Voici par exemple le spectre IR de l'acide salicylique en transmittance, puis en absorbance :



Spectre IR de l'acide salicylique en transmittance



Spectre IR de l'acide salicylique en absorbance

2.2. Intérêt de la spectroscopie IR

Quelques exemples d'utilisation de la spectroscopie IR :

- Suivi de l'évolution d'une transformation chimique par l'observation de la disparition ou de l'apparition de bandes caractéristiques d'un groupement fonctionnel,
- Vérification de la pureté d'un composé connu par l'absence de bandes signalant la présence d'un composé étranger,
- Identification des groupes fonctionnels d'un composé inconnu.

Pour cela, on utilise deux techniques :

- Comparaison avec un spectre de référence,
- Repérage et identification de bandes grâce à des tables de valeurs que l'on trouve dans la bibliographie (voir dernière page).

2.3. Instrumentation

▪ Sources

Les sources utilisées en spectroscopie IR sont essentiellement des sources thermiques constituées soit d'un gros filament, soit d'un barreau chauffé à une température supérieure à 1 200 K.

Les sources « global » (de l'anglais glowing-bar) sont constituées d'un bâtonnet de carbure de silicium parcouru par un courant électrique. Avec un refroidissement par l'air du socle de la source, la température est limitée à 800 K, ce qui restreint le domaine utilisable à la gamme 4 500 à 300 cm⁻¹.

Une alternative aux sources globar consiste à utiliser deux lampes : une lampe à vapeur de mercure pour l'IR lointain, et une lampe à filament de tungstène pour le proche IR.

▪ Détecteurs

On utilise soit un détecteur pyroélectrique (sensible à l'effet thermique des radiations IR) soit un détecteur à semi-conducteur (sensible au nombre de photons).

▪ Spectromètres IR à transformée de Fourier (FT-IR)

Pendant longtemps, les spectromètres IR classiques utilisaient un dispositif analogue à celui des spectromètres d'absorption UV-visible, à partir d'un système dispersif type réseau de diffraction. Le spectre était obtenu en balayant successivement les différentes longueurs d'onde du rayonnement, le détecteur étant placé derrière une fente.

Ces systèmes ont été progressivement abandonnés en spectroscopie IR au profit de montages utilisant un interféromètre de Michelson (cf schéma ci-dessous), appelés **spectromètres à transformée de Fourier**.

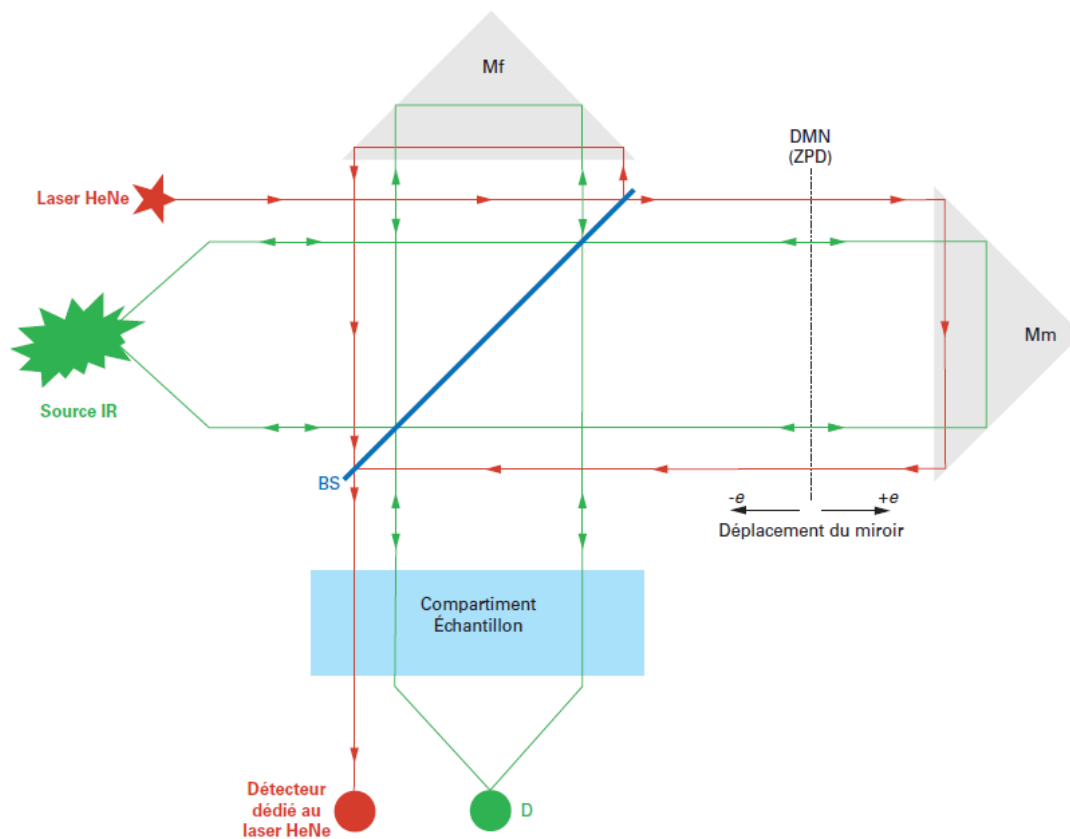


Schéma de principe d'un interféromètre de Michelson.

