

SPECTROSCOPIE

I Généralités

II Spectroscopie d'absorption

On étudie ici l'absorption d'un rayonnement électromagnétique par une molécule organique.

1. Absorption d'un rayonnement électromagnétique

a. Rayonnement électromagnétique

- **description classique** : un rayonnement est une onde électromagnétique (champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ orthogonaux entre eux et à la direction de propagation) se propageant avec :
 - une vitesse de propagation $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
 - une fréquence ν et une longueur d'onde λ , liées par : $\lambda = \frac{c}{\nu}$
- **description quantique** : un rayonnement est composé de particules appelées **photons**, se déplaçant dans la direction de propagation du rayonnement avec :
 - une vitesse c
 - une masse $m = 0$
 - une énergie $\epsilon = h \cdot \nu$, où h est la constante de Planck : $h = 6,63.10^{-34} \text{ J.s}$

b. Transitions d'une molécule

L'énergie d'une molécule (principalement, de ses électrons) est quantifiée : cette énergie ne peut prendre que certaines valeurs précises. Lorsque la molécule absorbe un rayonnement lumineux, l'énergie du photon est transmise à la molécule ; seuls les photons dont l'énergie permet à la molécule d'effectuer une transition entre deux niveaux d'énergie permis peuvent être absorbés :

III Spectroscopie RMN ^1H

RMN est l'acronyme de **Résonance Magnétique Nucléaire**

Il ne s'agit pas ici de spectroscopie d'absorption, mais de résonance. On peut toute fois expliquer grossièrement les résultats observés en RMN comme s'il s'agissait de spectroscopie d'absorption.

La RMN fait appel aux propriétés magnétiques des noyaux des atomes.

1. Propriétés magnétiques des noyaux

a. Spin du noyau

De même que l'électron, le noyau d'un atome possède un **spin nucléaire** $\vec{I}$, caractérisé par 2 nombres quantiques :

✂ **I : nombre quantique de spin**, dont la valeur dépend du noyau :

$$I = 0 \text{ pour } {}^{12}_6\text{C}, {}^{16}_8\text{O}$$

$$I = \frac{1}{2} \text{ pour } {}^1_1\text{H}, {}^{13}_6\text{C}$$

$$I = 1 \text{ pour } {}^2_1\text{H} = \text{D (deutérium)}, {}^{14}_7\text{N}$$

✂ **m_I : nombre quantique magnétique de spin**, dont les valeurs dépendent de celle de I :

$$-I \leq m_I \leq +I, \text{ par saut de 1 unité.}$$

I quantifie la valeur de la norme de $\vec{I}$: $\|\vec{I}\| = \sqrt{I(I+1)} \hbar$

m_I quantifie la valeur de I_z (projection de $\vec{I}$ sur un axe Oz) : $I_z = m_I \hbar$.

Un noyau de spin nucléaire $\vec{I}$ possède un **moment magnétique intrinsèque** : $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$ où γ est le rapport gyromagnétique du noyau ; il dépend de la nature du noyau.

Dès que $I \neq 0$, $\vec{\mu} \neq \vec{0}$: le noyau possède un moment magnétique intrinsèque que l'on peut exploiter et faire de la RMN.

Dans la suite, on s'intéressera aux propriétés magnétiques de ^1H : « RMN du proton » (en réalité, il est plus correct de parler de RMN du noyau de ^1H).

- ✂ Il existe d'autres types de RMN, très utilisées en spectroscopie des molécules organiques, notamment la RMN de ^{13}C ; c'est un isotope très minoritaire du carbone mais cependant présent et que l'on peut détecter dans les molécules ; cette RMN donne des informations sur le squelette de la molécule.

b. Comportement du proton dans un champ magnétique

Lorsqu'un atome H est mis en présence d'un champ magnétique $\vec{B}_0$, du fait de ses deux états de spin nucléaire

$$\pm \frac{1}{2}, \text{ il acquiert deux niveaux d'énergie : } E_1 = -\frac{\gamma_H \hbar B_0}{4\pi} \text{ et } E_2 = \frac{\gamma_H \hbar B_0}{4\pi}$$

γ_H est appelé **rapport gyromagnétique du noyau ^1H** .

