

Spectroscopie

1 Spectroscopie

Généralités

Méthodes spectroscopiques utilisent l'interaction matière rayonnement pour étudier la structure de la matière. Développé au XXe siècle en parallèle de la mécanique quantique. Résultat fondamental : caractère discret des niveaux d'énergie. La spectrographie de masse est différente : elle utilise l'action d'un champ magnétique qui sépare les particules préalablement ionisées selon leur masse, mesure du rapport m/q .

Formes d'énergie d'une molécule à N atomes

Energie cinétique de translation (du centre de masse), énergie cinétique de rotation, énergie de vibration (énergie cinétique liée à la vitesse dans le référentiel propre + énergie potentielle d'interaction, $3N - 5$ degrés de liberté pour 1 édifice non linéaire, $3N - 6$ pour un système non linéaire, il faut soustraire la choix de l'origine et de l'orientation de référence), énergie électronique ou orbitale, énergie magnétique due à l'interaction entre un dipole magnétique et un champ magnétique extérieur. Sous hypothèse d'indépendance des formes d'énergie :

$$E = E_{trans} + E_{orb} + E_{vib} + E_{rot} + E_{magn} \quad (1)$$

Domaines spectraux

Les énergies de translation sont quasiment continues et sont principalement régis par la température. Les autres formes d'énergies ont des échelles séparées :

$$\Delta E_{orb} \gg \Delta E_{vib} \gg \Delta E_{rot} \gg \Delta E_{magn} \quad (2)$$

Nature	Magnétique	Rotation	Vibration	Electronique	Electronique interne
Domaine spectral	Radio	Micro onde	IR	UV-visible	Rayons X
Energie molaire kJ/mol	10^{-4}	$10^{-2} - 1$	$10 - 10^2$	$10^2 - 10^3$	10^5
Energie/eV	10^{-6}	$10^{-4} - 10^{-2}$	0,1 - 1	1 - 10	10^3

Spectroscopies

Dans l'ordre croissant en longueur d'onde ou décroissant en énergie, la spectroscopie aux rayons X concerne les transitions électroniques internes (entre électrons de coeur), la spectroscopie UV-visible concerne les transitions orbitales *i.e.* entre niveaux d'énergie électroniques, la spectroscopie IR concerne des transitions entre niveaux d'énergie de vibration (élongation et cisaillement) et la spectroscopie RMN entre niveaux d'énergie magnétiques. Fréquence du photon émis/absorbé en fonction de la différence d'énergie. $E = h\nu$. Intensité/efficacité/probabilité du processus donné par les règles de sélection de la mécanique quantique. Un spectre donne généralement une grandeur liée à l'énergie en abscisse (λ, ν ou $\sigma = 1/\lambda$ le nombre d'onde) et une grandeur liée à la probabilité en ordonnée.

Spectroscopie d'émission et spectroscopie d'absorption

Spectroscopie d'émission : analyse du rayonnement émis par la matière. Utilisé en portant les atomes à haute température (lampes à vapeur de sodium, mercure, cadmium). Spectroscopie d'absorption : comparaison du rayonnement incident et du rayonnement transmis. La lumière incidente excite les molécules. Les processus de désexcitation ne sont pas tous radiatifs (collision inélastique par exemple) $\rightarrow$ le rayonnement transmis est différent du rayonnement incident. Transmittance $T = I/I_0$. Loi de Beer-Lambert.

Spectroscopie UV-visible

Aspect expérimental

On utilise comme source une lampe à filament de tungstène ou une lampe à hydrogène/deutérium pour l'UV. Les cuves doivent être résistantes au solvant et transparentes dans le domaine des longueurs d'ondes étudiées. Elle sont en quartz pour l'UV en-dessous de 330 nm, en verre ou en PMMA (plastique) pour les mesures dans le visible. On

utilise un monochromateur : un réseau plan/concave d'environ 1200 traits/mm pour sélectionner les longueurs d'onde. L'enchaînement est : source, monochromateur, diaphragme, cuve, photodétecteur. Le photodétecteur est constitué de diodes au silicium.

Au delà d'une absorbance de 2 ou 3, l'intensité de sortie est trop faible pour être mesurée.

Lorsque le solvant influe sur la longueur d'onde du maximum d'absorption, on parle de solvatochromisme.

Spectre, chromophore

Un spectre d'absorption $A(\lambda)$ présente généralement un maximum d'absorption à une longueur d'onde d'absorption maximum λ_{max} . Le couple $(\lambda_{max}, \epsilon(\lambda_{max}))$ est appelé **chromophore** et est caractéristique d'un type de transition électronique. En chimie organique, la spectroscopie UV-visible est utilisée pour (i) mettre en évidence certains chromophores (cétone, cycle benzénique) (ii) étudier l'étendue des conjugaisons (délocalisation) (iii) réaliser des dosages par étalonnage.

Les spectres UV-visible concernent les transitions **électroniques** d'un état fondamental vers un état excité, pour les électrons. Mais il y a simultanément modifications des sous-niveaux d'énergie vibrationnelle et rotationnelle → on observe des bandes et pas des raies.

La plupart des chromophores absorbent autour de $\lambda_{max} \sim 200\text{nm}$, dans l'ultraviolet. En cas de **délocalisation électronique**, typ. sur des **doubles liaisons conjuguées**, les niveaux d'énergie se rapprochent, le maximum d'absorption $\lambda_{max} \nearrow$ se décale vers les longueurs d'ondes plus élevées, jusqu'à éventuellement entrer dans le visible. On peut comprendre qualitativement ce résultat en comparant au puits de potentiel infini : les niveaux d'énergie sont en $E_n \propto n^2/a^2$. Quand la largeur a du puits augmente, les niveaux d'énergie E_n se rapprochent. La couleur de la substance est alors le complémentaire de la couleur observée sur le cercle chromatique (rouge-vert, orange-bleu, jaune-violet).

Dans le cas des complexes des métaux de transitions, les transitions électroniques sont réalisées entre orbitales d, dont la dégénérescence a été levée par les ligands. Il s'agit alors de transitions d-d, en général peu intenses et qui conduisent souvent à des absorptions dans le visible. C'est le cas par exemple des complexes hexaaqua des métaux : $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ bleu, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vert...

Spectroscopie IR

Développée dans les années 1950. Utilise les transitions entre les niveaux de vibration et rotation.

Aspect expérimental

On utilise comme source de radiation IR un filament à incandescence et une cuve en NaCl. En ordonnée on porte la transmittance $T = I/I_0$. On peut faire des spectres IR d'un gaz, d'un liquide ou d'un solide en suspension dans le nujol (huile minérale) ou en pastille dans une matrice de KBr à 2% en masse. La cuve et le solvant doivent être transparents au rayonnement IR.