Deux miroirs plans sont utilisés : un miroir fixe (Mf) et un miroir mobile (Mm), ainsi qu'une lame séparatrice semi-réfléchissante (BS). D représente le détecteur. Sans entrer dans le détail du principe de fonctionnement, retenons que la spectrométrie à transformée de Fourier présente deux avantages principaux :

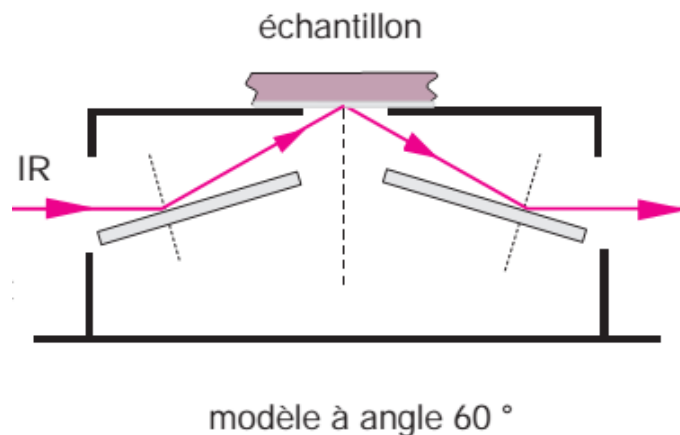
- Le rapport signal-bruit est environ 1000 fois plus important que pour les spectromètres classiques
- L'éclairement du détecteur est optimal, ce qui permet d'améliorer la résolution

▪ Observation de l'échantillon

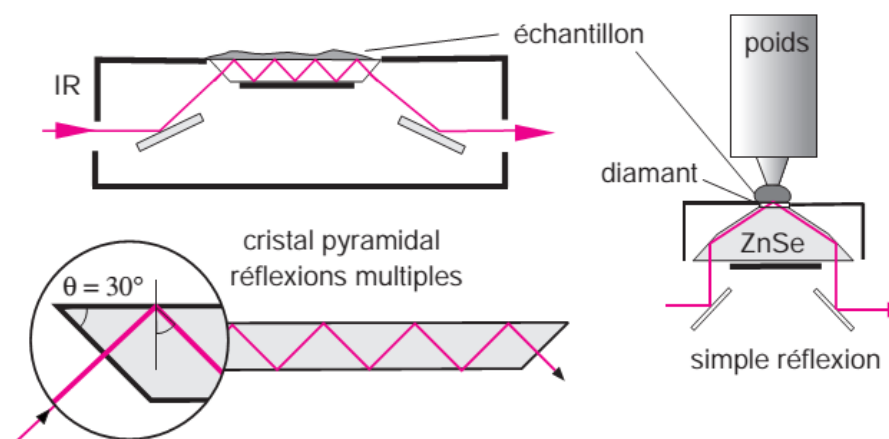
En réalité, tous les échantillons ne sont pas observés par transmission ... tout simplement parce qu'ils ne sont pas tous translucides. Lorsqu'on veut analyser un solide ou un liquide opaque on peut également travailler par réflectance (exactement comme en colorimétrie, voir cours de formulation). Plusieurs techniques permettent cela.

- Avec les spectrosopes IR classiques, on réduit les solides en poudre fine puis on les disperse dans une matrice (huile de paraffine, également appelée nujol) ou KBr.
- La FT-IR donne accès à des techniques plus simples d'utilisation : modules de réflexion totale (ATR), de réflexion spéculaire, de réflexion diffuse (schémas ci-dessous).

Réflexion spéculaire : adapté pour échantillon réfléchissants :



ATR : méthode plus polyvalente (poudres compactes, solides, liquides)



Parler ici de la transformée de Fourier

3. Spectroscopie RMN ^1H

La **résonance magnétique nucléaire** (RMN) est aujourd'hui une méthode spectroscopique irremplaçable dans de nombreux secteurs de la chimie. Elle permet l'étude des composés en solution ou à l'état solide. Elle est surtout utilisée pour l'analyse structurale (élucidation de la structure de molécules). Elle permet de préciser la formule développée, la stéréochimie et dans certains cas la conformation du composé étudié.