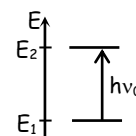
- ✂ Un noyau A de spin nucléaire $\vec{I}$ possède un moment magnétique intrinsèque $\vec{\mu} = \gamma_A \vec{I}$; la valeur de γ_A , le rapport gyromagnétique, dépend du noyau A. En présence d'un champ magnétique $\vec{B}_0$, le noyau acquiert alors une énergie $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$.

Or la direction de $\vec{B}_0$ "impose" celle de l'axe Oz : $\vec{B}_0 = B_0 \vec{Oz}$, et donc : $E = -\gamma B_0 \vec{I} \cdot \vec{Oz} = -\gamma B_0 I_z = -m_I \hbar \gamma B_0$; soit dans le

$$\text{cas du proton, 2 valeurs possibles pour } E : E_1 = -\frac{\gamma_H \hbar B_0}{2} \text{ et } E_2 = \frac{\gamma_H \hbar B_0}{2}.$$

Alors un photon sera absorbé par le noyau si son énergie ε est telle que $\varepsilon = E_2 - E_1$. Soit ν_0 la

fréquence du photon. Alors $\varepsilon = h\nu_0 = \frac{\gamma_H \hbar B_0}{2\pi}$ soit encore $\nu_0 = \frac{\gamma_H B_0}{2\pi}$; il existe 1 fréquence ν_0



absorbée.

la valeur de ν_0 dépend de celle de B_0 . Exemple : à $\nu_0 = 100 \text{ MHz}$ correspond $B_0 = 2,349 \text{ T}$. ν_0 appartient au domaine des ondes hertziennes. On montre que plus ν_0 est élevée, plus le spectre est précis. On utilise donc des spectrophotomètres pour lesquels ν_0 vaut 200, 400 voire 800 MHz, ce qui nécessite de créer un champ magnétique B_0 très intense : de 4,7 à 18,8 T !! Pour cela, il faut des aimants très puissants ; en pratique, on utilise des bobines supraconductrices.

- ✂ ν_0 dépend également de γ_A , donc du noyau étudié. Si l'on veut faire de la RMN d'un autre noyau, par exemple ^{13}C , il faudra utiliser une fréquence différente de celle de ^1H .

2. Différenciation des protons

a. Blindage d'un proton

Dans un champ magnétique extérieur B_0 , tous les protons vont absorber les photons de fréquence ν_0 ; comment peut-on alors caractériser les différents atomes H d'une molécule ?

Soit un atome H_i d'une molécule soumise à un champ extérieur B_0 ; en réalité, le noyau de H_i subit un champ B_i qui est tel que $B_i = B_0(1 - \sigma_i)$. σ_i est appelée **constante de blindage** (ou constante d'écran) **du proton H_i** . σ_i dépend de l'environnement chimique, i.e. des atomes voisins, du proton H_i .

- ✂ au voisinage de H_i , le champ B_0 est perturbé par des champs magnétiques induits, dus aux mouvements des électrons des atomes voisins de H_i ; ces champs magnétiques induits s'opposent à B_0 et B_i , le champ local autour de H_i en résultant, est tel que $B_i < B_0$.

Plus σ_i est élevée, plus le proton est dit **blindé**.

Le proton H_i absorbe alors la fréquence $\nu_i = \frac{\gamma_H B_i}{2\pi} = \frac{\gamma_H B_0(1 - \sigma_i)}{2\pi}$ soit $\nu_i = \nu_0(1 - \sigma_i)$.

b. Déplacement chimique

Pour obtenir un spectre RMN ^1H , on pourrait représenter $A = f(\nu)$; cependant, la fréquence ν_i absorbée par un proton H_i dépend de ν_0 , donc de B_0 , qui lui-même dépend du spectromètre utilisé. On désire donc définir une autre grandeur, qui dépendrait uniquement de l'environnement de H_i , soit de σ_i .

Pour cela, on choisit d'abord une référence : le **TMS = tétraméthylsilane : $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$** :

- tous les H du TMS ont le même environnement et donc même constante de blindage σ_{TMS}
- σ_{TMS} est très élevée.

