

# Chapitre M3 : Spectroscopies infrarouge et RMN

## Table des matières

<b>I</b>	<b>Spectroscopie infrarouge (IR)</b> . . . . .	2
	I.1 Principe . . . . .	2
	I.2 Détails pratiques . . . . .	3
	I.3 Loi de Hooke . . . . .	4
	I.4 Présentation d'un spectre IR . . . . .	4
	I.5 Analyse d'un spectre IR . . . . .	5
	I.6 Influence de la conjugaison . . . . .	6
<b>II</b>	<b>Spectroscopie RMN</b> . . . . .	6
	II.1 Spin et transitions . . . . .	6
	II.2 $^1\text{H}$ - RMN ou RMN du proton . . . . .	7
	II.3 Prise en compte de l'environnement . . . . .	8
	a) Influence des électrons . . . . .	8
	b) Les protons équivalents . . . . .	9
	II.4 L'intégration . . . . .	9
	II.5 Le couplage internucléaire . . . . .	10
	II.6 Aspects expérimentaux . . . . .	12
	a) L'échantillon . . . . .	12
	b) Le spectromètre RMN . . . . .	12
	II.7 Analyse d'un spectre RMN . . . . .	14

### Savoirs-faire

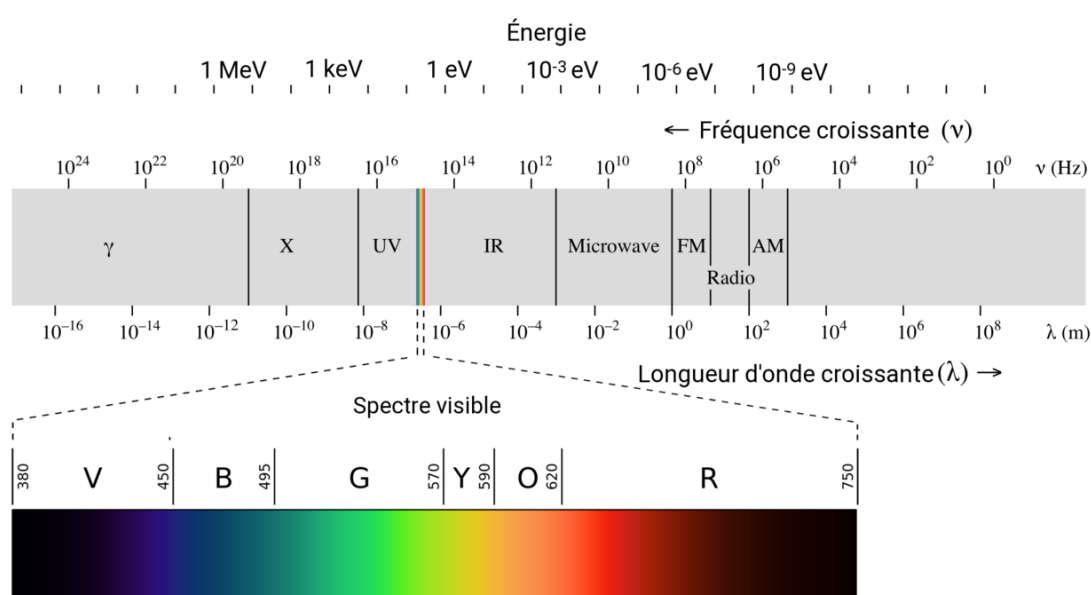
- Identifier les fonctions chimiques présentes dans une molécule à partir d'un spectre IR
- Attribuer les signaux d'un spectre RMN
- Identifier les composants d'un mélange et leur proportion à l'aide d'un spectre RMN

## Introduction

La chimie a très longtemps été limitée, voire grandement en retard si on la compare à la physique, pour une raison très simple : il est impossible de voir les molécules. Ainsi, toute expérience chimique ne peut être validée que lorsque les molécules ont pu être analysées. C'est donc l'essor de la chimie analytique qui a permis des analyses plus fines et plus précises pour observer de nouveaux phénomènes. Aujourd'hui la chimie analytique s'est imposée dans de nombreux aspects du quotidien : contrôle qualité des produits alimentaires, analyse en direct de la glycémie, détection d'explosifs dans les aéroports, analyses médicales (IRM)... La chimie analytique repose en particulier sur la spectroscopie, c'est à dire l'utilisation d'ondes.

### Définition: Spectroscopie

La spectroscopie est l'analyse de l'interaction entre un échantillon de matière et un rayonnement incident. Différents types de rayonnements peuvent être utilisés ce qui donnera différentes réponses et donc différentes informations.

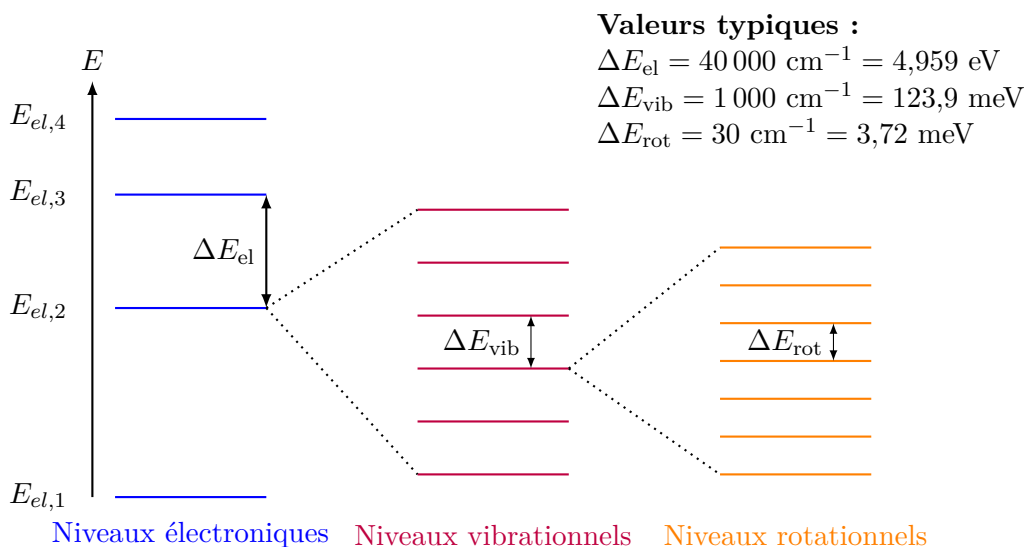


Il faut noter que la spectroscopie UV-visible est bien une méthode d'analyse importante. Elle n'est pas rappelée dans ce cours car elle a déjà été traitée dans un TP.