3.1. Principe de la RMN

Le spin du noyau

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.



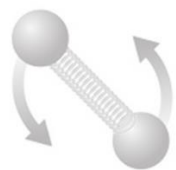
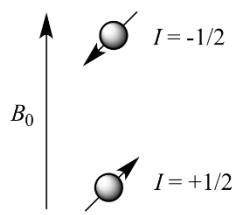
RAPPEL

Nous avons vu dans le cours précédent que :

- Les radiations UV-visible provoquent des transitions électroniques
- Les radiations IR provoquent des transitions vibrationnelles
- Les radiations micro-ondes provoquent des transitions rotationnelles

... mais qu'en est-il des radiofréquences ?

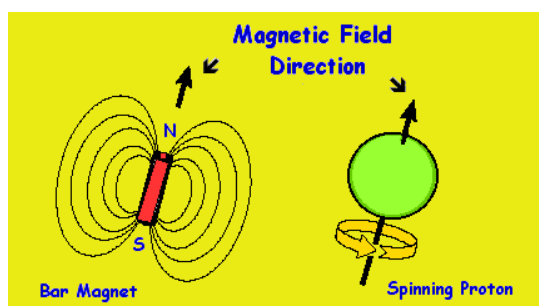
Les radiofréquences sont justement celles qui sont mises à profit en spectroscopie RMN, dans laquelle on provoque des transitions **au niveau du noyau des atomes**. Ces transitions sont appelées transitions de spin nucléaire.

UV-Visible	IR	Micro-ondes	Radiofréquences
			
Transition électronique	Transition vibrationnelle	Transition rotationnelle	Transition de spin nucléaire

Attention :

Pour ce type de transition on n'utilise pas un rayonnement électromagnétique mais un champ magnétique variable

Qu'est-ce que le spin du noyau ?

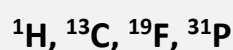


Pour faire simple, le spin d'un noyau peut être assimilé à sa rotation sur lui-même. Comme il est chargé, cette rotation induit un champ magnétique si bien que le noyau peut alors être assimilé à un petit aimant.

Le noyau est donc caractérisé par un nombre quantique noté I , dont la valeur dépend du noyau considéré. Pour que le champ magnétique soit non-nul, il est nécessaire que I soit non nul.

IMPORTANT

Tous les noyaux ne sont pas actifs en RMN ! Il faut pour cela que leur nombre de spin I soit non nul. On peut montrer que cette condition est remplie si les nombres Z de protons et A de nucléons ne sont pas tous les deux pairs. Voici les principaux noyaux actifs en RMN :

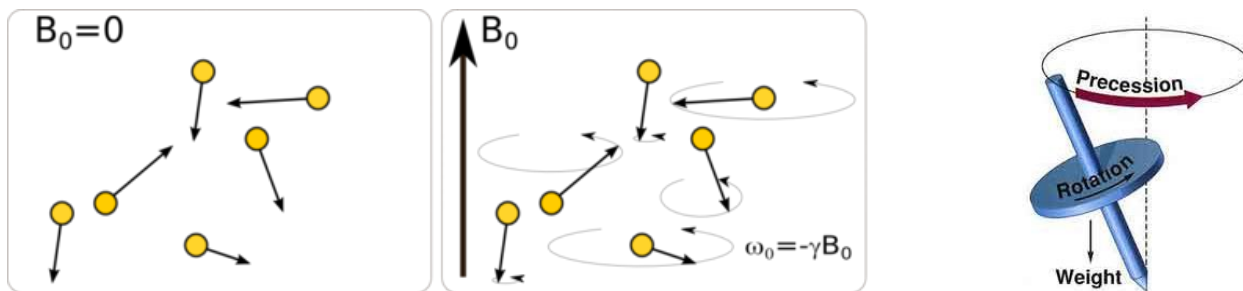


Nous ne nous intéressons dans ce cours qu'à la RMN du proton.