Méthodes de mesure de spectre. (i) Méthode à balayage. On envoie un rayonnement IR et on le sépare en un faisceau de référence et un faisceau qui traverse le produit. Les faisceaux sont réfléchis jusqu'à un détecteur, après être passés par un séparateur qui alterne rapidement les faisceaux entrant dans le détecteur. Les deux signaux sont comparés et on remonte à la transmittance $T = I/I_0$. (ii) Spectromètre à transformée de Fourier (FTIR). On envoie un rayonnement polychromatique dans un interféromètre de Michelson. En modifiant la différence de marche, on modifie le spectre de la lumière, cannelé, en sortie de l'interféromètre. Cette lumière passe à travers l'échantillon et on mesure l'absorbance. On fait une transformée de Fourier pour remonter au spectre d'absorbance. $I_{mes}(\delta) = I_0 \int d\nu (1 + \cos((2\pi/c)\nu\delta))T(\nu)$ et donc avec une permutation d'intégrales, $TF(I_{mes})(k) \propto (T)(kc/2\pi) = T(\omega)$. (iii) Spectromètre par réflexion totale atténuée (ATR). C'est le même principe que la FTIR. On éclaire avec un spectre cannelé en sortie d'interféromètre de Michelson. Les rayons entrent dans un cristal multiréflexion sur lequel est posé l'échantillon. Le cristal multiréflexion a un fort indice pour assurer des réflexions multiples sur la surface de l'échantillon, qui absorbe une partie du rayonnement sur une faible distance de pénétration. L'intensité est donc atténuée à chaque réflexion sur l'échantillon. L'absorption se fait en surface donc la loi de Beer-Lambert n'est pas vérifiée. Cette méthode est rapide à mettre en oeuvre car elle ne nécessite pas de traitement préalable de l'échantillon.

Précautions expérimentales. Faire une ligne de base (blanc) avant la mesure pour éliminer les bandes d'absorption dues aux molécules d'eau et dioxyde de carbone présentes dans l'air. Pour un FTIR, l'échantillon doit être finement dispersé dans une matrice KBr (2% en masse). Pour un spectre ATR, nettoyer le cristal de l'appareil avant et après utilisation.

Spectre IR

La gamme de longueur d'onde est de $\lambda \sim 2,5\text{--}6\mu\text{m}$, ou $\sigma \sim 200\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ en nombre d'onde.

Modélisation du ressort diatomique. Couplage polyatomique.

Modélisation d'une liaison A-B par un ressort harmonique de raideur k . Fréquence caractéristique (loi de Hooke), $\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$, μ la masse réduite de A et B. Niveaux d'énergie $E_n = h\nu(n+1/2)$, n nombre quantique de vibration. Règle de sélection $\Delta n = \pm 1$. Il n'y aurait qu'une raie d'absorption. Elargissement de la raie dû à la présence de niveaux roto-vibrationnels (nombres quantiques n et J pour la rotation). Cas des molécules polyatomiques : chaîne d'oscillateurs couplés (1D), PFD, ansatz harmonique $x_i = A_i \exp(i\omega t)$, système linéaire dont les variables sont les A_i , condition de déterminant non nul $\rightarrow$ équation sur ω . Modes d'élongation (stretching). Modes de cisaillement (bending, déformation angulaire). Admis : transitions intenses impliquent variation du moment dipolaire de la molécule. Molécule à N atomes $\rightarrow 3N - 6$ modes propres ($3N - 5$ pour une molécule linéaire) caractérisés par des fréquences propres d'oscillateurs couplés, donnant éventuellement lieu à des transitions observable en spectroscopie IR. En réalité, le couplage entre oscillateurs est assez faible pour que les vibrations d'élongations de certaines liaisons soient peu affectées $\rightarrow$ possibilité d'identification fonctionnelle (de groupes fonctionnels), identification par comparaison (possible grâce à la complexité des couplages, empreinte digitale).

Les règles de sélection de la mécanique quantique donnent que le moment dipolaire doit varier lors d'une transition. Ainsi, les vibrations qui ne provoquent pas de moment dipolaire n'absorbent pas en IR. Exemple : les molécules homonucléaires diatomiques n'absorbent pas en IR, la vibration d'élongation d'une molécule linéaire symétrique n'absorbe pas en IR, mais la vibration de cisaillement absorbe. Les liaisons faiblement polarisées donnent des bandes peu intenses. Les liaisons fortement polarisées donnent des bandes intenses. L'amplitude de transition est $A = \langle \psi_f | \vec{p} | \psi_i \rangle$.

Modes de déformation d'un ressort diatomique

Un ressort diatomique (non linéaire) a 6 degrés de liberté de déformation : 4 dans le plan : vibrations sym/antisym, rotation, cisaillement et 2 hors du plan : balancier et torsion.

Domaines spectraux

Nombre d'onde de certaines liaisons sont tabulées et dépendent assez peu de l'environnement pour les reconnaître, mais assez pour pouvoir une indication du couplage avec l'environnement. Domaine spectral étudié $500 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 5000 \text{ cm}^{-1}$. Trois domaines : (i) $\sigma < 500 \text{ cm}^{-1}$ empreinte digitale de la molécule (difficile d'associer des liaisons), dû au couplage complexe des modes de vibrations comme l'élongation des longueurs et la déformation des angles ou cisaillement (ii) $1000 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 2200 \text{ cm}^{-1}$ vibration d'élongation de liaisons qui n'impliquent pas d'atome H. (iii) $2500 \text{ cm}^{-1} < \sigma$ élongation de liaisons impliquant un atome H. Ces nombres d'onde particuliers des transitions X-H sont dûs à la faible masse de H qui fixe la masse réduite de X-H.

Les domaines (ii) et (iii) contiennent les signatures des groupes fonctionnels, identifiables car le nombre d'onde d'absorption dépend peu de l'environnement.

1.0.1 Largeur d'une bande

On voit des bandes d'absorption et non des pics à cause des sous-niveaux de rotation. On parle de structure ro vibrationnelle. A cause du temps de vie fini des niveaux excités (intrinsèque, collisionnelle) et de l'élargissement Doppler, les pics coalescent en une bande.

Facteurs affectant le nombre d'onde d'absorption

On interprète le nombre d'onde de la liaison avec la fréquence de l'oscillateur diatomique $\sigma = (1/2\pi c)\sqrt{k/\mu}$.

- la multiplicité des liaisons augmente k donc σ
- la conjugaison diminue k donc σ
- Un atome électronégatif à proximité d'une liaison augmente k donc σ
- L'association par liaison hydrogène diminue σ et élargit la bande.
- des masses très différentes diminuent μ donc augmente σ En effet, à masse totale fixée m , avec $x = m_A/m$, $\mu = x(1-x)m$ est maximum en $1/2$.

Il existe une corrélation entre l'énergie de la liaison (profondeur du potentiel) et la constante de force k de la liaison (courbure du potentiel). **ODG**: Pour les liaisons X-H, $\mu \sim m_H \sim 10^{-27} \text{ kg}$. Sinon, $\mu \sim$ une dizaine de 10^{-27} kg . $k \sim 500$ à 1000 N/m . C'est plus qu'un ressort du quotidien : une élongation verticale de 10 cm pour 1 kg donne 100 N/m , mais moins que les suspensions de moto qui ont une raideur de $\sim 60 \text{ kN/m}$.