On appelle **déplacement chimique du proton H_i** , et on note δ_i , la grandeur définie par : $\delta_i = 10^6 \frac{\nu_i - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0}$

δ_i est exprimé en **ppm = partie pour million**.

$$\text{Alors } \delta_i = 10^6 \frac{\nu_0(1 - \sigma_i) - \nu_0(1 - \sigma_{\text{TMS}})}{\nu_0} \text{ soit } \boxed{\delta_i = 10^6 (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_i)}$$

En général, $\sigma_i < \sigma_{\text{TMS}}$, soit $\delta_i > 0$; ordre de grandeur de δ_i : $0 < \delta_i < 15$. Exceptionnellement, on peut avoir $\delta_i < 0$.

δ_i élevé $\Leftrightarrow \sigma_i$ faible : H_i **fortement déblindé**

δ_i faible $\Leftrightarrow \sigma_i$ élevé : H_i **fortement blindé** ou **peu déblindé**.

3. Allure d'un spectre RMN

Un spectre RMN ^1H représente donc "l'absorbance" en fonction du déplacement chimique δ . Il est composé de signaux caractérisant les différents atomes H de la molécule. Un signal a trois caractéristiques, chacune apportant différentes informations :

- sa valeur de δ
- son intensité
- sa forme.

a. Déplacement chimique δ

Soit un proton H_i ; son déplacement chimique δ_i dépend de son environnement chimique, en particulier :

- des groupes fonctionnels sur l'atome auquel est lié H_i
- des groupes fonctionnels sur les carbones voisins de l'atome auquel est lié H_i .

✂ En général :

- plus H_i est proche de groupes donneurs d'électrons, moins il est déblindé
- plus H_i est proche de groupes attracteurs d'électrons, plus il est déblindé.

En conséquence, **des H ayant exactement le même environnement ont le même déplacement chimique ; ils sont représentés par le même signal**. Ces H sont dits **équivalents**.

C'est le cas en particulier des H portés par un **même carbone tétraédrique**.

Exemples :

① 2-méthylbutane

3 H_a :	même environnement $\rightarrow$ 1 signal	en tout : 4 signaux pour 12 H
2 H_b :	même environnement $\rightarrow$ 1 signal	
1 H_c :	$\rightarrow$ 1 signal	
3 H_d :	même environnement $\rightarrow$ 1 signal	

② pentan-3-one

3 H_a	même environnement $\rightarrow$ 1 signal	en tout : 2 signaux pour 10 H	
3 H_d			
2 H_b	même environnement $\rightarrow$ 1 signal		
2 H_c			

③ propène

1 H_a :	$\rightarrow$ 1 signal	en tout : 4 signaux pour 6 H
1 H_b :	$\rightarrow$ 1 signal	
1 H_c :	$\rightarrow$ 1 signal	
3 H_d :	$\rightarrow$ 1 signal	

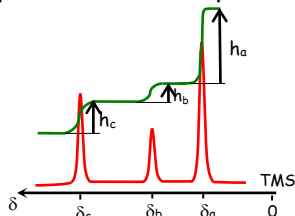
b. Intensité ou intégration

1 signal peut donc caractériser plusieurs H équivalents. Mais on montre que l'aire de la surface sous le signal est proportionnelle au nombre de H caractérisés par ce signal.

surface hachurée
proportionnelle au
nombre de H représentés

En calculant l'aire des différents signaux, on peut donc rassembler les H de la molécule par groupes de H équivalents. Or calculer ces aires revient à intégrer la fonction représentée par le spectre RMN. Ceci est fait directement par le spectromètre : en plus du spectre RMN, on obtient une **courbe d'intégration** :

Illustration sur
un spectre à 3 signaux



spectre RMN
courbe d'intégration

La hauteur h_i de chaque palier de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre n_i de H équivalents de déplacement chimique δ_i . On a donc :

$$\frac{h_a}{n_a} = \frac{h_b}{n_b} = \frac{h_c}{n_c} = \frac{h_a + h_b + h_c}{n_a + n_b + n_c}$$

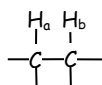
Connaissant $n_a + n_b + n_c = n$: nombre total d'atomes H dans la molécule, on peut en déduire n_a , n_b et n_c .

c. Forme du signal ou couplage

Jusqu'ici, un signal RMN a été représenté par  : un seul pic, appelé **singulet**. Mais un signal peut en réalité avoir différentes formes.