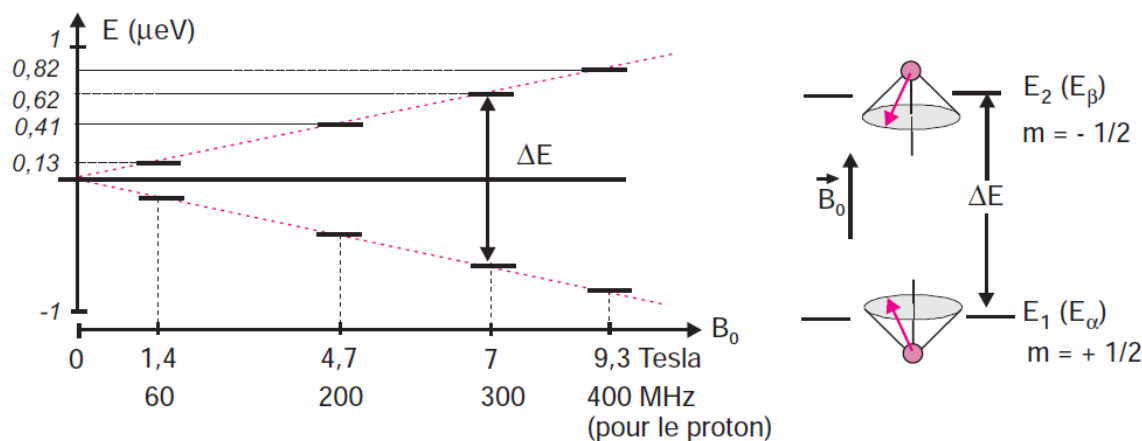
Rôle du champ magnétique

Le spin des noyaux n'est « révélé » qu'en présence d'un champ magnétique intense \vec{B}_0 (intensité de l'ordre de quelques teslas). En effet, en l'absence de champ magnétique, les « petits aimants » que constituent les noyaux sont orientés aléatoirement et également animés de mouvements aléatoires. Le champ résultant est donc nul.

En présence du champ magnétique \vec{B}_0 , les spins des noyaux décrivent un mouvement de précession, le même que celui d'une toupie qui tourne autour de son axe. Ce mouvement provoque l'apparition d'un champ magnétique induit par les noyaux.



En réalité, il apparaît plusieurs groupes de noyaux qui s'orientent de manière différentes : plus précisément on observe $2I + 1$ groupes, et donc $2I + 1$ niveaux d'énergie. Pour le proton, $I=1/2$ donc on observe deux niveaux d'énergie, dont la valeur dépend de B_0 :



La différence d'énergie entre les deux niveaux est donc la suivante :

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

Où γ est une grandeur caractéristique du noyau étudié, appelée rapport gyromagnétique.

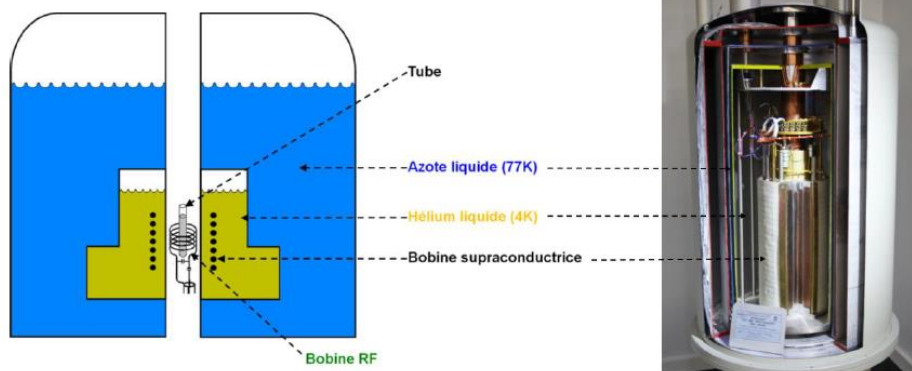
Pour le proton : $\gamma = 2,68.108 \text{ rad.s}^{-1}.\text{T}^{-1}$, par conséquent pour un champ magnétique de 1 Tesla la fréquence correspondant à la transition de spin nucléaire vaut 42,58 MHz. On se situe bien dans le domaine des radiofréquences.