Fréquences caractéristiques de liaisons

De gauche à droite dans un spectre :

Au dessus de 3000 cm^{-1}

- Liaison O–H. Alcool libre (phase gazeuse ou en solvant aprotique) : autour de 3600 cm^{-1} . Liaison hydrogène → larges massifs caractéristiques des alcools purs/concentrés entre $3200\text{--}3550\text{ cm}^{-1}$.
- Liaison N–H. Modifiées par la présence de liaison hydrogène → bande élargie et se déplaçant vers σ plus faible. Vers $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$. Bande unique pour amines secondaires –NH. Deux bandes proches pour les amines primaires –NH₂ dues au couplage entre les deux liaisons N-H. Bandes plus faibles et étroites que les alcools.
- Liaison C–H. Vers 3000 cm^{-1} , un peu en dessous pour les carbones saturés, entre $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ pour les carbones de noyau aromatique (Ar-H) ou un alcène (=C-H), vers 3300 cm^{-1} pour un alcyne.

Entre 3000 et 1400 cm^{-1}

- Liaison C=O vers 1720 cm^{-1} . Déplacement vers les hauts nombres d'onde lorsqu'il y a un groupe électroattracteur : esters O–C=O à 1740 cm^{-1} si insaturés, à 1720 cm^{-1} si conjugués, chlorure d'acyle Cl–C=O à 1800 cm^{-1} . Déplacement vers 1680 cm^{-1} Pour des cétones/aldéhydes conjugués/aromatiques (C=C–C=O) : la conjugaison rapproche la liaison double d'une liaison simple par mésomérie. Deux bandes vers $1750\text{--}1815\text{ cm}^{-1}$ pour les anhydrides.
- Liaison C=C. Non conjuguée : 1655 cm^{-1} peu intense. Conjuguée : 1625 cm^{-1} . Aromatique : entre $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ et bandes peu intenses entre $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$.
- Liaison C $\equiv$ C : entre $2100\text{--}2260\text{ cm}^{-1}$.
- Liaison C $\equiv$ N. $2200\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$.

Sous 1400 cm^{-1}

- Liaison C–O vers 1000 cm^{-1}
- Liaison C–C vers 1000 cm^{-1} .

Lecture de spectre

- Si on voit une bande intense à vers 1720 cm^{-1} et une bande large entre 2700 et 3000 cm^{-1} , on peut suspecter un acide carboxylique.
- Si on voit une bande fine et intense vers 1740 cm^{-1} , on peut suspecter un ester.
- Si on voit une bande élargie avec deux pics vers 1740 cm^{-1} , on peut s'attendre à un ester + cétone.
- Si on voit une bande large, cela peut être dû aux liaisons hydrogène qui réduisent k et élargissent la bande.
- Si la bande d'une double liaison (C=O, C=X où X est plus électronégatif) est décalée vers les nombres d'onde plus faibles, il peut y avoir une liaison double à proximité (conjugaison) et donc délocalisation d'un doublet de la liaison double vers X (écrire les formes mésomères), alors C=X se rapproche d'une liaison simple, alors k donc σ diminue.
- Si la bande d'une liaison est décalée vers les nombres d'onde plus importants, il peut y avoir à proximité un groupe électroattracteur (atome électronégatif comme O, Cl) à proximité qui fait augmenter k donc σ .
- Si on voit un pic multiple, cela peut correspondre au couplage entre liaisons X-H. Si on voit 2 pics, cela peut être une amine primaire –NH₂ ou un –CH₂–. Si on voit 3 pics, cela peut être un cycle aromatique.
- Si on voit une bande à haut σ , cela peut correspondre à des harmoniques secondaires d'élongation. Ex : On peut voir vers 3400 cm^{-1} le deuxième harmonique de la vibration d'élongation de la liaison C=O à 1720 cm^{-1} .
- Si on voit une bande à bas σ , cela peut correspondre aux vibrations de déformation angulaire. Par exemple, vers $1100\text{--}1230\text{ cm}^{-1}$, on peut voir l'élongation et la déformation angulaire de l'enchaînement C–CO–C caractéristique des cétones. Vers 750 cm^{-1} , on peut voir les déformations angulaires (des liaisons C-H d'un cycle benzénique par exemple).
- Si on voit des petites bandes entre $1700\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, cela peut correspondre à un noyau benzylique, surtout si on voit plusieurs bandes à $1400\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$.

- Expérimentalement, si on voit une bande à 3600 cm^{-1} , cela peut être dû à des molécules d'eau piégées.
- Sous 1500 cm^{-1} , les pics sont souvent dûs aux liaisons C-C et C-H du squelette carboné (modes de déformation angulaire, cisaillement, torsion...). On peut voir les déformations angulaires de O-H aussi.
- Si on voit plus de spectres que prévu pour une cétone C=O, cela peut être dû à l'équilibre céto-énolique. Les spectres se superposent.

Spectroscopie à résonance magnétique nucléaire

Développée dans les années 1940 par Purcell et Bloch. Fondée sur le moment magnétique de spin (**ODG**: $\hbar^2$) de certains noyaux et les transitions entre niveaux d'énergie magnétiques en présence d'un champ magnétique externe. On étudie ici la RMN du proton (noyau de ^1H abondant en chimie organique). Mais de nos jours, la RMN de ^{13}C , que possède tous les éléments organiques car c'est un isotope naturel de ^{12}C d'abondance $\sim 1\%$, est plus performante.

Spin d'un noyau, rapport gyromagnétique, facteur de Landé

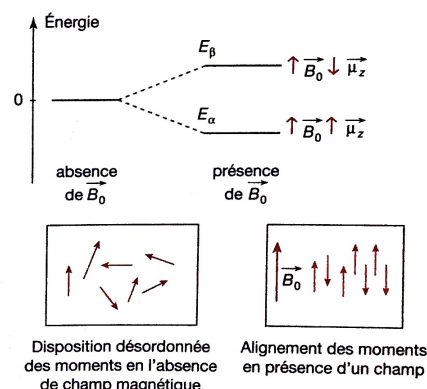
Un noyau possède, comme l'électron, un spin nucléaire I fixé, résultant de ses nucléons. La valeur du spin I dépend de la parité de A et Z . A pair et Z pair $\rightarrow I = 0$. A pair et Z impair $\rightarrow I$ entier. A impair $\rightarrow I$ demi-entier.

Le moment cinétique de spin associé est $L^2 = I(I+1)\hbar^2$. La projection sur un axe $L_z = m_I\hbar$ avec le nombre quantique de spin nucléaire m_I tel que $-I \leq m_I \leq I$ par intervalles entiers. Proportionnalité entre le moment magnétique $\vec{\mu}$ et le moment cinétique $\vec{L}$ à travers le rapport gyromagnétique γ : $\mu = \gamma\vec{L}$ (formé de constantes classiques) où $\gamma = gq/(2m)$ avec g le facteur de Landé. Ainsi, un noyau se comporte comme un petit aimant. **ODG**: Pour l'électron, $g_e \approx -2$, $S = 1/2$. Pour le proton, $g_p \approx 5.6$, $I = 1/2$.

