

## Analyse spectrale

La lumière visible n'est qu'une fenêtre très étroite dans le spectre des ondes électromagnétiques : les autres domaines du spectre fournissent également des informations précieuses sur la composition d'échantillons. Voyons comment procède cette analyse spectrale.

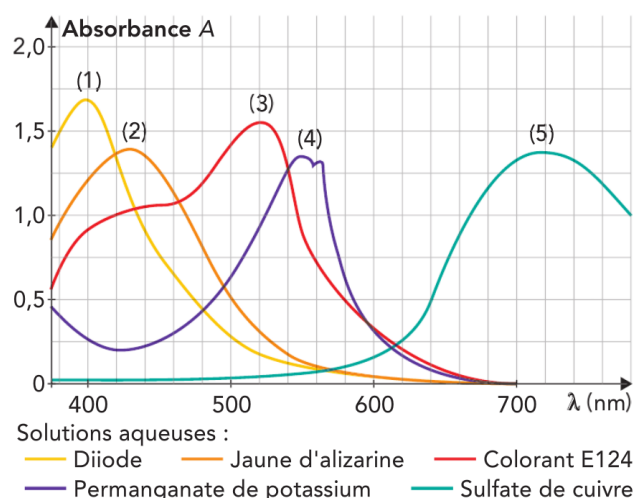
### 1 - Spectroscopie UV-visible

#### 1.1 - Présentation des spectres UV-visible

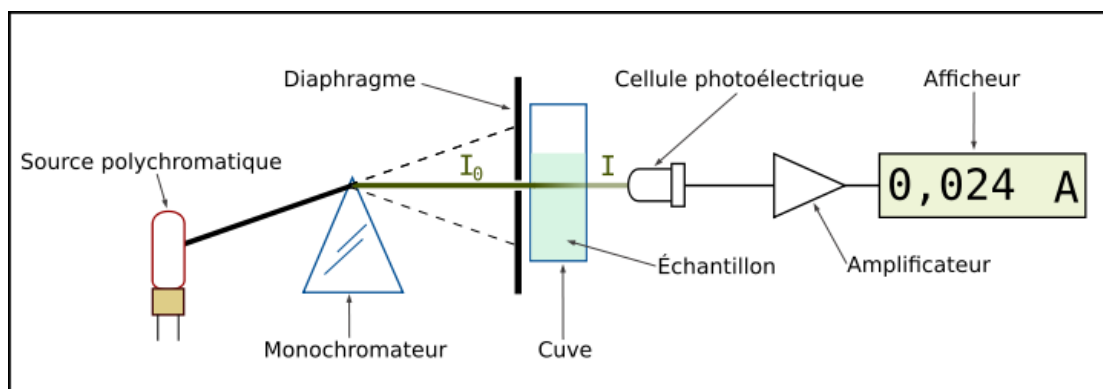
La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque la lumière traverse une solution, elle est en partie absorbée et en partie transmise par diffusion et réflexion.

Dans tous les spectres UV-visible, la longueur d'onde  $\lambda$  des radiations est portée en abscisse. L'absorbance  $A$ , grandeur liée à la proportion de lumière absorbée, figure en ordonnée.

La région visible du spectre correspond à des longueurs d'onde, dans le vide ou l'air, comprises entre 400 et 800 nm et la région ultraviolette entre 200 et 400 nm.



L'absorbance est définie par  $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ .



Pour une espèce donnée en solution, l'absorbance suit la loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon(\lambda) \times \ell \times c$$

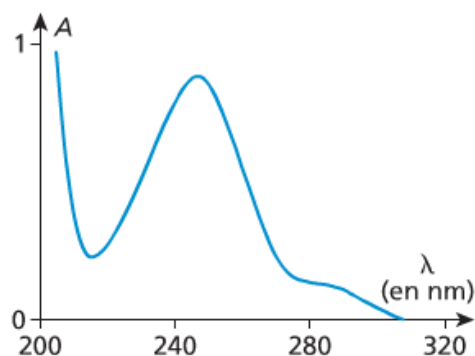
où  $\ell$  est l'épaisseur de solution traversée (cm),  $c$  sa concentration (mol/L) et  $\varepsilon(\lambda)$  le coefficient d'extinction molaire de l'espèce pour la longueur d'onde considérée ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

Cette loi reste valable si la concentration n'est pas trop élevée (pas plus de 0,1 mol/L en général).