## I Spectroscopie infrarouge (IR)

### I.1 Principe

Comme vu précédemment, au sein des molécules chimiques, les atomes sont mobiles. Ainsi, les longueurs de liaison sont fluctuantes autour d'une longueur d'équilibre à la manière d'un ressort. Pour des raisons quantiques, ces vibrations sont associées à des niveaux d'énergie. Ces niveaux sont moins écartés énergétiquement que les niveaux électroniques. Ainsi, chaque niveau électronique comprends une infinité de niveaux vibrationnels.

**Remarque**

Il existe également des niveaux rotationnels entre les niveaux vibrationnels. Ceux-ci résultent de la rotation des molécules mais nous ne nous y intéresserons pas davantage.

Le rayonnement utilisé, à savoir le rayonnement infrarouge, est d'une énergie plus faible que le rayonnement UV-visible ce qui permet d'effectuer des transitions vibrationnelles. Ces transitions sont régies par de nombreuses règles issues de la mécanique quantique que nous n'étudierons pas. On retiendra simplement le critère énergétique habituel :

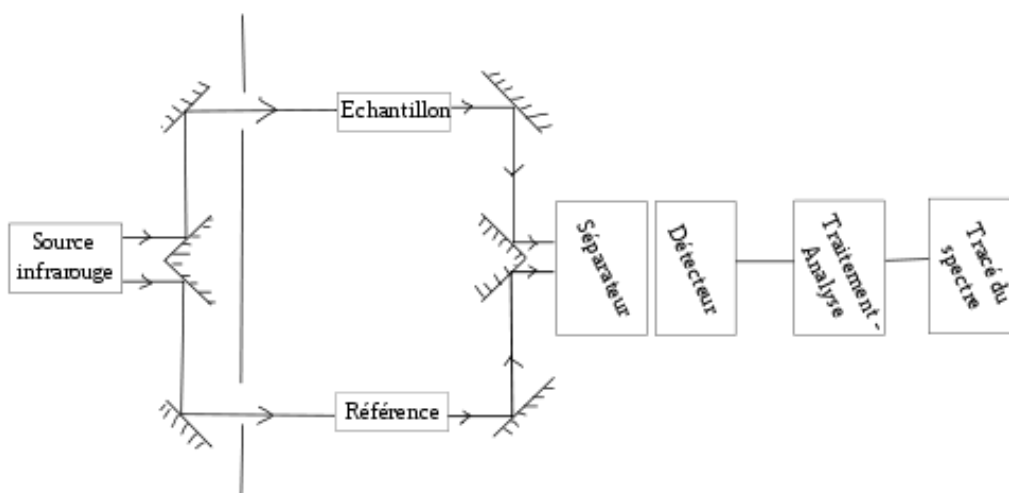
**Propriété**

Une onde est absorbée si son énergie correspond à la différence entre deux niveaux d'énergie de l'entité étudiée.

Ici, on considère les niveaux vibrationnels d'une molécule donc l'absorption de l'onde entraîne une vibration de la molécule, et plus particulièrement d'une liaison chimique.

**I.2 Détails pratiques**

Une analyse par spectroscopie IR est une technique expérimentale très rapide. Elle se déroule en quelques minutes sur un échantillon pur qui peut être solide, liquide ou gazeux. Les prix d'un spectroscope IR varient de 2000 euros à 20000 euros ce qui en fait une technique très abordable. Le principe de l'analyse est décrit ci-dessous :



- Une source infrarouge crée un faisceau.
- Le faisceau est séparé en deux, une référence et un faisceau incident.
- Le faisceau incident est envoyé à travers l'échantillon et interagit (ou non).
- La référence n'est pas modifiée.
- Le faisceau émergent de l'échantillon est comparé avec le faisceau de référence.

### I.3 Loi de Hooke

Les liaisons chimiques peuvent donc interagir avec le rayonnement infrarouge qui déclenche ou non leur vibration. De la même manière que pour une balançoire, pour maximiser l'effet obtenu, il faut que le processus d'excitation soit adapté au système. Cela signifie d'un point de vue physique qu'il faut une résonance en fréquence pour observer le phénomène. Par conséquent, chaque liaison vibre à une fréquence différente. Ces différences peuvent être exploitées pour remonter à la nature des liaisons chimiques. Dans un modèle très simple, on assimile chaque liaison à un ressort de longueur d'équilibre la longueur de la liaison. C'est la loi de Hooke. La fréquence de résonance est déterminée par :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Avec :

- $\nu$  : fréquence du rayonnement IR, en  $s^{-1}$
- $k$  : constante de raideur du ressort supposé. Elle dépend de la nature de la liaison.
- $\mu$  : masse réduite du système des deux atomes de la liaison A-B :

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$$

De ce modèle simple, on peut en tirer quelques conclusions :

#### Propriétés

- Plus la liaison est multiple, plus  $k$  est grand donc plus la fréquence de résonance est grande.
- Plus les atomes sont lourds, plus  $\mu$  est grand donc plus la fréquence de résonance est faible.

### I.4 Présentation d'un spectre IR

#### Définition: Transmittance

La transmittance est une grandeur sans dimension, positive, sans unité et définie par :

$$T = \frac{I}{I_o}$$

Avec :

- $I$  : Intensité du faisceau sortant
- $I_o$  : Intensité du faisceau incident

Ainsi, la transmittance est comprise en 0 et 1 et est souvent exprimée en pourcentage.

