

LC12 : Caractérisations par spectroscopie en synthèse organique

Maud Viallet

Niveau : Terminale STL – spécialité SPCL

Élément imposé

Identifier ou confirmer des structures à partir de spectres UV-Visible, IR ou RMN en utilisant des banques de données.

Prérequis

- formule brute, semi-développée, topologique
- groupes caractéristiques et nomenclature
- Loi de Beer Lambert (dosage par étalonnage)

Expériences



Références

- [1] Claire Ameline, Angélique Johann-Dieudonné, Anne Julliard-Condat, Hélène Monin-Soyer, Michel Montangerand, and Laure Morin. *Physique chimie TermS*. Sirius. Nathan, 2012.
- [2] Romain Barbe and Jean-François Le Maréchal. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 2. Chimie organique et minérale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2007.
- [3] Anne-Sophie Bernard and Sylvain Clède. *Techniques expérimentales en chimie : Réussir les TP aux concours*. Dunod, 2012.

Plan

1 Spectroscopie UV-visible	4
1.1 Applications	4
1.2 Principe	4
1.3 Dosage d'un sachet d'aspirine	5
1.4 Avantages et inconvénients	6
2 Spectroscopie infrarouge	6
2.1 Applications	6
2.2 Principe	7
2.3 Caractérisation par spectroscopie IR	8
2.4 Avantages et inconvénients	9
3 Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire	9
3.1 Applications	9
3.2 Principe	10
3.3 Caractéristiques	11
3.4 Méthode	12

Programme

Spectroscopies UV-visible, IR et RMN.	<ul style="list-style-type: none">- Interpréter l'interaction entre lumière et matière en exploitant la relation entre l'énergie d'un photon et la longueur d'onde associée.- Attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée.- Identifier ou confirmer des structures à partir de spectres UV-Visible, IR ou RMN en utilisant des banques de données. <p>Capacités expérimentales :</p> <ul style="list-style-type: none">- Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'une droite d'étalonnage établie par spectrophotométrie. <p>Capacités numériques :</p> <ul style="list-style-type: none">- Tracer une droite d'étalonnage et déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'un tableur.
---------------------------------------	--

Introduction pédagogique

Leçon qui fait suite à celle sur la distillation fractionnée, hydrodistillation, extraction et recristallisation donc ici on présente un moyen de contrôler la pureté des molécules extraites.

Ils ont déjà vu Spectroscopies UV-visible, IR en première mais c'est l'occasion de réinvestir ses connaissances.

Objectifs pour les profs

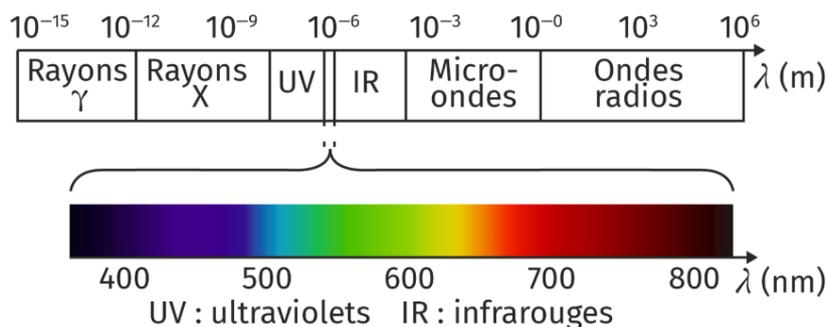
- RMN est un gros morceau
- reconnaître des protons équivalents
- reconnaître les groupes fonctionnels à l'origine du déblindage des protons et les classer les un par rapport aux autres
- spectre IR bruité reconnaître les pics
- on a pas une valeur précise pour chaque déplacement chimique mais des intervalles
- les solutions colorées absorbe la couleur complémentaire
- Voir l'IR/RMN comme un moyen de contrôle de pureté
- la notion liée au déplacement chimique peut poser problème parce que cela repose sur des propriétés physiques inconnues encore dans le classe de terminale.