En spectroscopie UV-visible, une espèce est caractérisée par la longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda_{max}$  et par la valeur  $\varepsilon(\lambda)$  du coefficient d'absorption molaire correspondante.

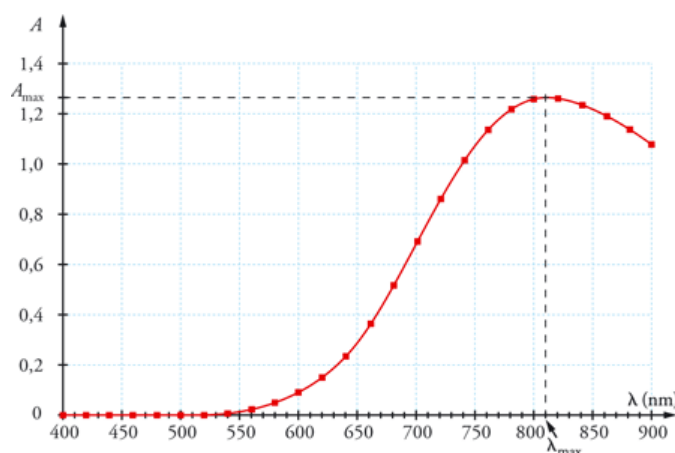
### 1.2 - Couleur perçue et $\lambda_{\max}$

Le spectre du paracétamol indique que cette molécule n'absorbe que dans l'ultraviolet : elle est incolore. Ce résultat est général : une espèce incolore n'absorbe aucune radiation du spectre visible. Pour ce spectre,  $\ell = 1 \text{ cm}$  ;  $c = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .

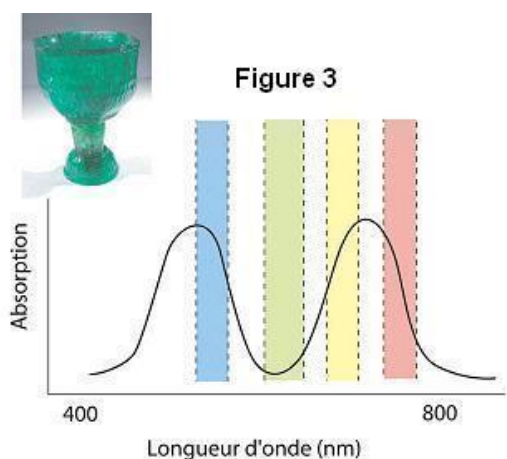


Lorsqu'une espèce chimique n'absorbe qu'un seul domaine de longueurs d'onde du visible, sa couleur est la couleur complémentaire de celles des radiations absorbées.

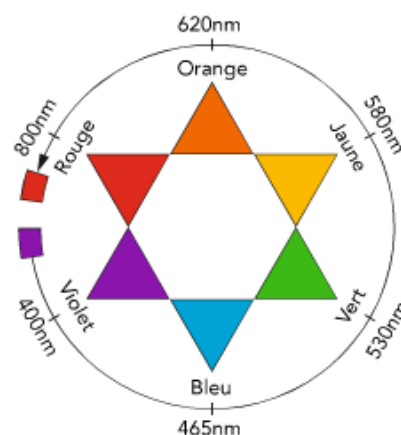
Les ions cuivre(II),  $\text{Cu}^{2+}$ , absorbent dans le rouge-orangé ( $\lambda_{\max} = 800 \text{ nm}$ ) : ils donnent des solutions de couleur bleu-vert.