Obtention du spectre de RMN

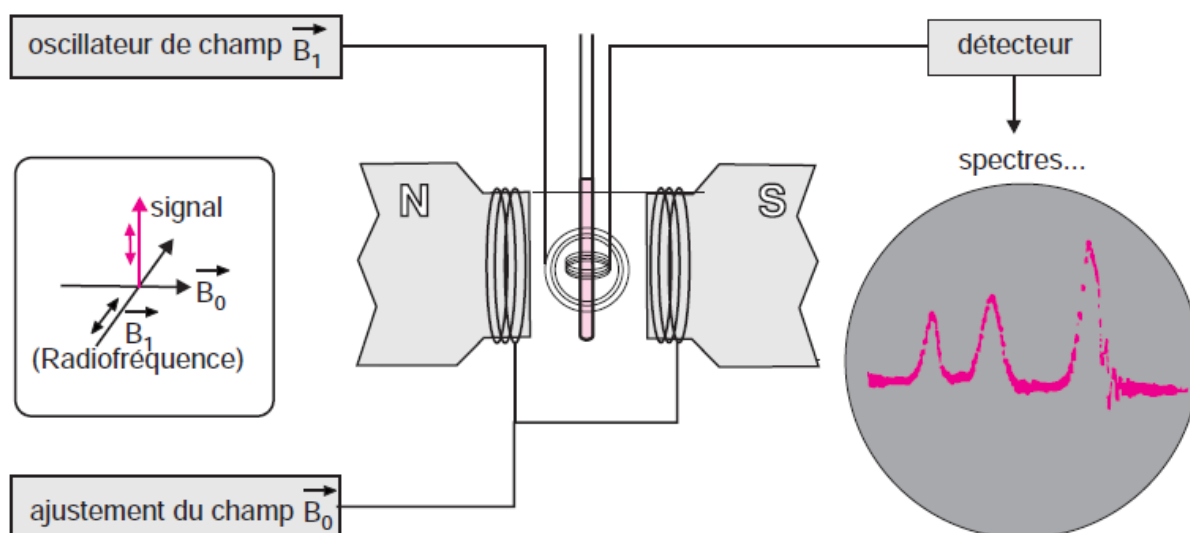
L'appareillage en RMN est complexe, nous n'entrerons pas dans le détail. Pour faire simple, les appareils sont souvent volumineux car ils nécessitent de gros aimants capables de produire des champs magnétiques intenses.

Il faut distinguer deux champs :

- Le champ constant \vec{B}_0 : c'est lui qui « sépare » les populations de noyaux et crée les deux niveaux d'énergie. La valeur du champ doit être de plusieurs Tesla. Pour une fréquence de résonance proton à 500 MHz, B_0 doit avoir une valeur de 11,75 Tesla. Pour produire un champ magnétique intense on utilise une bobine dont le fil est constitué d'un alliage supraconducteur gainé de cuivre.



- Le champ variable \vec{B}_1 : il permet de réaliser un balayage à différentes fréquences pour exciter les noyaux du niveau fondamental au niveau excité.



IMPORTANT

Afin de pouvoir être analysés en RMN ^1H , les échantillons doivent être solubilisés dans un solvant ne contenant pas d'atomes d'hydrogène. On utilise généralement du chloroforme deutéré CDCl_3 .

3.2. Analyse d'un spectre RMN ^1H

3 informations importantes permettent d'interpréter un spectre RMN ^1H :

- Les déplacements chimiques correspondant à chaque groupe de pics (on parle de massif de pics)
- Le signal d'intégration : indique l'aire sous chaque pic
- Les couplages, en particulier le couplage spin-spin

Déplacement chimique

Si tous les noyaux étaient équivalents, on observerait un pic unique à la fréquence propre de l'appareil (par exemple 500 MHz pour un champ de 11,75 Tesla). Cependant, chaque noyau au sein d'une molécule se trouve dans un environnement qui lui est propre car les électrons des liaisons créent par leur circulation un très faible champ induit qui s'oppose au champ extérieur. Cet effet d'écran magnétique, appelé **blindage**, crée un rempart plus ou moins

efficace qui protège le noyau du champ extérieur B_0 . Le champ magnétique effectif s'appliquant aux noyaux se trouve donc diminué par le blindage :

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

σ est appelé **constante d'écran** et caractérise l'effet d'écran dû à l'environnement extérieur.

Plus cet effet d'écran est marqué, plus les noyaux sont dits **blindés**. Si on utilise un appareil fonctionnant à fréquence fixe, il faut augmenter la valeur du champ B_0 pour faire apparaître la résonance. Inversement, si le champ B_0 est constant, la variation locale du champ magnétique se répercute sur la fréquence de résonance. On appelle ce phénomène **déplacement chimique** :

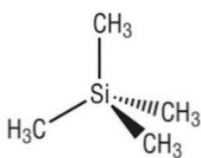
$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} \cdot B_0 \cdot (1 - \sigma_i)$$

On observe autant de déplacements chimiques différents que la molécule comporte de valeurs d'écran σ différentes. En conséquence, les grosses molécules conduisent à des spectres complexes par suite de très nombreux effets d'écran.