#### Définition: Nombre d'onde

Le nombre d'onde d'une vibration est défini par :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

Son unité usuelle en chimie est le  $\text{cm}^{-1}$ .

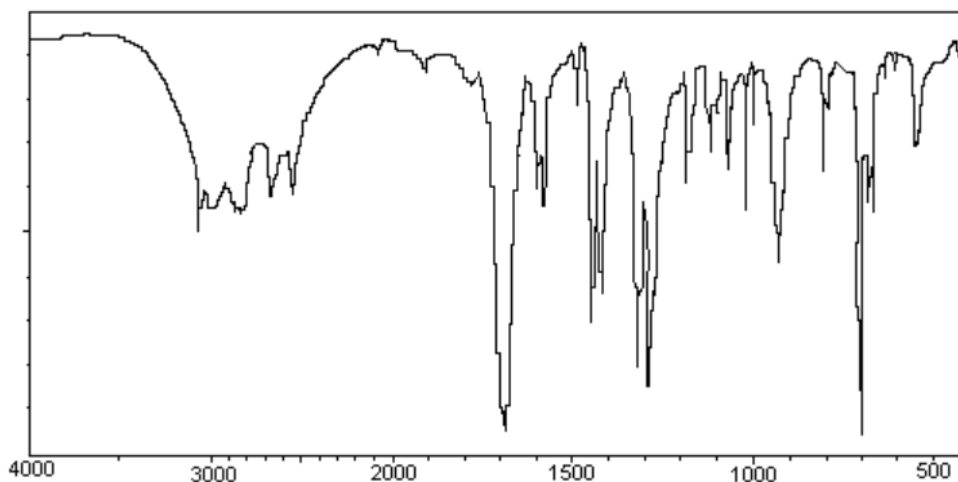
L'abscisse du spectre IR est le nombre d'onde  $\sigma$  de la vibration excitatrice et l'ordonnée est la transmittance. Lorsqu'il y a interaction, c'est-à-dire que la vibration est absorbée. La transmittance connaît alors un minimum local plus ou moins intense. Le spectre IR superpose les vibrations possibles associées à toutes les liaisons de toutes les molécules de l'échantillon. Il s'agit donc d'un spectre très compliqué présentant de très nombreuses bandes et pics.

#### Définitions: Bande et pic

- Une bande est un minimum local large dans la transmittance.
- Un pic est un minimum local fin dans la transmittance.

#### Exemple

Voici le spectre IR de l'acide benzoïque



#### Remarque

L'abscisse augmente de droite à gauche !

## I.5 Analyse d'un spectre IR

Pour analyser un spectre IR, on utilise des tables spectroscopiques :

Table spectroscopique IR simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C <sub>tri</sub> - H	3000 - 3100	moyenne
C <sub>tét</sub> - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

Remarque :

C<sub>tri</sub> signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

C<sub>tét</sub> signifie que l'atome de carbone est tétraédrique, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

Outre l'abscisse des bandes et des pics, on voit que la forme des signaux est également caractéristique.

## Propriété: Bandes à connaître

**1500-1600  $\text{cm}^{-1}$**  : Pic fin et intense. Vibration de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  : alcène.

**1600-1750  $\text{cm}^{-1}$**  : Pic fin et intense. Vibration de la liaison  $\text{C}=\text{O}$  : aldéhyde, cétone ou acide carboxylique.

**2500-3000  $\text{cm}^{-1}$**  : Bande très large. Vibration de la liaison  $\text{OH}$  d'un acide carboxylique.

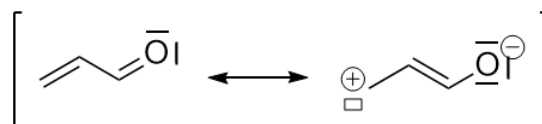
**3000-3500  $\text{cm}^{-1}$**  : Bande très large. Vibration de la liaison  $\text{OH}$  d'un alcool.

## Remarque

La zone située avant  $1400 \text{ cm}^{-1}$  est une zone peu exploitable que l'on nomme les empreintes digitales. Elle sert surtout à de la comparaison de spectres différents.

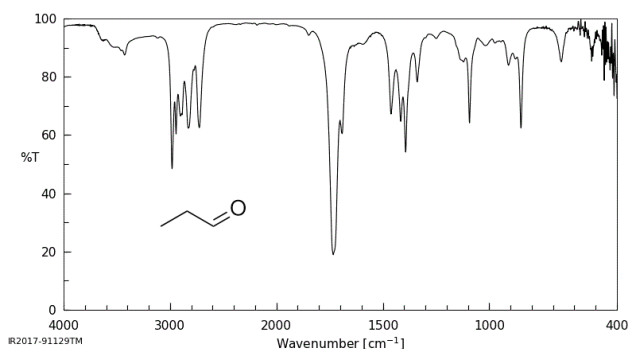
## I.6 Influence de la conjugaison

La conjugaison modifie quelque peu les propriétés des liaisons. Considérons l'acroléine ou propenal. On peut alors dessiner les formes mésomères suivantes :

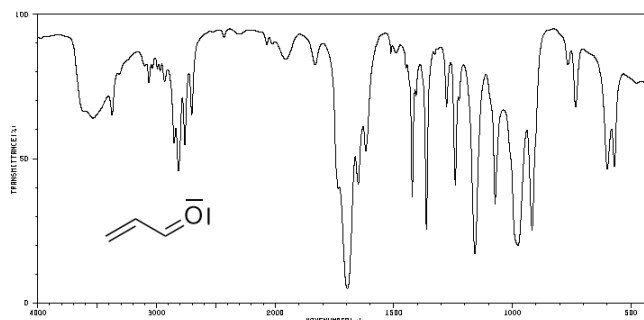


On constate alors que la double liaison  $\text{C}=\text{O}$  est affaiblie. En effet, une des formes mésomères la représente comme une liaison simple. Ainsi la constante de raideur du ressort modélisant la liaison est plus faible que dans le cas d'une liaison  $\text{C}=\text{O}$  non conjuguée.