Objectifs pour les élèves

- réinvestir les connaissances de première
- reconnaître un multiplet de signaux proches en déplacements chimiques
- revoir un moyen de caractériser les fonctions chimiques
- connaître les techniques expérimentales pour caractériser une molécules organiques à l'aide de ses interactions spécifiques avec la matière.
- conclure sur la pureté d'un échantillon
- identifier l'espèce dans un échantillon à partir des spectre IR/RMN
- prédire la couleur d'une solution en fonction de la longueur d'onde absorbée

Introduction générale

Vous avez vu en TP de chimie organique que souvent, on synthétise un produit. La question qu'on se pose après les manipulations c'est comment l'identifier et analyser sa pureté? Pour cela plusieurs types de spectroscopie. La spectroscopie, c'est l'étude des rayonnement électromagnétiques absorbés par une substance pour en tirer des conclusions sur sa structure. Vous savez que les rayonnements électromagnétique balaient une plage de longueur d'onde. Chaque type de spectroscopie qu'on va étudier ajd utilise une plage de fréquence cf schéma des domaines EM. On va parler de spectroscopie UV/Visible (que vous avez déjà abordé en première), IR, et RMN.



Schott MPSI-PCSI Tout-en-un p.255 Pour tout ce qu'il faut savoir niveau PCSI

1 Spectroscopie UV-visible

1.1 Applications

Ainsi qu'expliqué précédemment, une lampe UV-Visible ou un spectromètre UV-visible est fréquemment placé à la suite d'un système d'analyse destiné à séparer les molécules. En effet, la spectrométrie UV-visible est principalement efficace sur des composés purs, il est donc préférable de séparer les molécules au préalable.

Ainsi, après une CCM, les molécules invisibles à l'oeil nu ne permettent pas une interprétation directe. Aussi, la plaque est placée sous une lumière UV, et certaines molécules vont apparaître car absorberont les rayons incidents.

Les taches en question sont alors entourées pour pouvoir effectuer l'interprétation ensuite. Sans cette étape supplémentaire, la CCM n'est pas utilisable sur ces molécules. C'est le cas pour l'analyse de la caféine dans du café, le thé, ou encore des sodas bien connus.

Dans certains cas, la molécule analysée n'absorbe pas dans l'UV-visible, mais il est possible de lui greffer, par réaction chimique, un composé chromophore qui permettra alors sa détection.

La spectrométrie UV-visible est également utilisée dans le cadre de certains dosages qui produisent un complexe coloré. C'est le cas pour l'analyse des polyphénols, par exemple. Les polyphénols sont des molécules complexes présentes dans la plupart des végétaux, notamment le raisin. On en retrouve en grande quantité dans le vin. Comme ils sont réputés pour leurs effets bénéfiques sur la santé, la nécessité de les doser est fréquente.

Ainsi, un mélange suspecté de contenir des polyphénols est mis en contact avec un agent complexant produisant, après réaction avec les polyphénols présents, une couleur bleu.

La réaction n'est pas entièrement spécifique aux polyphénols, ainsi, d'autres molécules conjuguées (anthocyanes) peuvent également complexer avec cette agent. Cependant, la longueur d'onde d'étude (765 nm) est spécifique au complexe avec les polyphénols. Les autres complexes formés n'absorbent pas la lumière de cette longueur d'onde.

L'intensité de la couleur est proportionnelle à la quantité de polyphénols présents dans le mélange initial. Par comparaison avec une échelle de teinte d'un complexe formé avec un polyphénol standard commercial, la concentration en polyphénols est retracée.

Dans l'industrie du vin, un échantillon de vin est simplement analysé à 480 nm car à cette longueur d'onde, l'absorbance est proportionnelle à la concentration en polyphénols. Il est ainsi possible d'obtenir un indice de polyphénols, au lieu d'une concentration en tant que telle. Cependant, cette donnée est suffisante pour comparer des millésimes par exemple.