En réalité on n'utilise pas les valeurs de ν_i pour réaliser un spectre RMN car les plus faibles variations du champ magnétique se répercutent sur leur valeur qui peut donc beaucoup fluctuer d'un moment à l'autre ou d'un appareil à l'autre. Pour cette raison on préfère utiliser une grandeur indépendante de l'appareil. On quantifie donc le déplacement chimique comme un rapport, exprimé en ppm :

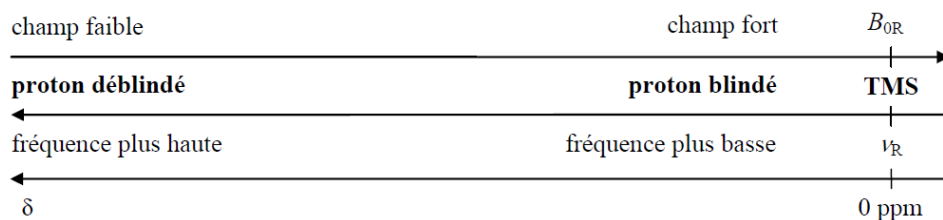
$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_{appareil}} \cdot 10^6$$

$\nu_{appareil}$ est la fréquence propre de l'appareil pour le noyau considéré, et ν_{ref} correspond à la fréquence de résonance d'un composé de référence dont on sait qu'il ne donne qu'un signal. En RMN du proton et du carbone 13, on utilise la même référence : le **tétraméthylsilane (TMS)**.



Tétraméthylsilane (TMS)

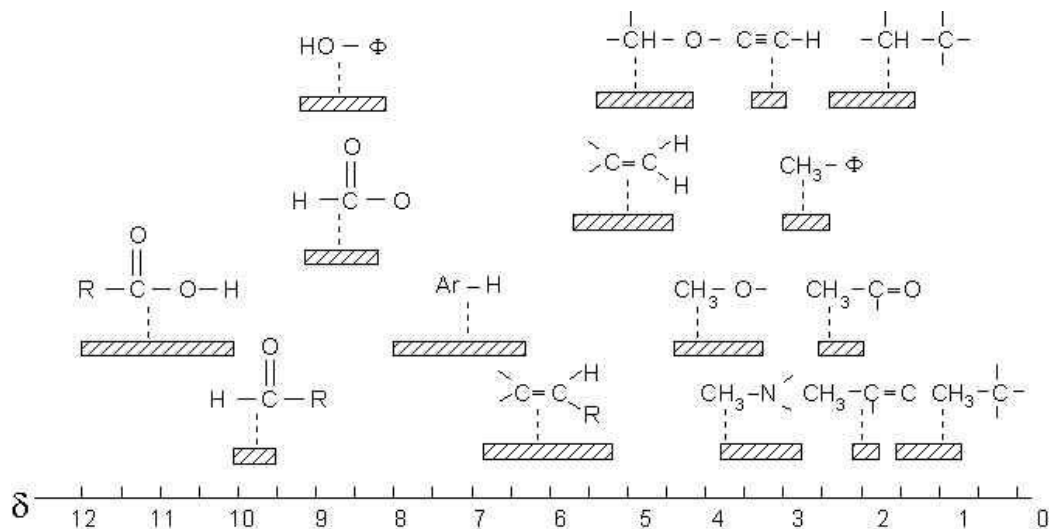
Le signal du TMS est positionné à droite du spectre et le déplacement chimique (et donc la fréquence de résonance) augmente quand on se déplace vers la gauche du spectre. L'intérêt du TMS est qu'on obtient un pic intense même à faible dose (12 protons ayant le même environnement chimique). Les protons du TMS sont fortement blindés donc la plupart des protons des molécules organiques possèdent une fréquence de résonance supérieure à celle du TMS, le pic est donc bien séparé des autres, à droite du spectre. Le TMS est une substance volatile, donc facile à éliminer de l'échantillon.



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.

A RETENIR

La présence de groupes électroattracteurs au voisinage d'un noyau appauvrit son environnement en électrons et diminue donc son blindage. La présence d'éléments électronégatifs, de doubles liaisons, etc. provoque donc un déblindage du proton correspondant, caractéristique du groupement en question.

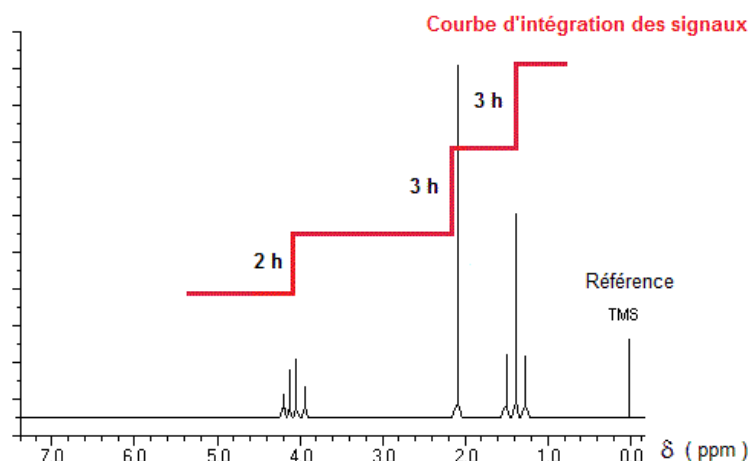


Intégration

Des noyaux d'atomes d'hydrogène ayant des environnements électroniques différents résonneront pour des valeurs de champ magnétique différentes et, inversement, des noyaux d'atomes d'hydrogène ayant le même environnement électronique résonneront pour le même champ magnétique extérieur : ils seront dits **équivalents** ou **isochrones**.