Interaction spin-champ magnétique

En absence de champ magnétique, les niveaux d'énergie sont dégénérés en m_I . En présence d'un champ magnétique $\vec{B}_0$, comme les noyaux ont un moment magnétique, ils vont interagir avec $\vec{B}_0$. Microscopiquement, les moments magnétiques des noyaux ont un mouvement de précession autour de $\vec{B}_0$, à la pulsation de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$. Macroscopiquement, l'aimantation de l'échantillon est alignée avec $\vec{B}_0$. L'énergie d'interaction dipôle magnétique-champ magnétique est donnée par

$W = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -\hbar m_I \gamma B = -m_I g \mu_B B$ où $\mu_B = q\hbar/2m$ est le magnéton de Bohr. C'est la version quantique du facteur gyromagnétique, qui n'utilise que des constantes classiques. L'énergie d'interaction W entraîne une levée de dégénérescence en spin. Des nouveaux niveaux d'énergie sont associés aux m_I : c'est l'effet Zeeman. Pour le proton $I = 1/2$, cela donne deux niveaux d'énergie qui correspondent à $\vec{\mu}$ aligné avec $\vec{B}$ et $\vec{\mu}$ opposé à $\vec{B}$. **ODG**: Si on utilise des champs magnétiques de 1-10 T, à 300K, les deux niveaux d'énergie du proton sont quasiment équiprobables (utiliser la statistique de Boltzmann). Les interactions spin-réseau ou spin-spin dépeuplent le niveau l'énergie le plus élevé lors d'une absorption.



Phénomène de résonance magnétique, cas du proton libre

La résonance magnétique nucléaire correspond à la transition entre deux états de nombre quantique de spin nucléaire m_I différents, par absorption d'un photon. Pour le proton, cela correspond à un retournement de spin nucléaire. Pour un proton libre, la condition de résonance est $\Delta E = h\nu = g_p \mu_B B$. Expérimentalement, pour réaliser des transitions, on peut faire varier B ou ν . **ODG**: Pour les appareils usuels, $B \sim 1-10\text{ T}$, $\nu \sim 60-400\text{ MHz}$. Les radiofréquences plus élevées améliorent le pouvoir de résolution.

Cas du proton lié, écrantage et blindage

Si tous les protons résonnaient à la même fréquence ν pour B_{ext} fixé, la RMN n'aurait pas d'intérêt pour l'analyse. Dans une molécule, les protons résonnent à des fréquences différentes en fonction de leur environnement électronique. On peut alors relier un spectre à une molécule donnée.

En fait, le champ local ressenti par un proton est le champ appliqué $\vec{B}_{ext}$ diminué du champ local $\vec{B}_{induit}$ créé par le mouvement des électrons à proximité. En effet, la loi de modulation de Lenz donne que les électrons de l'environnement du proton produisent un courant induit qui crée un champ $\vec{B}_{induit}$ s'opposant à $\vec{B}_{ext}$. On parle d'écrantage du champ extérieur par les électrons entourant le noyau ou encore de noyau blindé. Le champ ressenti par le proton est alors

$\vec{B}_{local} = \vec{B}_{ext} + \vec{B}_{induit} = (1 - \sigma_0)\vec{B}_{ext}$ avec $\sigma_0 \ll 1$ la constante d'écran ou blindage (le champ induit est beaucoup plus faible que le champ extérieur).

Pour une liaison purement covalente C – H, les électrons de valence restent au voisinage des noyaux et le blindage est important. Les effets attracteurs inductifs (-I, dû à un atome très électronégatif à proximité) ou mésomères (-M, dû à des liaisons multiples) appauvrissent la densité électronique au voisinage d'un proton et donc diminuent l'effet d'écran.

La condition de résonance devient alors $h\nu = g_p\mu_B(1 - \sigma)B_{ext}$. En notant $\nu_0 = g_p\mu_B B_{ext}/h$ la fréquence de résonance du proton libre, on a $\nu = \nu_0(1 - \sigma)$. A champ fixé, la fréquence de résonance est abaissée par le blindage.

Déplacement chimique, choix de la référence, du solvant

Définition Pour caractériser la résonance, on n'utilise pas la fréquence de résonance ν car (i) ν dépend de ν_0 donc du champ B_{ext} appliqué (ii) $\nu \sim 10^8 \text{ Hz}$ alors qu'on mesure des variations de $\Delta\nu \sim 10^3 \text{ Hz}$. Ainsi, on utilise le déplacement chimique $\delta = (\sigma_{ref} - \sigma) \cdot 10^6$ en ppm (partie par million, sans dimension). Le déplacement chimique est défini par rapport à une substance de référence. Cette définition adimensionnalisée permet de s'affranchir des propriétés particulières de l'appareil utilisé. δ est souvent entre 0 et 10.

En champ fixe B_0 et fréquence de travail associée ν_0 via $h\nu_0 = g\beta B_0$, $\delta = (\nu - \nu_{ref})/\nu_0 \cdot 10^6$ avec ν_{ref} pour la fréquence de résonance pour la substance de référence.

En fréquence fixe ν_0 et champ de travail associée B_0 via $h\nu_0 = g\beta B_0$, $\delta \approx (\Delta B_{ref} - \Delta B)/B_0 \cdot 10^6$ où $\Delta B = B - B_0 = \sigma B_0$. On a fait l'approximation $1/B_0 \approx 1/B$ qui vient de $\sigma \ll 1$.

En pratique, on fait varier B .

Choix de la référence Pour comparer des signaux d'un spectromètre RMN à l'autre, on utilise un composé servant de référence RMN. Il doit être (i) soluble dans le solvant utilisé (ii) donner un signal RMN intense hors de la zone fréquentielle de travail et (iii) inerte chimiquement. On utilise couramment le tétraméthylsilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, il possède 12 protons chimiquement équivalents $\rightarrow$ 1 seul pic. Les liaisons sont purement covalentes $\rightarrow$ les protons sont fortement blindés. Le TMS absorbe à la droite du spectre sans perturber les composés usuels, on voit un pic $\delta(\text{TMS}) = 0$. De plus, le TMS est volatil ($T_{eb} = 27^\circ$) donc aisément éliminé. En résumé, le TMS donne un signal singulet intense dans une zone où peu de protons résonnent.

Choix du solvant Les solvants ne doivent pas absorber dans le même domaine spectral que le soluté. On utilise généralement des composés deutérés (H remplacé par D). Exemples : trichlorométhane deutéré CDCl_3 (chloroforme deutéré, le plus courant), propanone hexdeutérée CD_3COCD_3 , eau lourde D_2O . Lorsqu'on travaille avec un solvant deutéré, on peut se passer d'introduire du TMS dans l'échantillon et utiliser comme référence les molécules partiellement protonées du solvant (CHCl_3 dans CDCl_3 par exemple).

Interprétation Le déplacement chimique δ varie typiquement entre 0 (référence) et 10. Les grands δ sont associés aux (i) noyaux déblindés (ii) faible champ nécessaire à appliquer pour effectuer la transition ou fort champ local ressenti (iii) grande fréquence à appliquer pour effectuer la transition, comparé au noyau de référence. Exemple : $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, les déplacements chimiques décroissent progressivement en s'éloignant de Cl.