1.2 Principe

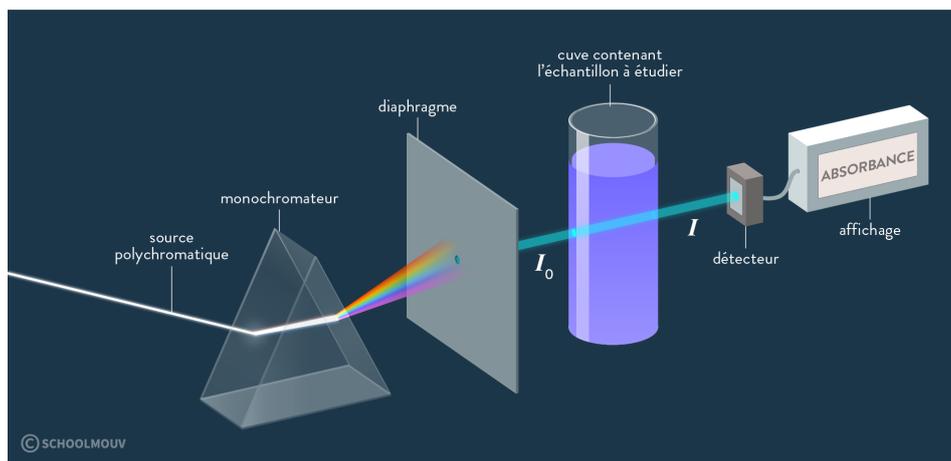
La spectroscopie UV-visible, correspond à l'interaction entre une espèce chimique et un rayonnement dont la longueur d'onde va de **200 nm à 800 nm**. On va donc du proche ultraviolet au très proche infrarouge en passant par le visible. Comme on l'a vu précédemment, une molécule est susceptible de passer de son état fondamental à un état excité, séparés d'une énergie ΔE en absorbant un photon de longueur d'onde λ tel que :

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

Dans le cas de la spectroscopie UV-visible, c'est exactement ce qu'il se passe, on regarde la capacité d'une solution à absorber le rayonnement qu'on lui envoie à une certaine longueur d'onde λ . Si on fait l'application numérique, cela correspond à des énergies de l'ordre de l'eV. On rappelle qu'une solution absorbant dans le visible apparaît de la couleur complémentaire à la longueur d'onde absorbée. Pour quantifier cette absorption, on utilise l'absorbance définie comme

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (2)$$

avec T la fraction d'intensité lumineuse transmise, aussi appelée transmittance. L'évolution de A avec la longueur d'onde donne alors le spectre UV-visible de la solution à étudier.



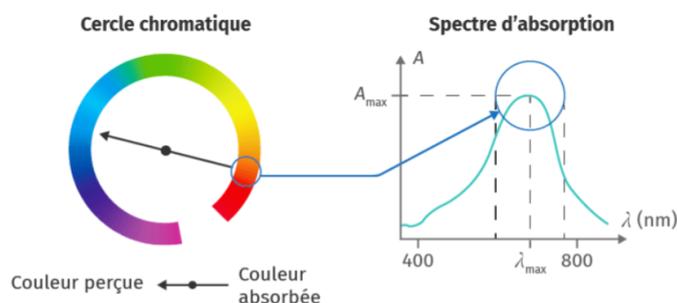
Pour réaliser un tel spectre, on utilise un spectrophotomètre dont le schéma de fonctionnement est le suivant :

$$A = \sum_i \epsilon_i l c_i \quad (3)$$

avec i les différentes espèces colorées et on donne les unités des grandeurs et leurs noms (absorbance, coefficient d'extinction molaire, longueur de la cuve et concentration). On rappelle que la loi de Beer-Lambert n'est valable que pour des solutions suffisamment diluées (et limpides).

Pourquoi les molécules apparaissent-elles colorées ?

Les chromophores sont des groupes d'atomes comportant une ou plusieurs doubles liaisons, ils peuvent former avec le reste de la molécule une séquence de doubles liaisons conjuguées, c'est-à-dire une alternance de doubles et de simples liaisons. Dans une molécule, plus le nombre de liaisons conjuguées est important, plus la longueur d'onde absorbée est grande. (cf. ac.Montpellier)



Quelles informations le spectre UV-visible nous donne-t-il ?

On peut montrer un bécher de solution avec du bleu de méthylène de concentration et un bécher de lycopène et du complexe entre le fer et l'aspirine (expérience d'après). On montre que les couleurs ne sont pas les mêmes exactement et on montre les spectres. On donne les deux coefficients d'extinction et les deux λ_{max} . Le couple $(\lambda_{max}, \epsilon_{max})$ caractérise une espèce chimique absorbante dissoute dans un solvant donnée et à température donnée.

↓ Transition

On peut utiliser ces propriétés d'absorption dans l'UV-visible pour doser des espèces colorées.

1.3 Dosage d'un sachet d'aspirine

[2] p.160 On fait un dosage par étalonnage : on précise que l'on a bien une droite passant par zéro et on peut remonter au coefficient d'extinction molaire. On fait qu'une mesure devant eux mais on dit que l'on a

bien fait le blanc avant, qu'il faut toujours utiliser la même cuve. On se place à λ_{max} car c'est là qu'on sera le plus sensible aux variations et qu'on aura donc la meilleure précision.