L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre relatif de noyaux équivalents responsables de ce signal : les appareils enregistrent automatiquement ces aires, c'est l'intégration.

Spectre de RMN de l'éthanoate d'éthyle



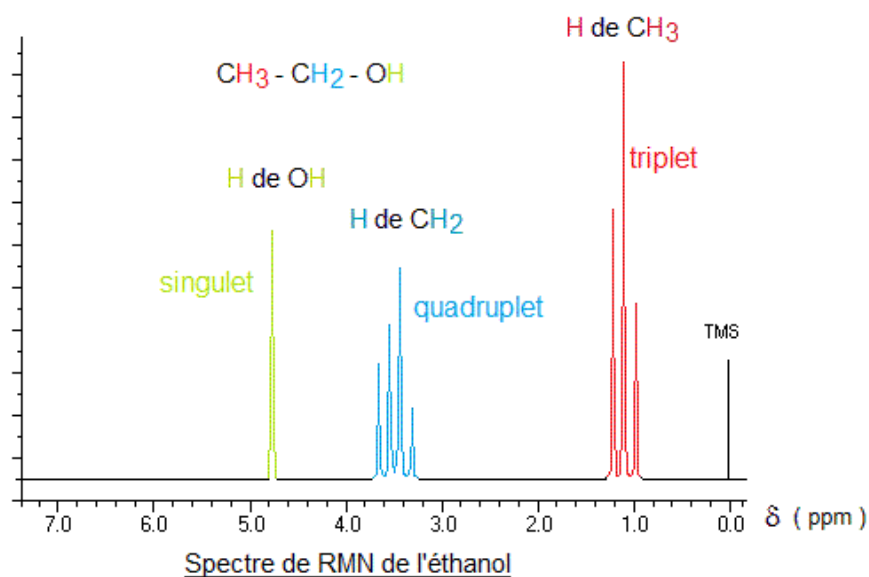
Couplage spin-spin

Dans une molécule, les protons portés par un atome de carbone C interagissent avec les protons portés par les atomes de carbone voisins. C'est le couplage entre protons ou couplage spin-spin. Cela a pour conséquence de transformer un pic en massif de pics.

REGLE DES (N+1)-UPLETS

Un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins eux-mêmes équivalents et portés par des atomes de carbone voisins, donne par couplage avec ceux-ci un signal possédant $(n + 1)$ pics. Ce signal est un multiplet (doublet, triplet, quadruplet, quintuplet, etc.).

Prenons l'exemple de l'éthanol :