On peut alors comparer par exemple le spectre IR de l'acroléine et du propanal :



(a) Spectre IR du propanal



(b) Spectre IR de l'acroléine

On constate bien la grande différence sur la fréquence d'excitation de la liaison  $\text{C}=\text{O}$ . La liaison  $\text{C}=\text{O}$  la plus faible, celle de l'acroléine apparaît à  $1700 \text{ cm}^{-1}$ . Celle du propanal, plus forte, apparaît vers  $1720 \text{ cm}^{-1}$ .

## II Spectroscopie RMN

## II.1 Spin et transitions

Les particules possèdent une propriété particulière : le spin. Jusqu'à présent, cette propriété n'avait que peu d'influence sur la chimie. On se contentait de l'utiliser pour comprendre les règles de remplissage des électrons, mais cela ne changeait pas leur énergie. Or, le spin magnétique permet d'interagir en présence d'un

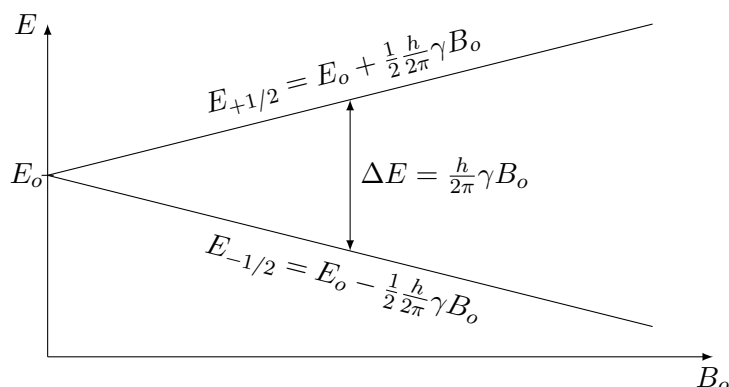
champ magnétique. Plus précisément, la valeur du spin de chaque particule change son énergie de manière proportionnelle au champ magnétique appliqué selon :

$$E = E_o + m_s \frac{h}{2\pi} \gamma B_o$$

où :

- $m_s$  est la valeur du spin de la particule
- $h$  est la constante de Planck
- $\gamma$ , nommé facteur gyromagnétique, est une constante qui dépend de la particule
- $B_o$  est le champ magnétique appliqué

On a donc pour une particule de valeurs de spin possibles  $+\frac{1}{2}$  ou  $-\frac{1}{2}$  :



La RMN, ou Résonance Magnétique Nucléaire, exploite ces transitions pour obtenir des informations sur l'environnement des noyaux. En effet, les différents noyaux possèdent différentes valeurs de spin possibles. Il s'agit uniquement de transitions de spin *nucléaires*. On envoie donc un premier champ magnétique, très intense, qui permet de créer la levée de dégénérescence. On utilise ensuite un deuxième champ magnétique pour analyser l'interaction avec les noyaux. L'énergie du champ magnétique qui peut interagir doit être égale à l'énergie de la transition, comme pour toute absorption d'onde.

## II.2 $^1\text{H}$ - RMN ou RMN du proton

La technique la plus couramment utilisée concerne le noyau de l'atome d'hydrogène. Le spin d'un atome d'hydrogène vaut  $1/2$ . Il est donc non nul, on peut étudier des transitions de spin nucléaire en présence d'un champ magnétique intense et statique. C'est l'élément le plus étudié car il est présent dans la quasi-totalité des composés organiques. On utilise alors un champ magnétique statique d'une grande intensité ( $>1$  T) pour créer les niveaux énergétiques associés à la transition de spin nucléaire. Ensuite, on envoie une onde électromagnétique pour étudier son interaction avec les noyaux d' $^1\text{H}$ . On observe alors sur le spectre un pic pour chaque interaction, soit un pic par transition associée à l'absorption du champ magnétique d'analyse.

L'énergie de la transition est liée au champ magnétique extérieur  $B_o$ . On peut donc lier la fréquence du rayonnement qui résonne par la formule :

$$\nu_o = \frac{\gamma B_o}{2\pi}$$

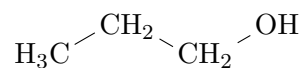
Ou encore :

$$\omega_o = \gamma B_o$$

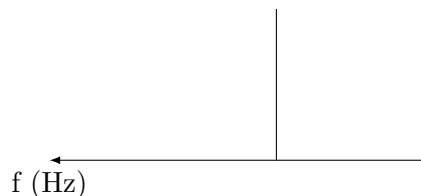
$B_o$  est le champ appliqué par l'expérimentateur et  $\gamma$  est le facteur gyromagnétique. Il dépend des noyaux analysés.

**Exemple**

Considérons la molécule de propan-1-ol :



Il y a 8 hydrogènes. Ces hydrogènes ont le même noyau et sont dans le même champ magnétique donc a priori ils vont interagir de la même manière. On verra donc un signal unique à la fréquence de résonance :

**Remarque**

Comme pour la spectroscopie IR, le sens de l'abscisse est vers la gauche.