Allez relire [3] p .71

1.4 Avantages et inconvénients

C'est très rapide et ça permet de faire un dosage non destructif. Mais on est limité à des domaines d'absorption pas gigantesque et en regardant la molécule on peut pas prédire son spectre, si on a pas de spectre tabulé ça nous donne aucune info de caractérisation structurelle λ_{max} est une grandeur caractéristique du composé analysé. Elle peu donc permettre d'identifier l'espèce chimique en solution. Cependant des molécules proches peuvent avoir des λ_{max} très similaires.

La forme du spectre a aussi son importance. Il peut exister des maxima locaux (plusieurs pics) également caractéristiques du composé.

2 Spectroscopie infrarouge

(c'est comme les empreintes de nos doigts mais l'équivalent pour les molécules) Pour un recap rapide un peu poussé 40 expériences illustrées de chimie générale et organique, Elodie Martinand-Lurin p.26

2.1 Applications

Superprof Cette technique est très utilisée en laboratoire de contrôle qualité, pour le contrôle de la pureté du produit par exemple.

Grâce à la miniaturisation des appareils et l'existence de sondes par fibres optiques, la spectrophotométrie est très utilisée dans l'industrie pour le contrôle de l'évolution de réaction chimique en direct (analyse en ligne).

Ainsi les opérateurs peuvent s'assurer à tout moment du bon déroulé de la réaction chimique, ce qui permet d'arrêter le réacteur immédiatement si ce n'est pas le cas. Si au départ les spectres infrarouge ont servi à analyser des molécules pures, voire quelques mélanges simples, vers la fin du siècle dernier, avec les progrès de l'informatique et les possibilités accrues de traitement statistiques des signaux obtenus, l'industrie agroalimentaire (lait, vins...) s'est emparée de la technologie.

En effet, l'analyse complète de ses mélanges complexes de molécules (acides gras pour le lait, alcool, polyphénols, acides organiques, arômes pour le vin) nécessite un grand nombre de techniques différentes, et donc un temps d'analyse très long pour avoir une connaissance complète du produit. Ces délais n'étaient pas satisfaisants et ne favorisaient pas les échanges commerciaux.

La spectrophotométrie infrarouge a intéressé les acteurs de ces industries par sa rapidité, et sa facilité de mise en oeuvre (appareils simples, compacts, peu coûteux, peu ou pas de préparation d'échantillon).

L'interprétation du spectre n'a rien à voir avec l'analyse moléculaire, le mélange étant complexe, il est impossible d'associer un signal avec une molécule en particulier. Par contre, assez rapidement les chercheurs se sont rendu compte que certaines parties du signal étaient corrélées avec les résultats d'analyses classiques (par exemple, plus le pic est important, plus la concentration en cette molécules l'est aussi).

Certaines corrélations sont moins évidentes et nécessites de manipuler mathématiquement le spectre infrarouge initiale. Les chimistes se sont fait aider de mathématiciens et statisticiens afin de rendre possible l'analyse de lait et de vin en quelques secondes par exemple.

Bien-sûr, les résultats par ce type d'analyses ne font pas références, et les appareils doivent en permanence être étalonnés par rapport à l'analyse classique mais ils permettent une analyse de qualité suffisante pour les échanges commerciaux.

Ainsi, les laboratoires d'analyse de vins sont passés d'une dizaine d'échantillons analysés par jours à quelques centaines. Cette évolution était indispensable pour permettre un contrôle qualité de la production viticole en temps réel lors de l'élaboration des vins juste après les vendanges.

En effet, la période de récolte du raisin est très resserrée et tous les viticulteurs produisent leur vin à la même période (septembre-novembre).

Les laboratoires doivent être maintenant capables de pouvoir absorber une telle masse de travail afin de répondre aux exigences de l'industrie du vin.

2.2 Principe

La spectroscopie infrarouge permet d'obtenir des informations sur la structure de la matière. Ici on s'intéresse à $\lambda \in [2.5, 25]\mu\text{m}$.

On est sur des transitions moins énergétiques, on change d'échelle : ici on va faire vibrer les liaisons atomiques. On se contentera ici d'étudier les vibrations d'élongations (on peut montrer le cas de l'eau avec les différentes vibrations possibles, pour plus de précision aller voir [ici](#)), vibrations pour lesquelles la liaison covalente entre deux atomes s'étire et se comprime périodiquement. (éventuellement montrer le cisaillement pour montrer qu'il peut y en avoir d'autres).