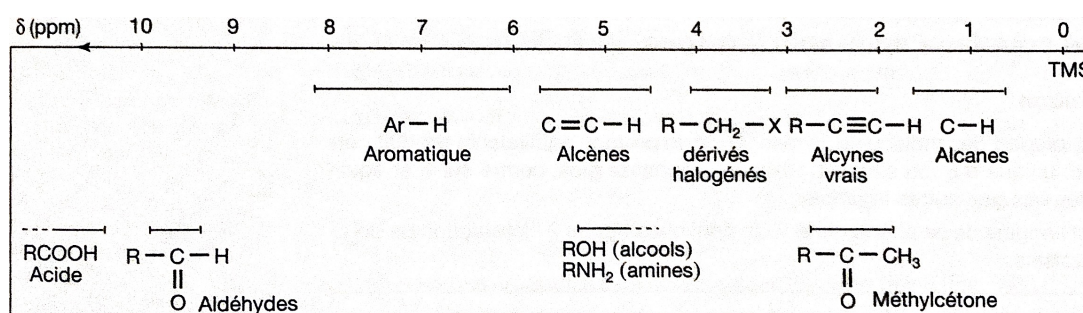
Allure d'un spectre RMN, information

En abscisse, on porte le déplacement chimique en ppm. Souvent δ va de 0 à 10. Le sens de l'axe horizontal est souvent inversé. En ordonnée, on porte une grandeur proportionnelle à l'absorption.

Un spectre possède de l'information dans (i) la positions des raies *i.e.* leur déplacement chimique (ii) intégration *i.e.* le nombre de protons équivalents associés (iii) le couplage *i.e.* la multiplicité des raies.

(i) Facteurs influençant le déplacement chimique

Les protons des groupes alkyles C – H sont blindés donc résonnent à champ appliqué fort et donc δ faible.



Proton	-COOH	CHO	aromatique	éthylénique	CH ₃ - OH	-CH ₂ - CO	H ₃ C - CO	aliphatique
δ (ppm)	11.5	9-10	7-8.5	4.5-6	3.5	2.5	2	0.9-1.5

Composé	amides	amines aromatiques	amines non aromatiques
δ (ppm)	5-9	2-5	0-2

Effet inductif attracteur La présence d'un atome électronégatif à proximité d'un proton déblindé le proton, diminue l'écrantage donc augmente le déplacement chimique. NB : l'électronégativité du carbone croît dans la série alcane, alcène, alcyne. On repère aisément les acides carboxyliques -COOH à $\delta > 10$ ppm et les aldéhydes -CHO à $\delta = 9 - 10$ ppm.

Liaison hydrogène La présence d'une liaison hydrogène intra-moléculaire déblindé encore plus le proton et est à l'origine de déplacements chimiques très élevés (>10). Notamment dans les solutions d'alcool concentrée.

Cône d'anisotropie des liaisons multiples. La circulation des électrons des liaisons π crée un champ $\vec{B}$ opposé au champ extérieur dont les lignes de champ doivent se refermer. Pour un alcène (alcyne), les courants sont parallèles (perpendiculaires à la liaison), le champ créé est perpendiculaire (parallèle) à la liaison, les H sont dans la région de champ plus fort (faible), donc de déplacement chimique plus fort (faible). Selon la multiplicité de la liaison, les boucles de courant sont différentes donc $\vec{B}_{induit}$ est dans une direction différente ($\perp$ à la liaison double, $\parallel$ à la liaison triple) $\rightarrow \delta$ est croissant dans la série alcane, alcyne, alcène. Raisonnablement applicables aux liaisons C=O, C=N, C $\equiv$ N. Les effets des liaisons multiples se ressentent à longue distance (plusieurs liaisons de distance), notamment entre cycles aromatiques voisins. Généralement, le déblindage de la liaison double est plus fort que celle d'une liaison simple avec un hétéroatome. Exemple : $\delta(\text{C}=\text{CH}) > \delta(\text{O}-\text{CH})$.

Courants de cycle. Dans un cycle aromatique, les électrons forment une boucle de courant. Les lignes de champ magnétique sont celles d'un dipôle magnétique : opposé au champ appliqué à l'intérieur du cycle, aligné au champ appliqué à l'extérieur. Ainsi, les protons des cycles aromatiques, situés à l'extérieur du cycle, sont déblindés et ont un déplacement chimique plus élevé, autour de 7-8 ppm. Les protons de cycle pointant vers l'intérieur du cycle (cas du 18-annulène, cycle conjugué à 18 carbone) peuvent avoir un déplacement chimique négatif.

En résumé : les facteurs influençant le déplacement chimique sont l'électronégativité, les effets de mésomérie (liaisons multiples), la présence de liaison hydrogène, les cônes d'anisotropie (liaisons multiples) et les courants de cycle.

(ii) Intégration, protons chimiquement équivalents

Protons chimiquement équivalents. Deux protons sont dits chimiquement équivalents s'ils ont le même environnement chimique *i.e.* s'ils vont résonner à la même fréquence. Des protons différents peuvent être équivalents pour raison de symétrie de la molécule et/ou de rotation des liaisons à température ambiante, rapide devant le temps d'acquisition $\rightarrow$ le moyennage rend des protons équivalents par échange. Exemple : dans un groupe méthyle CH₃, dans un substituant *tert*-butyl, dans un cycle aromatique, dans des substituants identiques en 1,4 d'un cycle. Exemple : le 1,4-ditert-butylbenzène n'a que deux classes de protons équivalents. Un cycle benzénique substitué 1 fois a 3 groupes de protons équivalents : (2,6), (3,5) et 4. Attention, les deux CH₃ en sortie d'une double liaison C=C ne sont pas équivalents car la rotation de la liaison C=C est bloquée. En général, pas de relation simple *a priori* entre nombre de protons et nombre de pics.

Méthode de substitution isotopique : pour savoir si 2 protons sont équivalents, remplacer l'un (puis l'autre) par D. Si les composés sont identiques ou énantiomères $\rightarrow$ les protons sont équivalents *i.e.* homotopique/énantiotopique. Sinon diastéréotopique. A basse température, des rotations peuvent être empêchées ce qui brise l'équivalence de protons. Exemple : si la liaison C-N du N,N-diméthylformamide HCO - N(CH₃)₂ est bloquée, les deux groupes méthyle CH₃ ne sont plus équivalents.

Intégration. La surface d'un pic est proportionnelle au nombre de protons équivalents. On trace souvent la courbe d'intégration sous la forme de courbe en paliers. La courbe d'intégration permet également d'effectuer des dosages (proportionnalité à la concentration de l'espèce).

(iii) Multiplicité d'un signal, couplage spin-spin

Multiplicité des pics. Les protons ont un moment magnétique $\vec{\mu} = m_I g \mu_B \vec{e}_z$ si B est selon $\vec{e}_z$. Ainsi, ils créent eux même un champ magnétique dipolaire qui modifie la fréquence de transition des protons voisins non équivalents : c'est le couplage. A un groupe de N protons équivalents correspond $N+1$ configurations de spin possibles (et non 2^N car ils sont indiscernables, l'état collectif est donné par un ensemble non ordonné d'états individuels de spin et non un N -uplet), et donc $N + 1$ valeurs de champ magnétique possibles et donc $N + 1$ fréquences de transition possibles $\rightarrow$ on voit un $(N+1)$ -uplet de pics sur le spectre. Exemple : pour un couplage avec 1 proton, $m_I = \pm 1$ donc le couplage produit un doublet. Pour deux groupes de protons équivalents voisins, au nombre de N , M , on voit $(N+1)(M+1)$ pics.

Il apparaît alors une structure fine due aux couplages. On voit qu'un noyau peut intervenir dans plusieurs signaux de spectre RMN.