**II.3 Prise en compte de l'environnement****a) Influence des électrons**

Les électrons génèrent un champ magnétique et ainsi celui-ci va perturber le champ magnétique reçu par les noyaux des  $^1\text{H}$ . Cette perturbation, très faible, reste mesurable. C'est comme si la présence des électrons écranait le champ magnétique. On caractérise cet écrantage par une constante d'écran  $\sigma$ , qui ne dépend pas du champ  $B_o$  :

$$B_{Local} = B_o(1 - \sigma) \qquad \nu_{Local} = \nu_o(1 - \sigma)$$

C'est cette constante d'écran qui permet de différencier les différents protons et d'obtenir des signaux différents. Cependant, la différence entre les différents hydrogènes reste minime et donc difficilement mesurable. Pour donner un ordre de grandeur, si un proton résonne à une fréquence  $\nu_o = 10^6 \text{ Hz} = 1 \text{ MHz}$  alors le voisin résonne à 1 Hz de différence :  $\nu'_o = 1,000001 \text{ MHz}$ . L'appareil doit donc mesurer une différence relative :

$$\frac{\nu_o - \nu'_o}{\nu_o} \simeq 10^{-6}$$

Pour mieux voir les signaux, on les repère par rapport à une molécule de référence, le triméthylsilane (TMS) de formule brute  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ . Cette molécule crée un signal associé à un champ B local tel que :

$$B_{TMS} = B_o(1 - \sigma_{TMS})$$

**Définition**

On définit alors les signaux par leur déplacement chimique, noté  $\delta$  en ppm selon :

$$\delta = \frac{\nu_{Local} - \nu_{TMS}}{\nu_{TMS}} \cdot 10^6 \simeq (\sigma_{TMS} - \sigma) \cdot 10^6$$

Les déplacements chimiques sont plus pratiques à utiliser car leur valeur varie entre 0 et 10 le plus généralement, même si des valeurs négatives ou supérieures à 10 peuvent être enregistrées.

**Propriété**

Le déplacement chimique  $\delta$  ne dépend pas de la fréquence de fonctionnement du spectromètre.

Le  $\nu_{ref}$  est déterminé grâce à un étalonnage à partir d'un signal connu : celui du TMS directement ou celui du solvant (tabulé).

#### Définition: Blindage et déblindage

Plus il y a une densité forte (resp. faible) d'électrons autour du proton, plus la constante d'écran est forte (resp. faible). Le noyau est alors blindé (resp. déblindé),  $\delta$  est petit (resp. grand).

#### Propriété

Un proton près d'un atome très électronégatif aura une faible constante d'écran donc un déplacement chimique élevé. Il sera déblindé.

### b) Les protons équivalents

Comme l'environnement est important, il convient de déterminer les hydrogènes qui possèdent le même environnement et les hydrogènes différents.

#### Définition: Protons équivalents

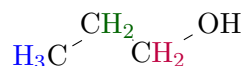
- Deux H sont équivalents s'ils sont superposables par une opération de symétrie.
- Deux H sont équivalents s'ils sont superposables par rotation autour d'une liaison simple.

#### Propriété

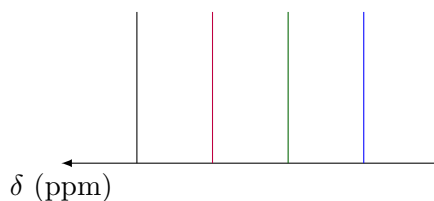
Des protons équivalents ressentent le même environnement électronique donc ils présenteront le même signal.

#### Exemple

Continuons l'exemple du propanol. Il y a donc 4 groupes d'hydrogènes équivalents :



On s'attend donc à quatre signaux différents sur le spectre. Les signaux seront d'autant plus à gauche qu'ils sont proches de l'oxygène car ils seront davantage déblindés.



## II.4 L'intégration

Jusqu'à présent on ne s'est intéressé qu'à l'abscisse du spectre RMN et non pas à l'ordonnée. L'ordonnée correspond l'intensité d'un signal et est lié au nombre d'hydrogène qui génère ce signal. Cependant, la seule hauteur des signaux n'est pas représentative car les signaux ont des formes très différentes. Il faut donc considérer plutôt l'aire d'un signal. En effet, même si on a représenté le signaux jusqu'à présent comme des traits fins, ils présentent une certaine largeur.

#### Définition: Intégration

L'intégration d'un signal est l'aire sous la courbe de ce signal.

**Formule**

L'intégration d'un signal est proportionnel au nombre d'hydrogène à l'origine du signal et à la concentration de l'espèce en solution. On a pour le signal  $i$  :

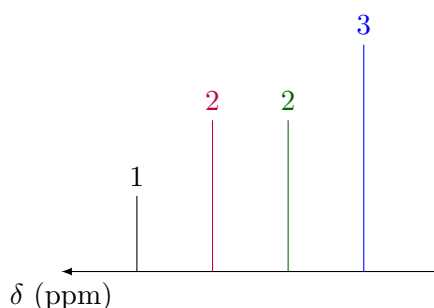
$$I_i = aCn_i$$

- $I$  : Aire du signal
- $a$  : coefficient de proportionnalité qui est le même pour tous les signaux
- $C$  : concentration de l'espèce associée au signal
- $n_i$  : nombre d'hydrogène équivalents du groupe associé au signal

Sur un spectre, les intégrations sont notées au dessus des signaux ou alors on peut représenter la courbe d'intégration du signal.

**Exemple**

On revient sur le propanol. Il y a donc 4 groupes d'hydrogènes équivalents avec un nombre d'hydrogène différent : 3, 2, 2 et 1. On a donc des intensités, donc des intégrations, de signaux différents :

**II.5 Le couplage internucléaire**

Lorsque deux noyaux de  $^1\text{H}$  sont proches, il peut se passer un phénomène nommé le couplage : les deux hydrogènes interagissent entre eux et modifient la forme de leur signal respectif.

**Propriété: Conditions de couplage**

Deux atomes de  $^1\text{H}$  couplent si :

- Ils ne sont pas équivalents.
- Ils sont liés à des carbones.
- Ces carbones sont directement adjacents.

**Remarques**

- En particulier il n'y a jamais de couplage à travers un hétéroatome.
- Dans certains cas, on peut observer des couplages plus lointains, c'est à dire avec des hydrogène non directement adjacents, voir même simplement proches dans l'espace (et non pas dans la structure topologique de la molécule).