Pour commencer on peut considérer les molécules diatomiques et faire l'illustration par des ressorts. On peut faire une analogie avec des masses et des ressorts : on montre que la fréquence des oscillations diffère si les masses sont différentes et si la raideur des ressorts sont différentes (en faisant cette analogie on va nous parler en question de la loi de Hooke).

On travaille usuellement avec le nombre d'onde est non la fréquence. On définit le nombre d'onde :

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \text{ en cm}^{-1} \quad (4)$$

En quoi le nombre d'onde est une grandeur pertinente pour nous ?

Plus la liaison est forte (on illustre avec des ressorts durs), plus la fréquence d'oscillation est grande, donc le nombre d'onde est élevé. Donc la liaison va absorber cette énergie pour des grands nombres d'onde. Donc pour des liaisons chimiques différentes, la fréquence est différentes et donc elles apparaissent toutes pour une fréquence qui leur est spécifique.

À quoi va ressembler un spectre ?

σ va être l'abscisse et l'ordonnée est usuellement la transmittance, *i.e.* le pourcentage d'énergie transmis par l'échantillon (qui est l'inverse de l'absorbance comme on a vu précédemment). Le couple nombre d'onde/transmittance permet de déduire les groupes caractéristiques de la molécule.

On définit deux zones :

- $\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$: empreinte digitale, plus compliqué, permet de caractériser par comparaison (faire le parallèle avec UV-Vis).
- $4000 > \sigma > 1500 \text{ cm}^{-1}$: groupes caractéristiques des liaisons

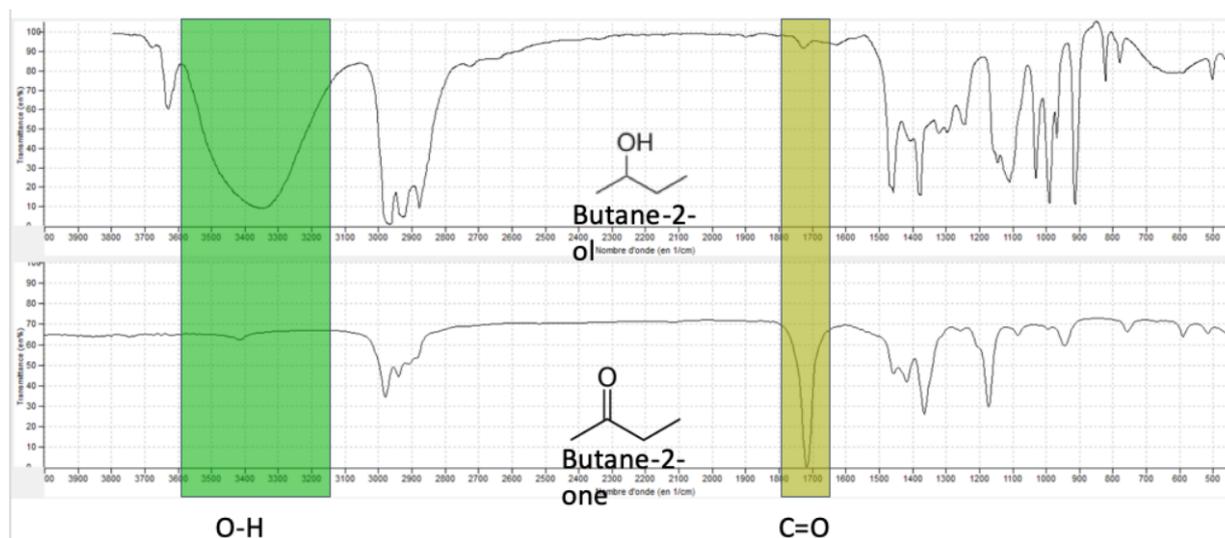
On donne les exemples de l'éthanol, de l'éthanal, de l'acide éthanoïque, de l'acétone, grâce au [site](#). On montre que les molécules se déforment sous l'effet des ondes IR. Elles absorbent une partie de l'onde EM donc on a des pics absorption dans la transmittance. En fait on va caractériser une bande d'absorption par 3 informations : son nombre d'onde, son intensité et sa largeur. Bien sur on ne va pas tout retenir donc on a mis ça dans des tables (montrer un exemple).