Intensités relatives des pics de couplage. Les intensités des raies/probabilité des transitions sont données par la proportion de configurations de spin qui réalisent la valeur d'un moment magnétique donné. Par exemple, pour un groupe de N protons équivalents, les intensités des pics sont données par les coefficients binomiaux (1-2-1, 1-3-3-1, 1-4-6-4-1). On peut le voir avec un arbre de couplage (dessin), ce qui revient à construire le triangle de Pascal, avec la constante de couplage J en Hz.

Couplage J (Hz). Le couplage J , *i.e.* la différence de fréquence entre les pics, dépend de la nature des atomes et de la géométrie, pas de la fréquence de travail. Le couplage (subdivision en plusieurs pics) s'effectue uniquement entre des protons non équivalents car ils entrent en résonance simultanément. Ex : il n'y a qu'une raie pour l'éthane. Le couplage dépend de l'arrangement spatial mais est indépendant du champ appliqué. **ODG:** $J \sim$ une dizaine de Hz. Dépasse rarement 20 Hz. Le couplage J diminue avec la distance. Notation ${}^nJ_{HH}$ où n est le nombre de liaison entre H et H. On n'envisage pas ${}^2J_{HH}$ car c'est rare de rencontrer des situations où les protons de CH_2 sont non équivalents (ex : CH_2 d'un cycle dont la conformation est bloquée par un pont, la position axiale n'est plus équivalente à la position équatoriale). ${}^4J_{HH}$ est négligeable sauf pour des alcènes et alcynes. On rencontre ${}^4J_{HH}$ et ${}^5J_{HH}$ dans les cycles benzéniques. ${}^3J_{HH}$, dit couplage vicinal, est le plus courant. Dans l'enchaînement $\text{H}-\text{O}-\text{C}-\text{H}$, c'est rare de voir le couplage ${}^3J_{HH}$ à cause des échanges rapides du proton lié à O avec les bases dans le solvant. Triplet et quadruplet couplés (même J) $\rightarrow$ caractéristique d'un groupe éthyle. **NB :** Pour des molécules ayant un plan de symétrie, les différentes branches sont souvent indépendantes au niveau du couplage car elles sont éloignées, c'est comme si on sommait les spectres des deux branches symétriques. Ainsi, en rajoutant des branches symétriques on augmente l'intégration mais pas la multiplicité des pics. Exemple : Dans le spectre RMN de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, on voit un quadruplet d'aire 4 et un triplet d'aire 6. En effet, les H d'un CH_3 ne sont couplés qu'aux CH_2 vicinaux, on voit donc un triplet. Idem pour les H de CH_2 .

Cas des liaisons NH. Elargissement du pic à cause du moment quadripolaire de $\frac{1}{7}\text{N} \rightarrow$ diminution de l'amplitude. Pics élargis à cause des échanges de proton avec le milieu (idem alcools, phénols). Couplages $\text{H}-\text{N}-\text{C}-\text{H}$ non visibles. Si l'échange est lent, le couplage peut devenir visible.

Analyse du 1er ordre, système AX (ou A_nX_p pour n noyaux couplés avec p protons identiques). Si $\Delta\delta\nu_0/10^6 > 10J$, où $\Delta\delta$ est l'écart de déplacement chimique entre le barycentre des raies de deux groupes de protons équivalents, les multiplets sont assez espacés pour résoudre les couplages. Une fréquence de travail plus élevée augmente $\Delta\delta\nu_0/10^6$ donc le pouvoir de séparation. Dans le cas contraire, si $\Delta\delta\nu_0/10^6 < 10J$, on parle d'analyse du 2e ordre et de système AB (ou A_nB_p). Les multiplets se chevauchent et le motif devient complexe : on parle de massif mal résolu. Les pics extérieurs ont une intensité plus basse (effet de toit).

Fréquence de travail et résolution Quand la résolution diminue *i.e.* la fréquence de travail ν_0 diminue, en échelle δ , les barycentres des multiplets restent fixes (dépendent que de la constante d'écran) mais l'écart entre les pics des multiplets issus du couplage augmente. En échelle des fréquences en Hz, l'écart entre les pics des multiplets est constant égal à J (en Hz) et les barycentres des multiplets se rapprochent. Les noms AX et AB ont été choisis pour la proximité des lettres dans l'alphabet qui reflète la proximité des barycentres des massifs de pics.

Systèmes AMX (AM_nX_m), à 3 catégories de spin et donc deux constantes de couplage J_{AM} et J_{AX} . Dans le cas général, cela conduit à $(n+1)(m+1)$ pics (imaginer les arbres de couplage). Si $J_{AM} = J_{AX}$, cela conduit à $n+m+1$ pics (équivalent à AX_{n+m}). Exemple : pour AM_2X_1 , si $J_{AM} > J_{AX}$, on voit un triplet de doublet, si $J_{AM} < J_{AX}$, on voit un doublet de triplet et si $J_{AM} = J_{AX}$, on voit un quadruplet (dessiner les arbres de couplage).

Couplage avec hétéroatomes. Le fluor a une fréquence de résonance RMN proche du proton $\rightarrow$ les couplages avec F vont se voir sur le spectre (mais pas forcément le pic de F). Exemple : Les H du carbone 2 du 2-fluoroéthan-1-ol donne un doublet de triplet en RMN du proton. Le fluorométhane donne un doublet. Les couplages avec les isotopes du carbones donnent des pics d'intensité relative très faible, proportionnelle à l'abondance. L'abondance de ${}^{13}\text{C}$ est de seulement 1%, le couplage ${}^{13}\text{C}-\text{H}$ donne des petites bandes autour des pics. Par contre, le couplage ${}^{13}\text{C}-\text{H}$ est visible en RMN du ${}^{13}\text{C}$.

Méthode de découplage de spin. Envoyer une radiation intense correspondant à la transition d'un spin pendant le tracé du spectre : les couplages mettant en jeu le spin irradié disparaissent.

Protons magnétiquement équivalents Distinction entre protons chimiquement équivalent (symétrie) et protons magnétiquement équivalent (symétrie et 1 seule constante de couplage). Exemple : la pyridine est de type $\text{ABB}'\text{CC}'$ et présente 27 pics. Un groupe de protons chimiquement équivalents se couplent avec un autre groupe avec deux constantes de couplage ${}^3J_{HH}$ et ${}^5J_{HH}$. La cyclicité peut briser l'équivalence magnétique.

Elargissement des raies d'absorption RMN, disparition de raies

Elargissement des raies d'absorption RMN. (i) échange de l'atome d'hydrogène responsable du signal avec le solvant, typ. liaison hydrogène avec le solvant dans les alcools (ii) I entier $\rightarrow$ moment quadripolaire (écart à la symétrie sphérique). Les protons liés à un atome possédant un moment quadripolaire (typ. protons liés à $\frac{1}{7}\text{N}$) produisent une raie large.

Disparition de raies due à l'échange de proton avec le solvant. Si une raie d'absorption disparaît ou est déplacée (quelquefois hors de la fenêtre de travail), c'est dû à l'échange de H du composé à analyser avec le D présent dans le solvant (composé dit protique deutéré) ou les traces d'acide/base. Envisageable pour les alcools, phénol, amine, amide, acide carboxylique (X-H où X est plus électronégatif).