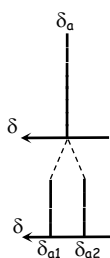
Cela est dû à des **couplages spin-spin** avec les protons voisins. Il y a différents cas de figure.

i. Couplage avec 1 H



H_a et H_b sont deux protons voisins non équivalents : ils n'ont pas le même environnement et donc pas le même déplacement chimique. D'autre part, H_a n'a pas d'autre proton voisin.

On étudie le proton H_a . Il est caractérisé par un déplacement chimique δ_a . Mais δ_a est perturbé par le proton H_b ; ceci est dû à un **couplage entre les spins** des protons H_a et H_b . En pratique, le signal à δ_a est **dédoublé** en deux pics δ_{a1} et δ_{a2} , centrés sur δ_a , et de même intensité :



Sans couplage : signal = **singulet**

Avec 1 couplage : signal = **doublet**

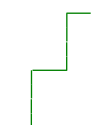
La différence $\delta_{a1} - \delta_{a2}$ est proportionnelle à une grandeur appelée **constante de couplage** et notée J_{ab} .

J_{ab} est une fréquence, exprimée en Hz.

L'intégration totale du signal (δ_{a1} et δ_{a2}) est la même que celle du signal sans couplage ; comme chaque pic a même intensité, l'intégration de chacun correspond à la moitié de celle du signal sans couplage :

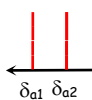


Sans couplage



Avec 1 couplage

courbe d'intégration



Signal RMN

✂ Les protons H_a et H_b ont chacun un spin $m_I = \pm \frac{1}{2}$. Il y a couplage entre eux, i.e. 2 états possibles : spins parallèles $\uparrow\uparrow$, ou spins antiparallèles $\uparrow\downarrow$; chaque état perturbe le champ magnétique perçu par H_a en créant un champ supplémentaire :

- pour l'état $\uparrow\uparrow$: $\vec{B}_{a1} = \vec{B}_0 + \vec{b}_{ab} = \vec{B}_0(1 - \sigma_a) + \vec{b}_{ab}$
- pour l'état $\uparrow\downarrow$: $\vec{B}_{a2} = \vec{B}_0 - \vec{b}_{ab} = \vec{B}_0(1 - \sigma_a) - \vec{b}_{ab}$

Alors le proton H_a absorbe 2 fréquences différentes : $\nu_{a1} = \frac{\gamma_H B_{a1}}{2\pi} = \nu_a + \frac{\gamma_H b_{ab}}{2\pi}$ et $\nu_{a2} = \frac{\gamma_H B_{a2}}{2\pi} = \nu_a - \frac{\gamma_H b_{ab}}{2\pi}$.

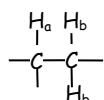
On définit la constante de couplage J_{ab} par : $J_{ab} = \frac{\gamma_H b_{ab}}{\pi}$. Alors $\nu_{a1} = \nu_a + \frac{J_{ab}}{2}$ et $\nu_{a2} = \nu_a - \frac{J_{ab}}{2}$; $\Delta\nu_a = J_{ab}$.

A ν_{a1} et ν_{a2} correspondent 2 déplacements chimiques δ_{a1} et δ_{a2} centrés sur δ_a :

$$\delta_{a1} = 10^6 \frac{\nu_{a1} - \nu_{TMS}}{\nu_0} = \delta_a + 10^6 \frac{J_{ab}}{2\nu_0} \text{ et } \delta_{a2} = 10^6 \frac{\nu_{a2} - \nu_{TMS}}{\nu_0} = \delta_a - 10^6 \frac{J_{ab}}{2\nu_0}$$