Remarque

Les spectres IR peuvent changer au niveau de l'intensité et de la largeur des pics en fonction de si on travaille en phase gazeuse ou en phase condensée.

2.3 Caractérisation par spectroscopie IR

Comparaison du spectre IR du butane-2-ol et du butane-2-one.



Ou prendre la synthèse du paracétamol que l'on a synthétisé et montrer les différentes fonctions chimiques qui permettent de valider la présence de paracétamol. De plus si on a un échantillon qui est mouillé on peut voir l'eau, dans ce cas on peut faire la comparaison avec un échantillon sec.

Table spectroscopique IR simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	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 _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - 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_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

Petit plus Spectre de vibration d'une molécule polyatomique Dans une molécule polyatomique, les vibrations sont très nombreuses. Elles sont de valence et de déformation. Elles découlent toutes d'un nombre réduit de vibrations appelées modes normaux ou vibrations fondamentales.

Soit N le nombre d'atomes de la molécule.

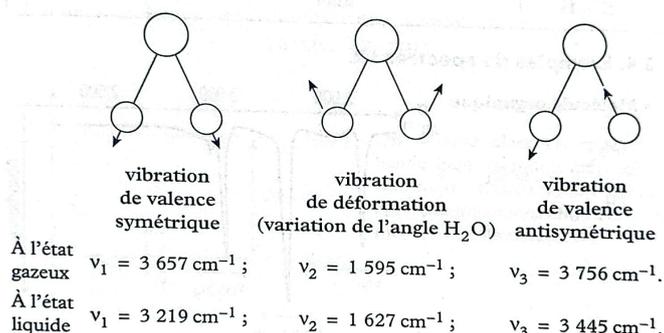
On définit le nombre de vibrations fondamentales de la façon suivante :

Nombre de degrés de liberté des atomes supposés libres	=	Nombre de degrés de liberté de translation de la molécule	+	Nombre de degrés de liberté de rotation de la molécule	+	Nombre de vibrations fondamentales
$3N$	=	3	+	3 (ou 2 si la molécule est linéaire)	+	x

Le nombre de vibrations fondamentales est donc : $x = 3N - 6$ (ou $3N - 5$ si la molécule est linéaire).

Exemple : molécule H_2O

Elle comporte $3 \times 3 - 6 = 3$ vibrations fondamentales.



2.4 Avantages et inconvénients

On montre le spectre de la butane-2-ol et de la butane-3-ol et on remarque qu'il n'y a pas de différences.

↓ Transition

La spectroscopie infra-rouge permet d'identifier les fonctions chimiques d'une molécule organique, en repérant les bandes d'absorption mais ne permet pas de positionner avec exactitude la fonction sur la chaîne carbonée.

3 Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire

3.1 Applications

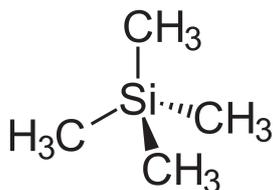
De la même manière que la molécule en RMN, le patient est placée au sein d'une grande bobine produisant un fort champ électromagnétique (du même ordre que pour la RMN sur les molécules) et les protons contenus par le corps humain sont excités. Ensuite, la différence réside dans la reconstitution du signal. Dans le cas de l'IRM des capteurs restituent l'intensité du signal à chaque endroit de la zone étudiée. L'intensité lumineuse de chaque pixel est proportionnelle à l'intensité du signal. Cela permet d'obtenir une image ressemblant à une radiographie (rayons X), avec des zones sombres et d'autres plus claires selon la forme des tissus humains étudiés. A l'inverse de la radiographie par rayon X, ce sont les tissus mous les plus visibles. Les os contiennent trop peu de protons pour être bien visibles à l'IRM. (Schott MPSI-PCSI Tout-en-un p.262 pour les couplages) Ici, on s'intéresse à la RMN du proton mais on peut étudier celle d'autres atomes.

3.2 Principe

Encore un changement d'échelle, maintenant on s'intéresse au noyau atomique. RMN : Résonance Magnétique Nucléaire. Ici on ne va parler que de la RMN du proton (H+). C'est suffisant pour la plupart des composés en chimie orga.