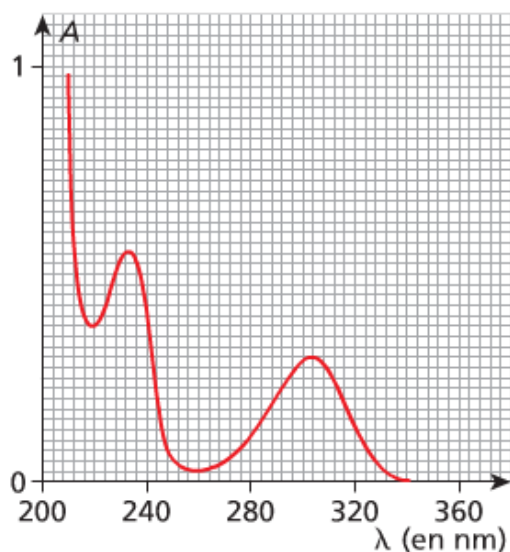


Lorsqu'une espèce absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.



Les ions chrome(III),  $\text{Cr}^{3+}$ , absorbent dans le violet ( $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$ ), couleur complémentaire du jaune, et dans l'orangé ( $\lambda_{\max} = 640 \text{ nm}$ ), couleur complémentaire du bleu : ils donnent donc des solutions vertes.





Spectre UV de l'acide salicylique dans le méthanol  
( $c = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$  ;  $\ell = 1,0 \text{ cm}$ ).

On note  $\lambda_{\text{max}1} = 235 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\text{max}2} = 302 \text{ nm}$ .

On peut calculer les coefficients d'extinction molaire de cette espèce pour chaque  $\lambda_{\text{max}}$ ,

$$\epsilon_{235} = \frac{A_{235}}{\ell c} = \frac{0,55}{1,0 \times 7,2 \cdot 10^{-5}} = 7,6 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{302} = \frac{A_{302}}{\ell c} = \frac{0,30}{1,0 \times 7,2 \cdot 10^{-5}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

### 1.3 - Lien entre couleur perçue et structure chimique

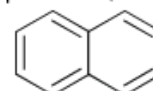
Le  $\beta$ -carotène (carotte) et le lycopène (tomate) sont colorés ; tous deux possèdent de très nombreuses liaisons conjuguées. Ci-contre, plusieurs dérivés du benzène et les valeurs des longueurs d'onde des maxima d'absorption  $\lambda_{\text{max}}$  : on constate que plus le nombre de liaisons conjuguées est élevé, plus  $\lambda_{\text{max}}$  est élevé (plus les radiations absorbées ont une grande longueur d'onde).

Benzène (incoloré)



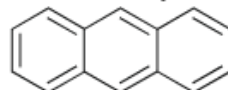
$\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$

Naphtalène (incoloré)



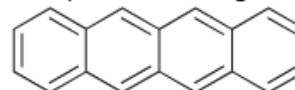
$\lambda_{\text{max}} = 314 \text{ nm}$

Anthracène (jaune)



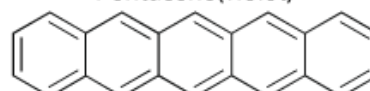
$\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$

Naphtacène (orange)