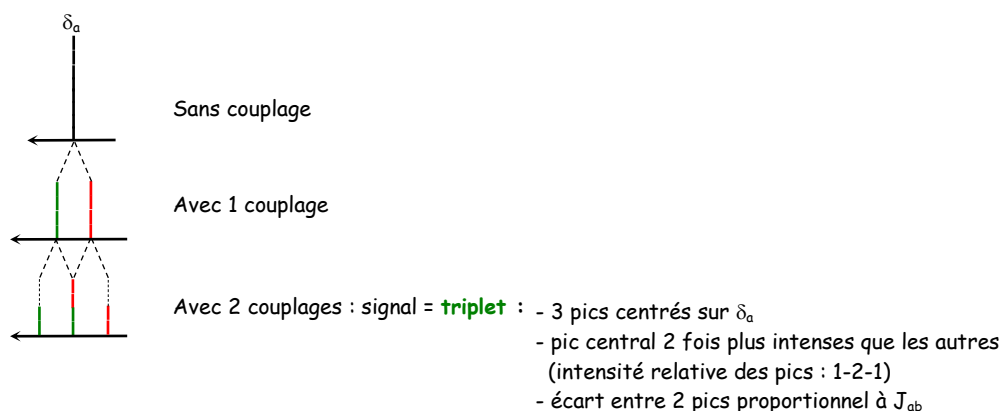
Comme les deux états de couplage de H_a et H_b sont équiprobables, 50% des protons H_a auront δ_{a1} comme déplacement chimique, et 50% auront δ_{a2} . L'intégration de chaque pic est donc la moitié de l'intégration totale du signal pour H_a .

ii. Couplage avec 2 H et même constante de couplage



H_a est voisin de 2 protons H_b ; H_a est couplé deux fois avec la même constante de couplage J_{ab} et n'a pas d'autre proton voisin.

Tout se passe comme s'il y avait deux couplages successifs, avec la même constante de couplage, et donc la même influence sur les déplacements chimiques ; effet sur le signal de H_a :



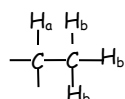
✂ H_a est couplés à 2 protons H_{b1} et H_{b2} , avec la même constante de couplage J_{ab} ; il y a 4 états de couplage spin-spin possibles et donc a priori 4 perturbations possibles de B_0 ; étude des perturbations globales résultantes :

$H_{b2} \backslash H_{b1}$	parallèle avec H_a : $\uparrow\uparrow$ perturbation : $+ b_{ab}$	antiparallèle avec H_a : $\uparrow\downarrow$ perturbation : $- b_{ab}$
parallèle avec H_a : $\uparrow\uparrow$ perturbation : $+ b_{ab}$	$+ 2 b_{ab}$	0
antiparallèle avec H_a : $\uparrow\downarrow$ perturbation : $- b_{ab}$	0	$- 2 b_{ab}$

Il y a au final 3 perturbations, et donc 3 déplacements chimiques pour H_a :

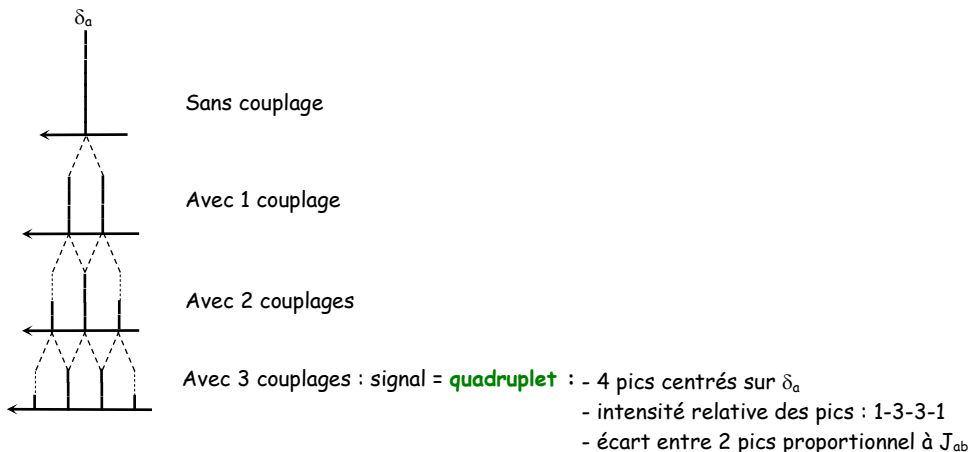
- perturbation : $+ 2 b_{ab}$ soit $\delta_{a1} = \delta_a + 10^6 \frac{J_{ab}}{\nu_0}$; proportion : 25%
- perturbation : 0 soit $\delta_{a2} = \delta_a$; proportion : 50%
- perturbation : $- 2 b_{ab}$ soit $\delta_{a3} = \delta_a - 10^6 \frac{J_{ab}}{\nu_0}$; proportion : 25%