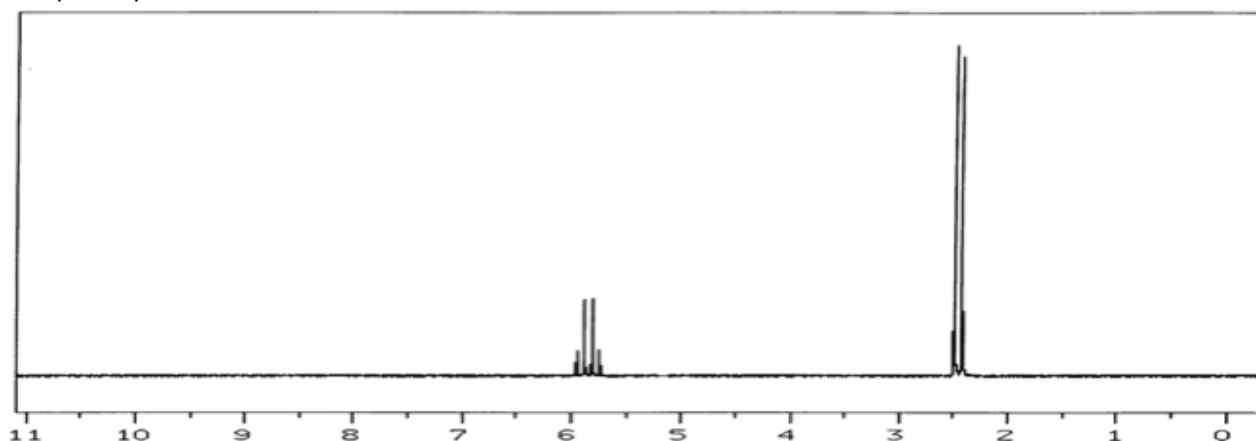


- Les protons du groupe méthyle CH_3 ont pour voisins les 2 protons du groupe CH_2 . On obtient alors un massif de $(2 + 1)$ pics, soit 3 pics : un **triplet**.
- Les protons du groupe CH_2 ont pour voisins les 3 protons du groupe CH_3 et le proton du groupe OH . Le seul couplage possible est avec les protons portés par le carbone : on obtient $(3 + 1)$ pics, soit 4 pics (un quadruplet).
- Quand le proton est lié à un atome autre que C (ici le proton lié à O) il ne donne pas lieu au couplage avec d'autres protons de la molécule. On a un pic singulet.

3.3. Quelques exemples

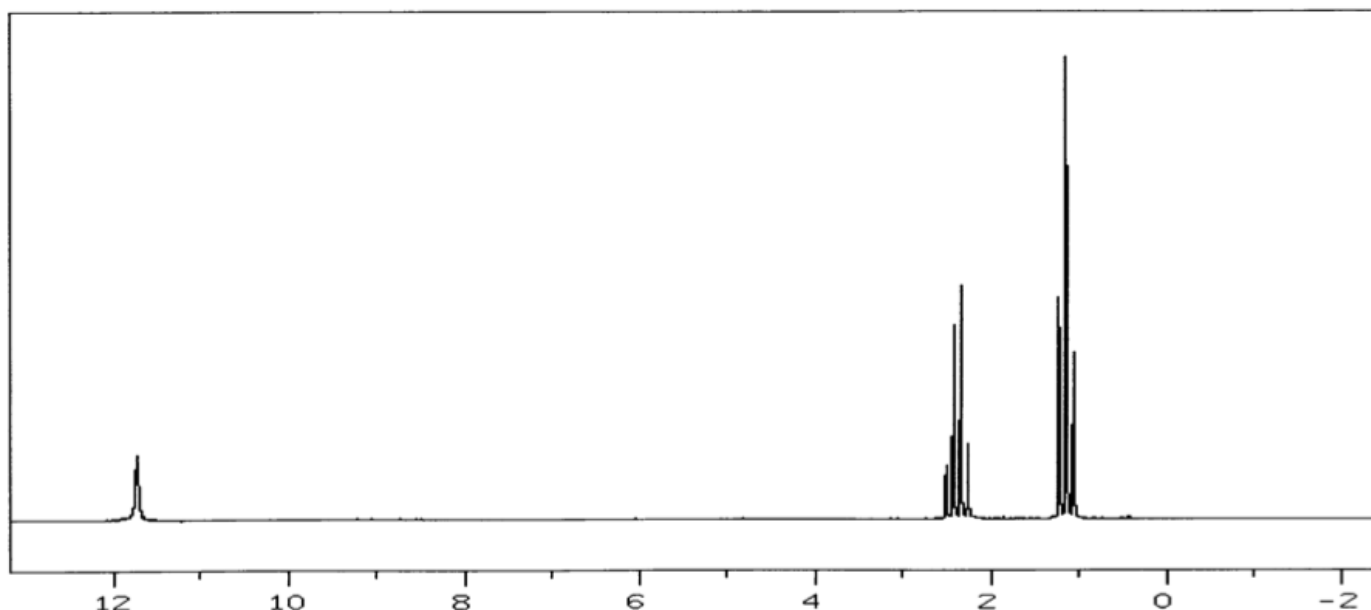
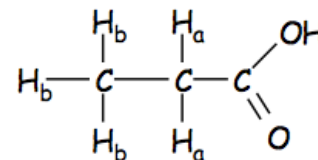
Spectre RMN- ^1H du 1,1-dibromoéthane

Les 3 H_a isochrones et ayant un unique voisin H_b donnent un doublet et H_b ayant trois voisins isochrones H_a donne un quadruplet.



Spectre RMN- ^1H de l'acide propanoïque

Les 2 H_a isochrones et ayant 3 voisins isochrones H_b donnent un quadruplet et les 3 H_b isochrones et ayant 2 voisins isochrones H_a donnent un triplet. Le H du groupe hydroxyle OH non couplé donne un singulet.



3.4. Méthode générale d'étude d'un spectre RMN ^1H

Pour déterminer la structure d'un composé, l'analyse du spectre RMN doit reposer sur :

- l'exploitation de la courbe d'intégration (détermination du nombre relatif de protons associés à chacun des signaux),
- l'étude des valeurs des déplacements chimiques (données dans les tables),
- l'analyse de la multiplicité du signal observé.