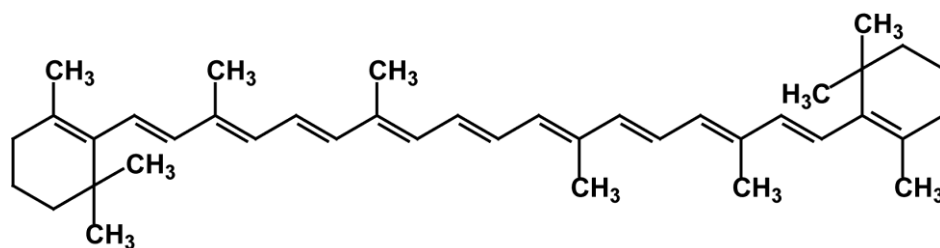


$\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$

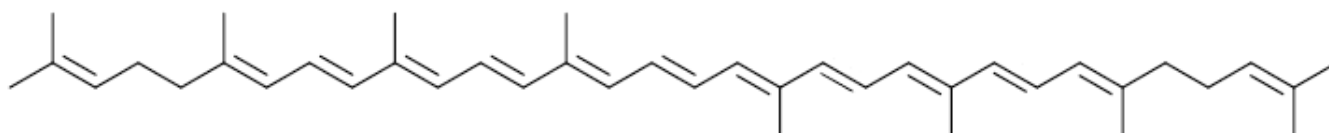
Pentacène (violet)



$\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$



Ci-contre, le  $\beta$ -carotène, orange.  
Ci-dessous, le lycopène, rouge.  
Ce sont tous deux des terpènes constitués de 8 isoprènes, de formule brute  $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$ .



## 2 - Spectroscopie IR

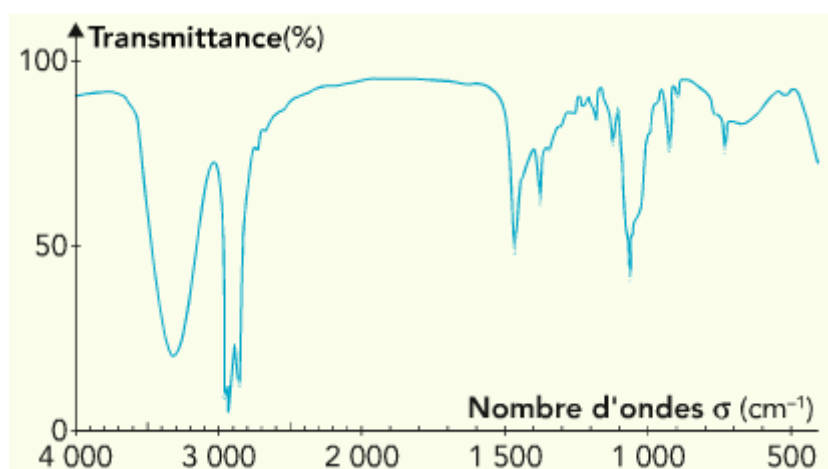
### 2.1 - Présentation des spectres IR

En ordonnée figure la transmittance T ou intensité lumineuse transmise par l'échantillon, exprimée en pourcentages : une transmittance de 100 % indique qu'il n'y a pas d'absorption. De ce fait, les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent vers le bas.

Sur un axe orienté de droite à gauche est porté en abscisse le nombre d'onde  $\sigma$ , grandeur inverse de la longueur d'onde, généralement exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

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

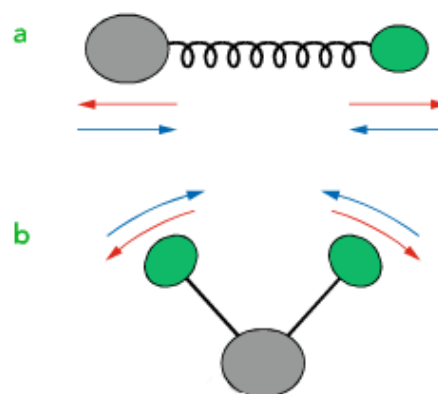
Le domaine IR du spectre s'étend de 800 nm à 1 mm, mais l'analyse spectrale n'exploite que la fenêtre comprise entre  $500 \text{ cm}^{-1}$  et  $4\,000 \text{ cm}^{-1}$ .



Spectre IR de l'hexan-1-ol,  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$ .

### 2.2 - Origine des spectres IR

Quel que soit l'état physique, les atomes d'une molécule ne sont pas fixes : ils vibrent. Les vibrations correspondent à une élongation longitudinale (a) ou à une déformation angulaire (b). Les vibrations des liaisons d'une molécule sont à l'origine de son spectre infrarouge.



Un spectre infrarouge renseigne ainsi sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et donc sur ses groupes caractéristiques.