iii. Couplage avec 3 H et même constante de couplage



H_a est voisin de 3 protons H_b ; il est couplé trois fois avec la même constante de couplage J_{ab} et n'a pas d'autre proton voisin.

On procède comme dans le cas précédent, en envisageant l'effet de 3 couplages successifs :

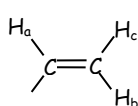


Généralisation :

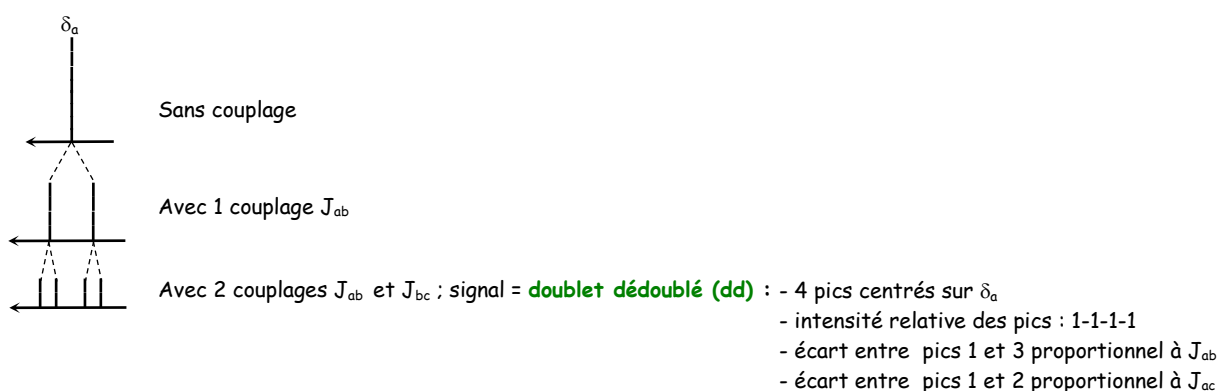
Soit un proton H_a couplé à n protons H_b voisins, avec la même constante de couplage J_{ab} ; alors la multiplicité du signal RMN de H_a est de $n+1$.

nb. de H_b voisins	0	1	2	3	4	5
signal de H_a	singulet s	doublet d	triplet t	quadruplet q	quintuplet	sextuplet
intensité relative	1	1-1	1-2-1	1-3-3-1	1-4-6-4-1	1-5-10-10-5-1

iv. Couplage avec 2 H et constantes de couplage différentes



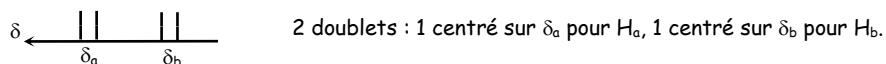
H_a est couplé deux fois avec des constantes de couplage différentes : $J_{ab} > J_{ac}$; il n'a pas d'autre proton voisin. On a alors :



v. Caractéristiques de J_{ab}

- Le couplage est symétrique : lorsque H_a est couplé à H_b , H_b est également couplé à H_a , avec la même constante de couplage $J_{ba} = J_{ab}$.

Cas de 2 protons H_a et H_b couplés, de déplacements chimiques respectifs δ_a et δ_b , sans autre proton voisin ; on observe comme spectre RMN :



- Il n'y a jamais de couplage entre protons équivalents.**

En particulier, en 1^{ère} approximation : pas de couplage entre H portés par le même carbone tétraédrique. C'est également le cas de H portés par des carbones différents mais de même environnement chimique (molécule symétrique).

- Il existe différentes constantes de couplage. Soit n le nombre de liaisons séparant H_a et H_b ; alors la constante de couplage entre H_a et H_b est notée $^nJ_{ab}$.