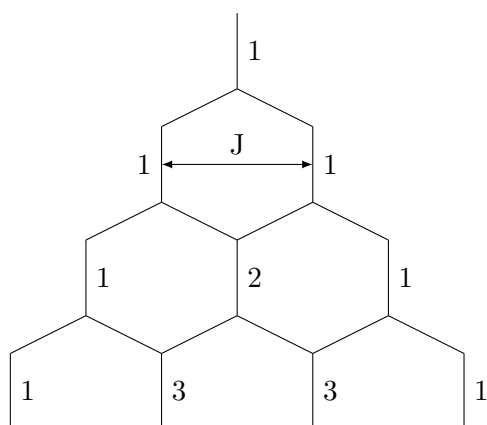
Le couplage a pour effet de modifier le signal observé. Il conserve la même aire d'intégration globale mais il se scinde en plusieurs pics d'intensité différentes. Il suffit de compter les voisins pour pouvoir prédire la forme de ce signal. Ces pics sont séparés d'une certaine valeur, notée  $J$  et nommée constante de couplage.

## Méthode: Déterminer la forme théorique d'un signal

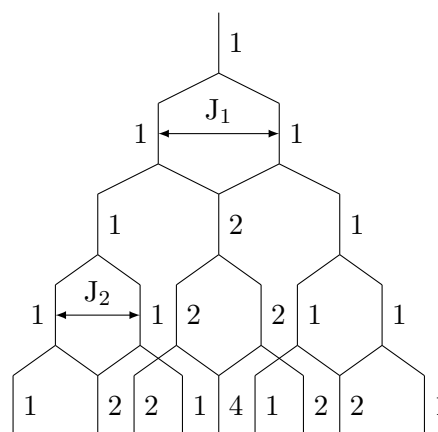
Pour déterminer la forme théorique d'un signal, c'est-à-dire si c'est un doublet, triplet ou autre, on procède comme suit :

- 1) Déterminer les groupes de protons équivalents voisins.
- 2) Dessiner un trait modélisant le signal en absence de couplage. Noter son intensité 1 à côté du trait.
- 3) Considérer un groupe de protons équivalents :
  - a) Dédoubler le signal une fois pour obtenir 2 pics. Les deux pics obtenus sont équidistants du signal précédent.
  - b) Noter à côté de chaque pic obtenu son intensité. Il s'agit de sommer les intensités des pics précédents donnant naissance au pic étudié.
  - c) Recommencer pour chaque proton de ce groupe. On notera qu'il doit y avoir des recouvrements dus à l'équivalence des protons.
- 4) Procéder comme à l'étape précédente pour chaque groupe de protons équivalents. On doit remarquer que l'écart entre les pics obtenus par couplage est la même au sein d'un groupe de protons équivalents mais différent d'un groupe à l'autre.
- 5) On obtient ainsi le nombre de pic à la fin ainsi que leur intensité relative.

## Exemple



(a) Cas de 3 protons voisins équivalents. On verra au total 4 pics d'intensités relatives (1;3;3;1).



(b) Cas de 2 groupes de 2 protons voisins équivalents. On devrait voir au total 9 pics d'intensité relative (1;2;2;1;4;1;2;2;1).

## Remarques

- Quand la forme du signal est très complexe, il est courant de ne pas voir les plus petits pics ou encore de ne pas pouvoir détailler proprement le signal. Dans ces cas, on indique un multiplet sans le détailler.
- Il arrive que des signaux sans aucun lien se chevauchent et complexifient l'analyse du spectre RMN. Par exemple, tous les noyaux aromatiques ont des signaux très compliqués centrés sur 7-8 ppm. On ne cherche alors pas nécessairement à décomposer précisément les hydrogènes du noyau aromatique et on les laisse en un seul signal indiqué comme un multiplet.
- Lorsqu'il y a des couplages, l'intégration globale ne change pas par rapport à un signal avec le même nombre d'hydrogène mais sans couplage.

### Propriété: Noms des signaux

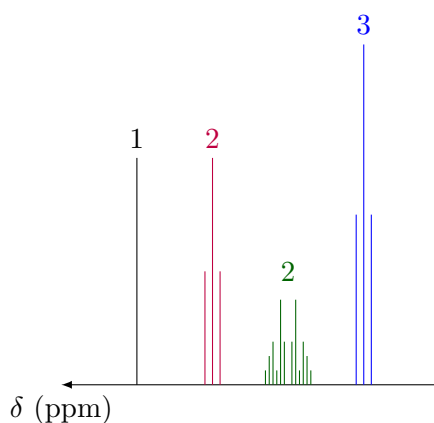
On donne un nom aux signaux lorsqu'il y a couplage :

- Avec un seul groupe de  $n$  protons équivalents : on parle de  $n+1$ -uplet (singulet, doublet, triplet, quadruplet...).
- S'il y a en plus couplage avec un autre proton non équivalent, on ajoute dédoublé.
- S'il y a en plus couplage avec un autre groupe de 2 protons équivalents, on ajoute détriplé.
- S'il y a en plus couplage avec un autre groupe de 3 protons équivalents, on ajoute déquadruplé.

### Exemple

On revient sur le propanol. Il y a donc :

- Un groupe  $\text{CH}_3$  qui couple avec 2 voisins équivalents. On a donc un triplet intégrant au total pour 3.
- Un groupe  $\text{CH}_2$  qui couple avec 3 H équivalents + 2H équivalents. On a donc un quadruplet détriplé intégrant au total pour 2. On considère un multiplet.
- Un groupe  $\text{CH}_2$  qui couple avec 2 voisins équivalents. On a donc un triplet intégrant au total pour 2.
- Un hydrogène tout seul sans couplage.