Le principe c'est que lorsque qu'un proton est plongé dans un champ magnétique B constant il peut avoir deux niveaux d'énergie différents plutôt qu'un seul. On peut alors observer une transition énergétique entre ces deux niveaux en envoyant un rayonnement électromagnétique à une certaine fréquence μ , appelée fréquence de résonance du noyau. ($\Delta E = h\nu$)

Mesure RMN = Placer une espèce chimique dans B et mesurer les fréquences de résonance de ses protons, qui vont dépendre de son environnement chimique. Pour pouvoir les comparer, il faut une référence : on utilise le TMS (tétraméthylsilane) car inerte et fréquence faible.



Ce sera donc le zéro de nos spectres. On va encore une fois définir les grandeurs de nos spectres : l'abscisse sera une nouvelle grandeur appelée déplacement chimique tel que

$$\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} 10^6$$

Avec ν_i la fréquence de résonance du proton considéré, ν_{ref} la fréquence de résonance du TMS et ν_0 la fréquence caractéristique de l'appareil pour normaliser la mesure. Le déplacement chimique est en partie par million, noté ppm. Le déplacement chimique ne dépend pas du champs magnétique de fonctionnement du spectromètre ! En général $\delta \in [0, 10]$ ppm. (Si on a le temps, on peut montrer des exemples ou on va avoir des déplacement négatifs). On introduit la notion de blindage : plus un proton est déblindé plus son déplacement chimique est grand. Comme pour l'IR on a fait des tables : (on en montre qu'une partie : H d'un méthyle, H d'un aldéhyde, H)

Méthyle — CH ₃		Méthylène — CH ₂ —		Méthyne — CH 	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ —C	0,9	C—CH ₂ —C	1,3	C—CH—C	1,5
CH ₃ —C—O	1,4	C—CH ₂ —C(cycle)	1,5	C—CH—C—O	2,0
CH ₃ —C=C	1,6	C—CH ₂ —C—O	1,9	C—CH—Ar	3,0
CH ₃ —Ar ⁽¹⁾	2,3	C—CH ₂ —C≡C	2,3	C—CH—CO—R	2,7
CH ₃ —CO—R ⁽²⁾⁽³⁾	2,2	C—CH ₂ —Ar	2,7	C—CH—O—R	3,7
CH ₃ —CO—Ar	2,6	C—CH ₂ —CO—R	2,4	C—CH—O—H	3,9
CH ₃ —CO—O—R	2,0	C—CH ₂ —CO—O—R	2,2	C—CH—O—CO—R	4,8
CH ₃ —CO—O—Ar	2,4	C—CH ₂ —O—R	3,4	C—CH—N	2,8
CH ₃ —CO—N—R	2,0	C—CH ₂ —O—H	3,6	C—CH—Cl	4,0
CH ₃ —O—R	3,3	C—CH ₂ —O—Ar	4,3	C—CH—C—Cl	1,6
CH ₃ —OH	3,4	C—CH ₂ —O—CO—R	4,1	C—CH—Br	3,6
CH ₃ —O—Ar	3,8	C—CH ₂ —N	2,5	C—CH—C—Br	1,7
CH ₃ —O—CO—R	3,7	C—CH ₂ —C=C—CO	2,4	C—CH—I	4,2
CH ₃ —N	2,3	C—CH ₂ —Cl	3,4	C—CH—C—I	1,9
CH ₃ —C=C—CO	2,0	C—CH ₂ —C—Cl	1,7	C—CH—C≡N	2,7
CH ₃ —Cl	3,0	C—CH ₂ —Br	3,3		
CH ₃ —C—Cl	1,5	C—CH ₂ —C—Br	1,7		
CH ₃ —Br	2,7	C—CH ₂ —I	3,1		
CH ₃ —C—Br	1,7	C—CH ₂ —C—I	1,8		
CH ₃ —I	2,2	—CH ₂ —C≡N	2,3		
CH ₃ —C—I	1,9	C—CH ₂ —C—C=C	1,5		
CH ₃ —C≡N	2,0	—CO—CH ₂ —Ar	3,8		

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
—C=CH ₂	5,3	R—CO—H	9,9	—C=C—OH	11 - 17
—C=CH—	5,1	Ar—CO—H	9,9	R—OH	0,5 - 5,5
C ₆ H ₆	7,2	H—CO—O	8,0	Ar—OH	4,2 - 7,1
Ar—H	7,0 - 9,0	H—CO—N	8,0	R—NH—	0,6 - 5
R—C≡C—H	3,1	—CO—OH	8,5 - 13	R—CO—NH—	5 - 8,5

↓ Transition

Comment interpréter les déplacements chimiques des protons dans une molécules ?