- $n = 2$: constante $^2J_{ab}$: cas assez rare ; H_a et H_b portés par le même C mais non équivalents :
- $n = 3$: constante $^3J_{ab}$: cas le plus fréquent ; H_a et H_b portés par 2 C voisins et non équivalents :

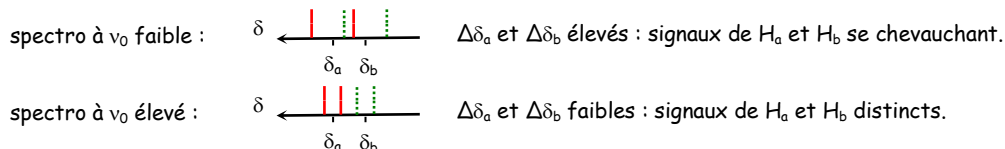
- $n \geq 4$: à quelques exceptions près, on n'observe pas de couplage.

• On n'observe pas de couplage à travers un hétéroatome ; c'est le cas de $\begin{array}{c} \text{H}_a \quad \text{H}_b \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{O} \end{array}$ et de $\begin{array}{c} \text{H}_a \quad \text{H}_b \\ | \quad | \\ -\text{C}-\text{N}-\text{H}_b \end{array}$

✂ La constante de couplage J_{ab} ne dépend que de H_a et H_b , et pas du spectromètre (et donc de la fréquence ν_0) utilisé.

La différence de déplacement chimique entre 2 pics successifs du signal de H_a est alors : $\Delta\delta_a = \delta_{a1} - \delta_{a2} = 10^6 \frac{J_{ab}}{\nu_0}$; $\Delta\delta_a$ est

d'autant plus faible que ν_0 est élevée ; il en est bien sûr de même pour $\Delta\delta_b$. L'intérêt d'avoir ν_0 élevée, et donc $\Delta\delta$ faible, est de bien séparer les signaux de différents protons. Soit 2 protons H_a et H_b non équivalents mais de δ proches, couplés entre eux (mais sans autre couplage) :



Pour cette raison, on utilise de préférence des spectromètres à fréquence élevée.

vi. Application

Allure du spectre RMN ^1H (et de la courbe d'intégration) du propanenitrile :

IV Exploitation de spectres

Connaissant la formule brute et les spectres IR et RMN ^1H d'une molécule, quelle démarche suivre pour identifier cette molécule ?

1. Nombre d'insaturations

Une insaturation dans une molécule correspond :

- soit à une liaison multiple (1 insaturation pour une liaison double, 2 pour une liaison triple)
- soit à un cycle

On détermine le nombre d'insaturations grâce à la formule brute de la molécule. Soit :

- n_{IV} le nombre d'atomes de valence 4 (C en général)
- n_{III} le nombre d'atomes de valence 3 (N, parfois P)
- n_{II} le nombre d'atomes de valence 2 (O, parfois S)
- n_{I} le nombre d'atomes de valence 1 (H, les halogènes X)

Alors le nombre d'insaturations de la molécule est égal à $n_i = \frac{2 + 2n_{\text{IV}} + n_{\text{III}} - n_{\text{I}}}{2}$

Exemple : $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$:

Toute structure proposée pour la molécule doit donc être cohérente avec le nombre d'insaturations déterminé.

2. Spectre IR

La présence de certaines bandes d'absorption caractéristiques permet de prévoir la présence ou l'absence de certaines fonctions. On recherche ainsi la présence ou l'absence des groupes :

- OH d'un alcool : $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$, bande large, intensité forte
- C=O : $1650-1850 \text{ cm}^{-1}$, bande fine, intensité forte ; un examen plus approfondi (nombre d'onde, formule brute, n_i) permet éventuellement de préciser la fonction carbonyle présente, si elle est conjuguée ou pas.

- $C=C$: $1600-1700\text{ cm}^{-1}$, bande fine, intensité moyenne.

Les liaisons multiples d'une molécule étant des liaisons $C=O$ ou $C=C$ (parfois $C\equiv N$, identifiable également par IR), cela permet d'identifier certaines insaturations de la molécule, et de prévoir la présence de cycle.