Spectromètre à RMN à onde continue, mise en oeuvre expérimentale, condition de résonance

Champ magnétique intense homogène sur l'échantillon. Tube de l'échantillon en solution en rotation rapide. Emetteur de radiofréquence et détecteur pour détecter les absorptions. (schéma) Champ B intense $\rightarrow$ courants intenses $\rightarrow$ effet Joule et échauffement $\rightarrow$ utilisation de supraconducteurs donc de basse température avec de l'hélium liquide.

L'échantillon est soumis à un champ magnétique constant. Microscopiquement, les moments magnétiques des noyaux ont un mouvement de précession autour de ce champ fixe, à la pulsation de Larmor $\omega_0 = \gamma B_0$. Macroscopiquement, l'aimantation de l'échantillon est alignée avec le champ magnétique permanent. Puis on envoie une impulsion électromagnétique avec un émetteur radiofréquences pour faire basculer l'aimantation dans le plan perpendiculaire au champ magnétique et on mesure le retour à l'équilibre avec une bobine. En faisant la transformée de Fourier de la réponse indicielle, on accède au spectre d'absorption où on voit les fréquences de relaxation des noyaux. D'ailleurs sur le spectre on voit les bosses de sinus cardinaux qui viennent de l'échantillonnage.

Analyse d'un spectre, degré d'insaturation, réflexes

(i) Exploitation de la formule brute. Degré (nombre) d'insaturation d'une molécule. $d.i. = 1/2(2n+2-x+a-h)$ pour $C_nH_xO_zX_aN_b$. Pour un alcane acyclique, $y = 2n + 2$, l'ajout d'une liaison simple avec O ne change rien. Un halogène X compte pour 1 H. Un atome d'azote requiert 1 H supplémentaire (CH_3 devient CH_2NH_2). $d.i.$ compte le nombre de protons à ajouter pour équilibrer divisé par 2. $d.i.$ compte 1 pour une liaison double, 2 pour une liaison triple, 1 pour un cycle.

- Si $d.i. \neq 0$, il y a un cycle ou une insaturation. Si $d.i. = 0$, il n'y a pas de cycle ou de liaison multiple.
- Si $d.i. = 1$, on peut avoir une liaison double (typ. $C=C$, $C=O$) ou un cycle.
- Si $d.i. = 2$, on peut avoir une liaison triple $C \equiv C$, deux liaisons doubles/cycle.
- Si $d.i. \geq 4$, il faut suspecter un noyau benzénique et chercher les déplacements chimiques correspondants vers 6-8 ppm.

Avec le spectre IR, on peut commencer à proposer des isomères (ne pas oublier que des ramifications sont possibles).

(ii) Exploitation du déplacement chimique

- Si on voit un déplacement chimique >10 , on peut suspecter un acide carboxylique.
- Si on voit un déplacement chimique autour de 9-10, on peut suspecter un aldéhyde.
- Si on voit un déplacement chimique autour de 6-8, on peut suspecter un noyau aromatique.
- Les déplacements chimiques faibles $\delta < 2$ correspondent aux liaisons C-H.
- Généralement, le déblindage de la liaison double est plus fort que celle d'une liaison simple avec un hétéroatome. Exemple : $\delta(C=CH) > \delta(O-CH)$.
- Pour attribuer des pics selon le déplacement chimique, les protons les plus proches d'une liaison $C=O$ vont être plus déblindés, par propagation par conjugaison (ce n'est pas tellement l'électronégativité de O qui joue).

(iii) Exploitation du nombre de pics

- Si on voit un pic unique, c'est un proton non couplé. Si on voit un pic unique d'intégration 1, on peut suspecter -OH, -NH. S'il est d'intégration 2, on peut suspecter $Ph-CH_2-O$. S'il est d'intégration 5, on peut suspecter un cycle aromatique (à basse résolution).
- S'il y a peu de pics pour beaucoup d'hydrogènes, c'est qu'il y a beaucoup de symétrie dans la molécule.
- Un massif de pics correspond à un proton avec beaucoup de voisins, de type AMX. Exemple : le CH de $(CH_3)_2-CH-CH_2$ correspond à un heptuplet de triplets!
- Si on voit un doublet de doublet (de doublet), cela peut correspondre aux protons d'un cycle benzénique qui sont couplés à longue distance (jusqu'à $^5J_{HH}$).

(iv) Exploitation de l'intégration

- Si un pic est associé à une intégration supérieure ou égale à 4 protons, il y a une symétrie ou des rotations rapides.
- Si un pic est associé à intégration de 6 protons équivalents $\rightarrow$ deux groupes méthyles CH_3 symétriques ou liés comme dans $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ou $\text{C}(\text{OCH}_3)_2$.

(v) Exploitation de la valeur du couplage J

- Les protons de même constante de couplage sont proches dans la structure.
- Un triplet et un quadruplet sont couplés *i.e.* ont le même $J \rightarrow$ caractéristique d'un groupe éthyle $-\text{CH}_2\text{CH}_3$
- Doublet de doublet, δ vers 6-8 ppm et $d.i. \geq 4 \rightarrow$ noyau aromatique disubstitué en positions 1-4.

(vi) Exploitation de la largeur des bandes

- Si une bande est large, on peut s'attendre à un échange de proton avec le solvant $\rightarrow$ N-H ou O-H.
- Si on voit le couplage H-N-C- H_3 qui apparaît sur le spectre (on voit un doublet correspondant à H_3 de CH_3), l'échange avec le solvant est lent devant la durée de tracé de spectre. L'élargissement est plus dû au moment quadripolaire électrique de ^{14}N

Remarques

- On peut commencer par les protons de déplacement chimique élevé (proche des hétéroatomes) avec une multiplicité basse (peu de voisins), il y a moins de possibilités.
- Si le spectre est réalisé à très basse température, les protons qui étaient rendus équivalents par rotations rapides ne le sont plus. On peut aussi voir le couplage des H de OH et NH.
- Attention, les deux CH_3 en sortie d'une double liaison $\text{C}=\text{C}$ ne sont pas nécessairement équivalents car la rotation de la liaison $\text{C}=\text{C}$ est bloquée.
- Le pic/l'intégration à $\delta = 0$ est la référence.
- Il peut ne pas y avoir d'échelle sur les courbes d'intégration. Par proportionnalité et en utilisant le nombre de H total, on peut remonter au nombre de H associé à une hauteur de palier donnée.
- **NB sur la symétrie** : Pour des molécules ayant un plan de symétrie, les différentes branches sont souvent indépendantes au niveau du couplage car elles sont éloignées, c'est comme si on sommait les spectres des deux branches symétriques. Ainsi, en rajoutant des branches symétriques on augmente l'intégration mais pas la multiplicité des pics. Exemple : le pentan-3-one a un quadruplet (4H) et un triplet (6H). Exemple 2 : Dans le spectre RMN de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, on voit un quadruplet d'aire 4 et un triplet d'aire 6. En effet, les H d'un CH_3 ne sont couplés qu'aux CH_2 vicinaux, on voit donc un triplet. Idem pour les H de CH_2 .
- Si on demande de dessiner un spectre RMN, ne pas oublier de prendre en compte les intensités relatives des multiples (ex : 1,3,3,1).
- Si on doit associer les pics à des groupes de protons d'une molécule de structure connue, donner des lettres a,b,c,... aux groupes de protons de la molécule, faire un tableau : déplacement chimique/intégration/couplage/attribution(nom)
- Il y a 3 liaisons entre 2 H voisins dans les formules semi-développées $\rightarrow$ couplage $^3J_{HH}$
- Le couplage dans le (E)-1-chloro-2-cyanoéthène est supérieur à celui du (Z)-1-chloro-2-cyanoéthène.
- S'il y a anormalement peu de pics sur les spectres, c'est que la résolution est trop basse.
- Les protons d'un $-\text{CH}_2-$ peuvent être non équivalents s'il appartiennent à un cycle bloqué par un pont : la conformation du cycle est bloquée par le pont et le proton axial est non équivalent au proton équatorial. Un proton voisin voit alors un doublet de doublet.
- Si on voit plus de spectres que prévu pour une cétone $\text{C}=\text{O}$, cela peut être dû à l'équilibre céto-énolique. Les spectres se superposent.