Les bandes d'absorption associées à chacun des liaisons rencontrées en chimie organique correspondent à un domaine de nombre d'ondes  $\sigma$  bien précis.

Pour chacune de ces liaisons, les nombres d'ondes correspondant au maximum d'absorption sont donnés dans des tableaux.

Liaison	Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
O-H	3 200 à 3 650	F
N-H	3 100 à 3 500	M
C <sub>tri</sub> -H	3 000 à 3 100	M
C <sub>tét</sub> -H	2 800 à 3 000	F
C=O	1 650 à 1 750	F
C=C	1 625 à 1 685	M
C <sub>tét</sub> -H	1 415 à 1 470	F
C-O	1 050 à 1 450	F

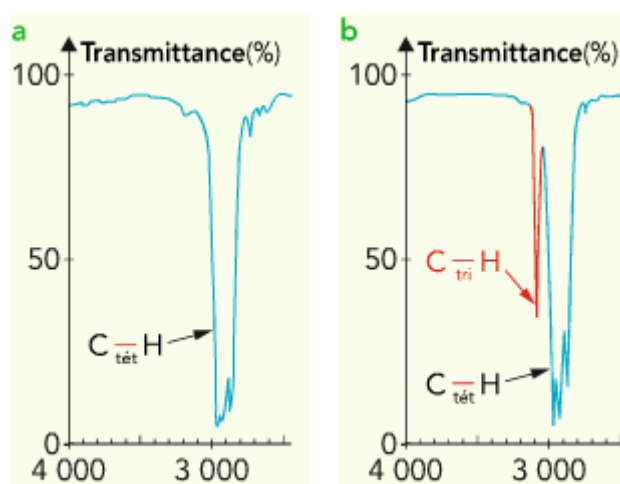
### 3.3 - Bandes d'absorption caractéristiques

Hormis à de rares exceptions, telles que la bande C-O vers 1 070 cm<sup>-1</sup>, seules les bandes d'absorption correspondant à des nombres d'onde supérieurs à 1 400 cm<sup>-1</sup> sont utilisées pour identifier les liaisons et les groupes caractéristiques. L'analyse de ces spectres montre que plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde d'absorption d'élongation est élevé.

#### Bande C-H

Pour la liaison C-H, le nombre d'onde  $\sigma_{C-H}$  voisin de 3 000 cm<sup>-1</sup> dépend de la nature du carbone : il est plus faible pour un atome C tétragonal C<sub>tetra</sub> que pour un atome C trigonal, C<sub>tri</sub>. Ceci permet de repérer un groupe alcène de type H-C=C. Le spectre des alcanes, tels que le pentane, présente aussi une absorption intense vers 1 460 cm<sup>-1</sup>, liée à la déformation angulaire aisée des liaisons C-H.

Les liaisons C-H se retrouvent dans de très nombreuses molécules organiques, des bandes d'absorption aux alentours de 1 460 cm<sup>-1</sup> et 3 000 cm<sup>-1</sup> se retrouvent dans la plupart des spectres IR.



Extraits des spectres IR du pentane (a) et du pent-1-ène (b).  
La bande fine à 3 080 cm<sup>-1</sup> dans le spectre du pent-1-ène est caractéristique de la liaison C=C-H.

### Bande C=C

La liaison C-C donne une très faible absorption vers  $1\,150\text{ cm}^{-1}$ , généralement non exploitable. En revanche, la liaison C=C des alcènes tels que le pent-1-ène se repère par sa bande d'absorption vers  $1\,640\text{ cm}^{-1}$ .

Lorsqu'elle est conjuguée à d'autres doubles liaisons, la liaison C=C est affaiblie et le nombre d'ondes correspondant diminue.

### Bande C=O

La liaison C=O est présente dans de nombreuses molécules organiques : aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters, amides, etc.

La position de la bande d'absorption dépend de la nature de la fonction ; elle est généralement comprise entre  $1\,650\text{ cm}^{-1}$  et  $1\,750\text{ cm}^{-1}$ .