3. Spectre RMN 1H

C'est le spectre donnant le plus d'informations. On examine **dans l'ordre** :

a. L'intégration

Cette information est donnée :

- soit par la courbe d'intégration superposée au spectre RMN 1H
- soit par l'intensité **relative** des signaux : on attribue la valeur 1 au signal le moins intense, l'intensité d'un signal d'intégration deux fois plus élevée sera alors 2, etc.
- soit directement par le nombre de H correspondant à chaque signal : 1H, 2H, etc.

A partir de l'intégration, on regroupe les H par "paquets" de H équivalents ; en général :

- 2 H équivalents correspondent à un groupe $-CH_2-$
- 3 H équivalents correspondent à un groupe $-CH_3$
- 6 H équivalents correspondent à deux groupes $-CH_3$ équivalents
- etc.

b. Multiplicité des signaux

A partir de la multiplicité d'un signal (singulet, doublet, etc.), on détermine le nombre de H voisins d'un groupe donné.

On peut ainsi reconstituer des morceaux de la molécule. En les combinant avec les groupes fonctionnels identifiés par l'IR, cela permet de réduire le nombre de structures possibles de la molécule ; on arrive ainsi à 2, 3 ou 4 structures, et même bien souvent à une seule.

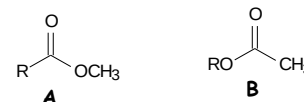
c. Valeurs des déplacements chimiques

C'est finalement l'information la moins intéressante. En général, à part pour certains groupes précis (cf. plus loin), la valeur de δ importe peu. On étudie cette valeur lorsqu'il faut différencier des structures ayant des signaux de même intensité et même multiplicité.

Exemple : différencier **A** et **B** (cf. ci-contre) :

on examine la valeur de δ pour le groupe CH_3 (singulet, 3H) :

- pour **A** : $\delta \sim 3,7\text{ ppm}$
- pour **B** : $\delta \sim 2,0\text{ ppm}$



4. Quelques groupes particuliers

Il y a quelques groupes qu'il est utile d'identifier très vite :

groupe alcool R-OH

- en IR : bande large et intense à $3200-3400\text{ cm}^{-1}$
- en RMN 1H : singulet élargi, intégration 1H, δ très variable. On donne parfois l'information suivante : « échange avec D_2O » ; cela signifie que le signal disparaît lorsqu'on rajoute un peu d'eau lourde (D_2O , où D = deutérium 2H) dans l'échantillon.

Ceci est caractéristique des groupes protiques (alcool mais aussi amine RNH_2 ou R_2NH , acide carboxylique RCO_2H). En présence de D_2O , il y a formation de R-OD, qui n'absorbe pas à la même fréquence ν_0 car $\gamma_D \neq \gamma_H$.

groupe acide carboxylique

- en IR : bande large, moyenne à forte à $2500-3200\text{ cm}^{-1}$ pour O-H ; bande fine et intense à $1650-1710\text{ cm}^{-1}$ pour C=O
- en RMN 1H : singulet souvent élargi, intégration 1H, δ très élevé : 10,5-12,5 ppm. De même que pour un alcool, échange avec D_2O .



groupe aldéhyde

- en IR : bande fine et intense à $1600-1750\text{ cm}^{-1}$ pour C=O, bande fine et moyenne à $2750-2900\text{ cm}^{-1}$ pour C-H mais difficilement repérable en général
- en RMN 1H : singulet en général, intégration 1H, δ élevé : 9,5-10 ppm.

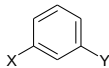


groupe phényl substitué

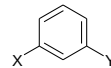
- formule brute : $n_c \geq 6$, nombre d'insaturations : $n_i \geq 4$
- IR : 3 ou 4 bandes fines et moyennes à $1450-1600\text{ cm}^{-1}$ mais difficilement repérables
- RMN ^1H : 1 ou plusieurs signaux, δ élevé : 6,5-8,2 ppm. Il y a plusieurs cas :
 - phényl monosubstitué : singulet avec une base assez large ou massif mal résolu, intégr. 5 H
 - phényl disubstitué : cela dépend de la position des substituants :



massif mal résolu
intégration 4 H



massif mal résolu
intégration 4 H



2 doublets
intégration 2 H par doublet