## II.6 Aspects expérimentaux

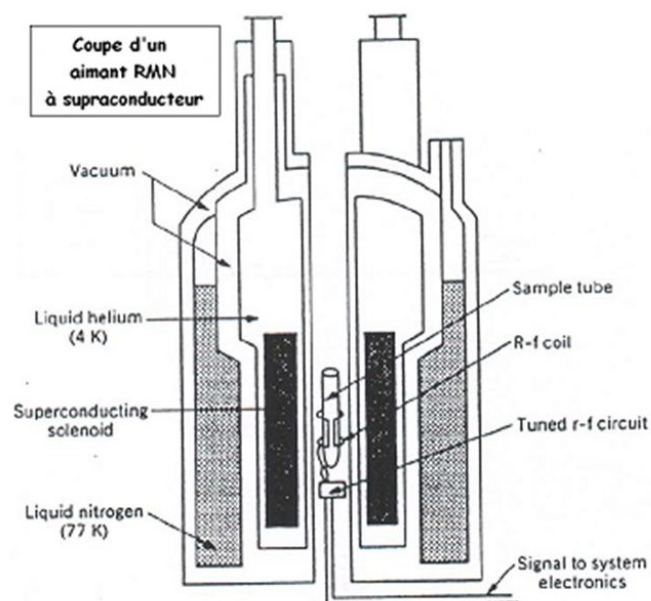
### a) L'échantillon

L'échantillon est préparé en dissolvant un le composé d'intérêt (solide ou liquide) dans un solvant deutéré, c'est-à-dire un solvant dans lequel tous les atomes de  $^1\text{H}$  ont été substitués par des atomes de  $^2\text{H}$ . En effet, sans cela, les signaux dus aux protons du solvants écraseraient tout le signal du composé analysé. De plus, ce dernier doit être assez concentré pour permettre une observation du signal.

Pour étalonner l'abscisse, on ajoute fréquemment dans l'échantillon du TMS ou tétraméthylsilane ( $\text{SiMe}_4$ ). Il y a un unique signal associé placé à 0 ppm. On peut également utiliser le signal résiduel du solvant (il reste toujours quelques  $^1\text{H}$ ) dont le signal dépend du solvant choisi.

### b) Le spectromètre RMN

Un spectromètre RMN est une machine qui peut créer un champ magnétique constant, uniforme et homogène de forte intensité et un champ magnétique variable de faible intensité. Ce dernier est utilisé pour sonder l'échantillon alors que le premier est celui qui va permettre la transition. Par conséquent, les spectromètres RMN sont des appareils générant des dysfonctionnements dans les appareils électroniques à proximité (ordinateur, portables et pace-makers).



Les spectromètres se différencient par la puissance du champ magnétique généré. On a l'habitude de l'exprimer par la fréquence associée. Les moins forts génèrent 60 kHz (70 000 euros), les plus classiques vers 400 kHz (300 000 euros) jusqu'aux plus gros, 1MHz (11 millions d'euros). Plus un spectromètre génère un champ fort, plus la transition est visible, donc meilleure est la résolution. En effet, la constante de couplage  $J$  est d'autant plus élevée que la fréquence du spectromètre est grande. Il y a un lien entre la valeur de  $J$  en Hz et en ppm. Il faut faire la conversion :

$$J_{ppm} = \frac{J_{Hz}}{\nu_o} \cdot 10^6$$

### Démonstration

$J_{ppm}$  est l'écart entre les deux pics consécutifs d'abscisse respective notées  $\delta_+$  et  $\delta_-$ . On a donc :

$$J_{ppm} = \delta_+ - \delta_-$$

On en déduit avec la définition du déplacement chimique :

$$J_{ppm} = \frac{\nu_+ - \nu_o}{\nu_o} \cdot 10^6 - \frac{\nu_- - \nu_o}{\nu_o} \cdot 10^6 = \frac{\nu_+ - \nu_-}{\nu_o} \cdot 10^6$$

On a de plus en fréquence :

$$J_{Hz} = \nu_+ - \nu_-$$

On en déduit finalement avec des deux expressions :

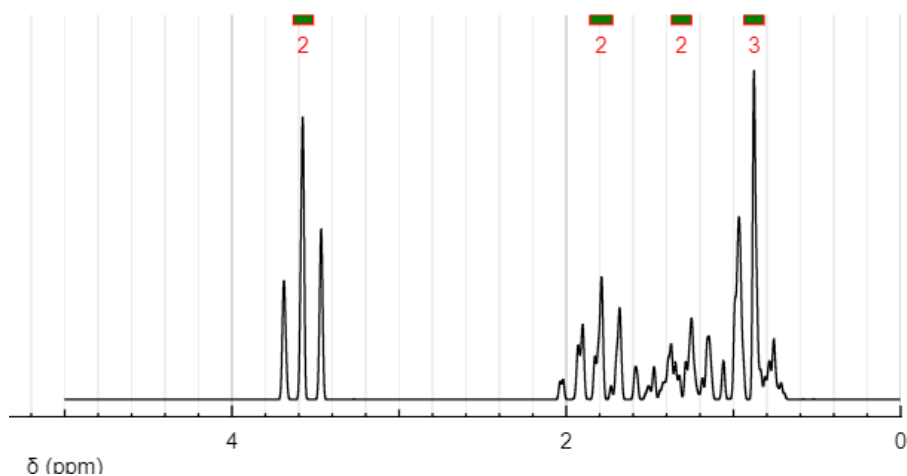
$$J_{ppm} = \frac{J_{Hz}}{\nu_o} \cdot 10^6$$

### Remarque

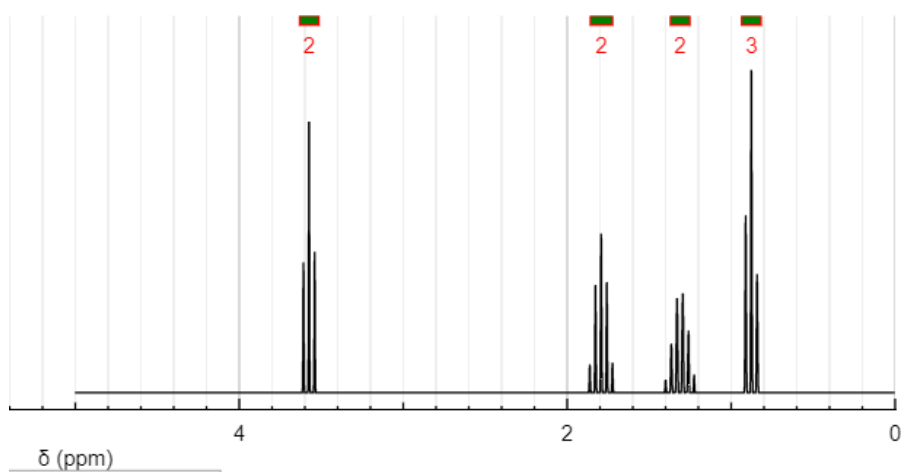
$J(\text{Hz})$  est indépendant de la fréquence de fonctionnement du spectromètre. Ainsi, plus ce dernier fonctionne à une grande fréquence, plus le  $J$  (ppm) est petit. Cela a pour effet de rendre les signaux d'un même groupe de H équivalents plus compacts et d'éviter des chevauchements entre différents signaux, ce qui complexifie grandement le spectre.