3.3 Caractéristiques

Influence de l'environnement Les électrons proches d'un noyau d'hydrogène génèrent un champs magnétique de faible valeur, qui modifie localement le champs magnétique créé par le spectromètre. Le champs magnétique subi par le proton dépend donc de l'environnement chimique dû aux autres atomes de la molécules. Par conséquent, la fréquence de résonance, et donc le déplacement chimique de chaque proton, dépendent des autres atomes de la molécule. Par exemple, plus un noyau est proche d'atomes électronégatifs, plus sont déplacement chimique est grand. On va travailler avec cette [simu](#) On montre que le déplacement chimique est plus grand pour les protons de la cétone que pour l'éthane.

Protons équivalents [1] p.137 Dans une molécule, les noyaux des atomes d'hydrogène sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique. Des protons équivalents ont le même déplacement chimique. Ils

sont donc représentés par le même signal sur le spectre. Par conséquent, le nombre de signaux dans un spectre de RMN est égal au nombre de protons équivalents dans la molécule étudiée. En première approximation, on pourra considérer que :

- des atomes d'hydrogène liés à un même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples sont équivalents ;
- des atomes d'hydrogène liés à des atomes différents sont équivalents s'il existe entre eux une relation de symétrie simple.

Si l'on revient sur notre exemple précédent : on remarque bien que les carbones n'ont que des liaisons simples et que pour la cas de la cétone, on a un plan de symétrie qui explique pourquoi les protons sont tous équivalents. On peut aussi montrer le spectre que d'une cétone asymétrique pour montre qu'il y a des protons qui ne sont pas équivalents sur la molécule.

Courbes d'intégration L'aire sous la courbe d'un signal RMN est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal. Le spectromètre permet de tracer la courbe d'intégration du spectre, constituée de paliers, sur le graphique du spectre. La hauteur de chaque saut verticale de la courbe d'intégration, c'est-à-dire la hauteur entre deux paliers, est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsable du signal correspondant. On montre sur les deux cétones précédentes les intégrations associée aux pics.

Multiplicité Le signal de résonance n'est pas toujours un pic fin et unique (comme on peut le voir sur le spectre d'un des deux cétones); il peut comporter plusieurs pics et est alors appelé multiplet. Cette multiplication de signaux est due aux interactions entre protons voisins non équivalents. Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples. On prend l'exemple des deux cétones précédentes. Pour prédire simplement la multiplicité d'un pic associé à un groupe de protons, on utilise la règle des $(n + 1)$ -uplets. Un groupe de protons équivalents **a** ayant pour voisins n protons **b** non équivalents à **a** présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet de $(n + 1)$ pics.

3.4 Méthode

- Compter le nombre de signaux (nombre de protons équivalents)
- Utiliser la courbe d'intégration pour connaître le nombre de protons dans chaque groupe de protons équivalents
- Analyser la multiplicité pour connaître l'environnement autour de chaque groupe de protons équivalents
- Utiliser une table de valeur de déplacement chimique pour lever les ambiguïtés

Si on a le temps on fait un exemple de lecture de spectre avec le éthanoate d'éthyle/ou 1-bromopropane. (Schott MPSI-PCSI Tout-en-un p.264)

Conclusion

Spectroscopie UV-visible		Infrarouge	RMN
Longueur d'onde	$\lambda \in [200, 800 \text{ nm}]$	$\lambda \in [2.5, 25 \mu\text{m}]$	$\lambda > 30 \text{ cm}$
Energie des transitions	$10^2 - 10^3 \text{ kJ/mol}$	$10 - 10^2 \text{ kJ/mol}$	10^{-4} kJ/mol
Informations déduites	Couleur de l'espèce	Groupes caractéristiques	Structure de la molécule
Avantages	Facile, rapide, peu cher	Spécifique aux liaisons chimiques, sensible à la pureté des échantillons	Complet, peu de bruit
Inconvénients	Méthode seulement comparative, peu d'information, longueurs d'onde d'absorption dépendent du solvant	Ne permet pas d'accéder à la structure complète de la molécule, plus cher	Très cher et fort champs magnétique

Ce sont des méthodes pour tester la pureté des produits synthétiser. Ils permettent d'étudier des nouvelles molécules en recoupant les données de structure donnée par l'IR et la RMN.

Il existe la spectrométrie de masse pour caractériser les molécules aussi.