Combinaison des méthodes

Pour déterminer une structure avec les spectres IR et RMN en connaissant la formule brute, on peut suivre la démarche :

- Calculer le nombre d'insaturations pour voir s'il peut y avoir cycles/liaisons multiples
- Utiliser le spectre IR pour déterminer les groupes fonctionnels caractéristique (C=O, C=C, O-H).
- Utiliser le spectre RMN pour déterminer la structure complète.

Complément : RMN du carbone 13

Le spin de ^{12}C est nul donc on ne peut pas faire de RMN du carbone ^{12}C . Cependant, le spin de ^{13}C , isotope à 1% d'abondance, est 1/2, comme le proton. La RMN du ^{13}C a le même principe que la RMN du proton.

Cependant il y a des différences. (i) L'**abondance** naturelle de ^{13}C est plus faible donc la détection est moins sensible. (ii) Le **rapport gyromagnétique** est seulement 1/4 de celui du proton, ce qui réduit encore la sensibilité. La sensibilité relative à celle du proton est de 4 ordre de grandeur plus faible. (iii) Une difficulté potentielle est la présence de fort **couplage scalaire J avec les protons** des hydrogènes liés (typiquement 100 à 250 Hz). Des techniques de découplage permettent cependant de supprimer les éclatements des résonances liées à ces couplages. (iv) Une fois le découplage réalisé, les spectres de RMN du carbone 13, présentent des **raies uniques** puisque les couplages entre différents ^{13}C sont pratiquement inexistantes. En effet, vu la faible abondance, c'est peu probable de trouver des ^{13}C voisins.

2 Modes de désexcitation d'un atome, d'un noyau, élargissement spectral

Modes de désexcitation d'un noyau

Modes de désexcitation d'un noyau (3) : radioactivité γ (émission d'un photon), création de paire (particule-antiparticule), conversion interne (un électron acquiert l'énergie d'excitation du noyau et est expulsé de l'atome).

Modes de désexcitation d'un atome

Modes de désexcitation d'un atome : (i) émission d'un photon, (ii) désexcitation par collision inélastique entre les autres atomes ou un phonon (augmente avec la pression du gaz) (iii) Dexter electron transfer. Un atome excité est transféré d'une molécule (donneur) à l'autre (accepteur) via un processus non radiatif. Les fonctions d'ondes des molécules doivent se recouvrir.

Causes d'élargissement spectral

Causes d'élargissement spectral :

(i) élargissement naturel. Les états propres du hamiltonien de l'atome isolé sont différents de celui avec interaction avec le champ électromagnétique $\rightarrow$ les états excités ne sont pas stables $\rightarrow$ ils ont un temps de cohérence τ (donné par le coefficient d'Einstein d'émission spontanée $\tau = 1/A_{i \rightarrow j}$), la probabilité d'être dans un état excité décroît comme $e^{-t/\tau}$ comme la désintégration radioactive $\rightarrow$ écart à l'énergie propre du hamiltonien sans interaction $\Delta E \sim \hbar/\tau$, profil Lorentzien (élargissement dit homogène) par transformée de Fourier. **ODG:** $\Delta\lambda_{nat} \sim 10^{-5}$ nm.

(ii) Elargissement collisionnel. Une collision élastique détruit la phase donc réduit le temps de cohérence τ donc élargit les raies. Largeur proportionnelle à la section efficace des collisions, la densité (donc la pression), la vitesse relative moyenne. Exemple : dans la lampe Hg, collisions entre Hg, Hg^+ , e^- , Ar. Profil lorentzien. En pratique, visible que dans les lampes à haute pression. **ODG:** $\Delta\lambda_{coll} \sim 10^{-3}$ à 10^{-2} nm.

(iii) Elargissement Doppler thermique. Dépend de la température du gaz. Profil gaussien. **ODG:** $\Delta\lambda_{Doppler} \sim 10^{-3}$ à 10^{-2} nm.

(iv) Elargissement par l'appareil de mesure. Dans un spectromètre, un élément dispersif (prisme, réseau) sépare spatialement les différentes longueurs d'onde de la lumière à analyser et un détecteur (CCD, plaque photographie) enregistre la distribution spatiale du rayonnement pour remonter à la distribution spectrale. Plus la fente (ou fibre optique) est large, plus l'image spatiale d'une longueur d'onde est large. Mais on ne peut pas diminuer la taille de la fente sous la limite de diffraction. La résolution du capteur n'est pas le facteur limitant pour les spectromètres commerciaux. **ODG:** $\Delta\lambda_{fente} \sim 0.5$ à 5 nm.

(v) Elargissement isotopique dû aux isotopes d'abondance variée.

(vi) Elargissement cristallin dû aux impuretés du réseau.

Les profils d'élargissements s'ajoutent par convolution. La convolution de deux lorentziennes est une lorentzienne. La convolution d'une gaussienne avec une lorentzienne est un profil de Voigt (centre gaussien et ailes lorentziennes).

Spectrographie de masse

Basé sur l'interaction matière/matière, le composé est ionisé et fragmenté, chaque fragment est trié selon le rapport m/q . On peut remonter à la masse molaire et la structure.

Dispositif

L'échantillon est d'abord introduit dans une chambre de volatilisation où il passe à l'état gazeux sous pression réduite. IL entre dans le spectrographe de masse qui comprend (i) un canon à électron qui bombarde l'échantillon à analyser d'électrons pour le ioniser (ii) un analyseur qui dévie le composé ionisé avec un champ magnétique, selon le rapport m/q (iii) un collecteur enregistreur qui détecte les impacts et fournit un signal électrique amplifié sous forme de pics.

On obtient un spectre de masse sous forme de pics fins d'abscisse m/q et de hauteur proportionnelle à l'abondance. La plupart des composés subissent une ionisation simple $q=+1$, les composés sont alors séparés suivant leur masse.

Lecture de spectre

Le pic associé à la masse la plus importante est le pic parent et donne directement la masse molaire du composé.

Le composé subit aussi des fragmentations dans le spectromètre de masse. La connaissance des fragments donne des renseignements sur les types de liaisons et la structure du composé. Le pic le plus abondant est correspond à la fragmentation la plus probable, on l'appelle pic de base.

On observe des pics de plus faible abondance dus à la présence d'isotopes (^{13}C , D).

De nos jours, avec un ordinateur et une large base de données de spectre, on remonte directement à la formule développée du composé.