## Exemple

On peut voir les deux spectres du chlorobutane à 60 MHz et à 200 MHz :



(a) A 60 MHz



(b) A 200 MHz

## II.7 Analyse d'un spectre RMN

Dans un spectre RMN il y a beaucoup d'informations à analyser :

- Le nombre de signaux donne le nombre de groupes de H équivalents.
- L'intégration donne le nombre de H dans chaque groupe.
- L'abscisse donne la proximité avec un atome électronégatif ou non.
- Le couplage indique sur la présence de voisins ou non.

### Méthode: Analyse d'un spectre RMN

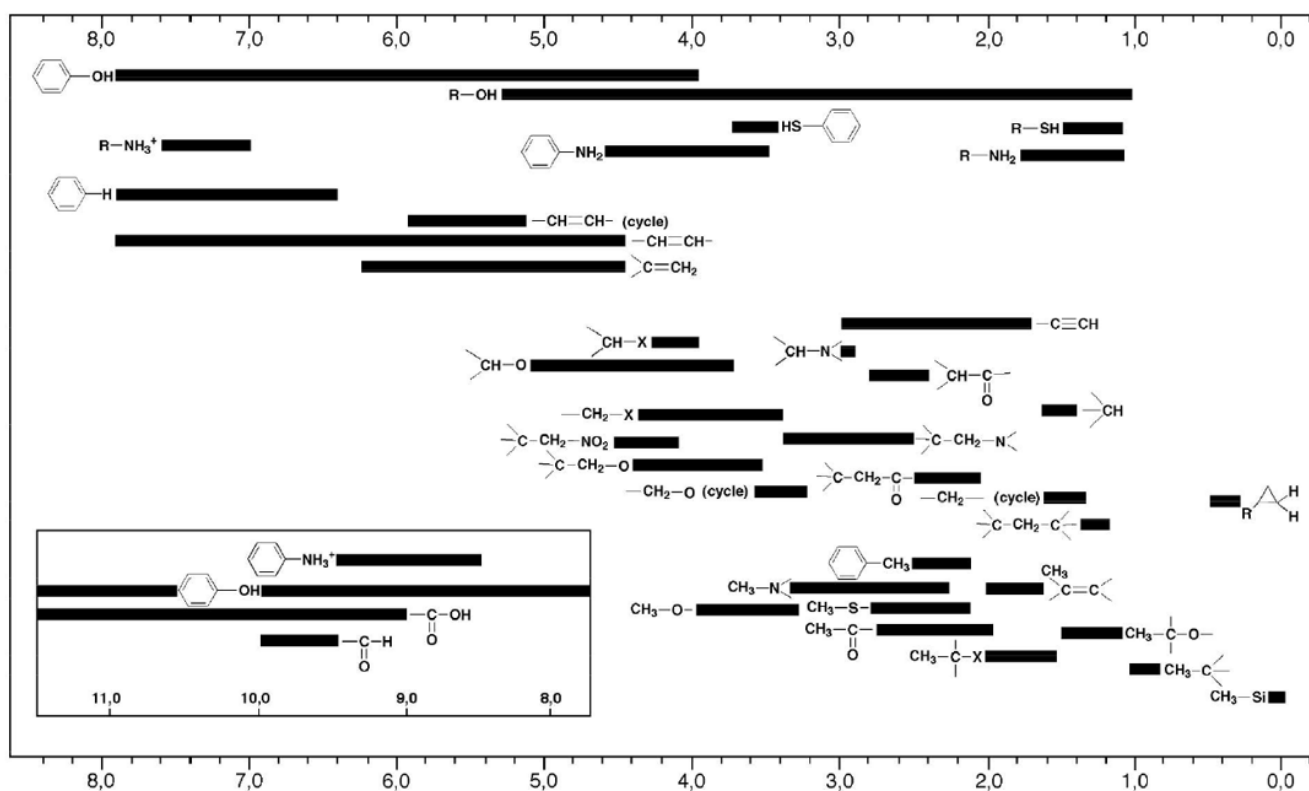
Pour analyser un spectre RMN, on applique la méthode suivante :

- 1) Dessiner la molécule en formule semi-développée.
- 2) Identifier les protons équivalents.
- 3) Remplir le tableau suivant avec une ligne pour chaque groupe de proton :

$\delta$ (ppm)	Intégration	Attribution	Couplage & justification

- 4) La colonne *Intégration* est la première à analyser pour l'attribution. On doit vérifier la présence de tous les hydrogènes ou s'il manque des signaux (souvent quand les H sont liés à des hétéroatomes)
- 5) On remplit ensuite la colonne *Couplage & Justification*.
- 6) Enfin, en dernier recours, on s'intéresse à la valeur du déplacement chimique et on va voir dans les tables.

## ► Table des déplacements chimiques $\delta$ du proton entre 0 et 11 ppm



### Remarques

- Les tables RMN sont très compliquées. Il n'est donc pas possible de les utiliser en se disant "*j'ai un signal à n ppm, qui c'est que ça peut bien être ?*". Il faut plutôt les utiliser quand le choix est restreint entre deux ou trois possibilités.
- Il peut être utile de retenir trois valeurs assez singulières : 7-8 ppm : les H d'un cycle benzénique ; 9-10 ppm : le H d'un aldéhyde ; 9-12 ppm : le H d'un acide carboxylique.