Lorsqu'elle est conjuguée à d'autres doubles liaisons, la liaison C=O est affaiblie et le nombre d'ondes correspondant diminue.

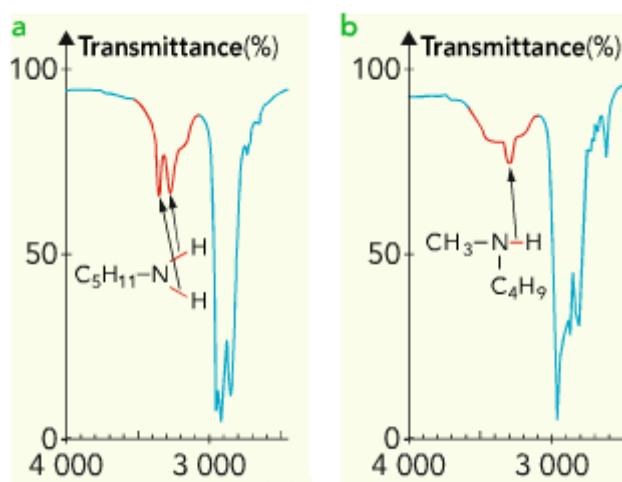
### Bande C-O

La liaison C-O se rencontre dans les alcools, les acides carboxyliques, etc. Sa bande d'absorption se situe entre  $1\,070$  et  $1\,450\text{ cm}^{-1}$ .

### Bande N-H

La liaison N-H, présente dans certaines amines et certains amides, absorbe entre  $3\,100\text{ cm}^{-1}$  et  $3\,500\text{ cm}^{-1}$ .

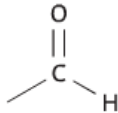
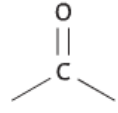
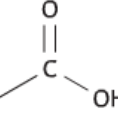
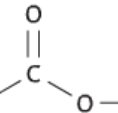
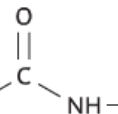
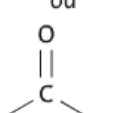
La spectroscopie IR permet de distinguer les amines de formule R-NH<sub>2</sub> des amines de formule RR'NH. En effet, la présence des deux atomes d'hydrogène dans R-NH<sub>2</sub> conduit à une bande d'absorption qui se dédouble dans sa partie terminale, ce qui n'est pas le cas pour RR'NH.



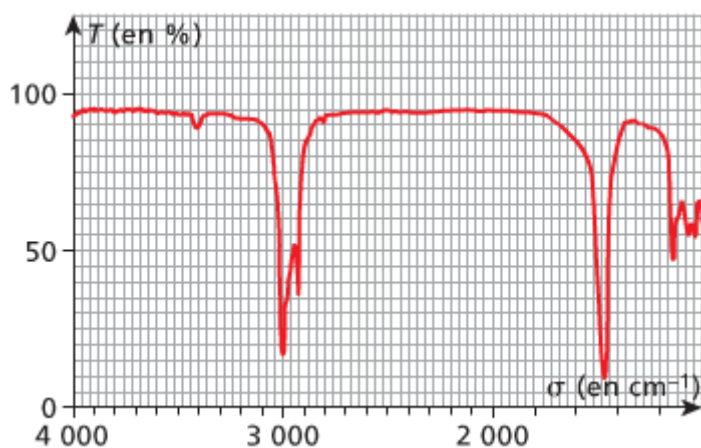
### Un peu de méthode

Pour analyser un spectre IR, il faut dans l'ordre

- Repérer les liaisons chimiques grâce à leurs nombres d'onde
- Rechercher les groupes caractéristiques possédant ces liaisons ; certaines liaisons appartiennent à plusieurs groupes.
- Vérifier que toutes les bandes caractéristiques des groupes retenus sont sur le spectre
- Utiliser éventuellement les valeurs précises des nombres d'onde pour départager deux groupes

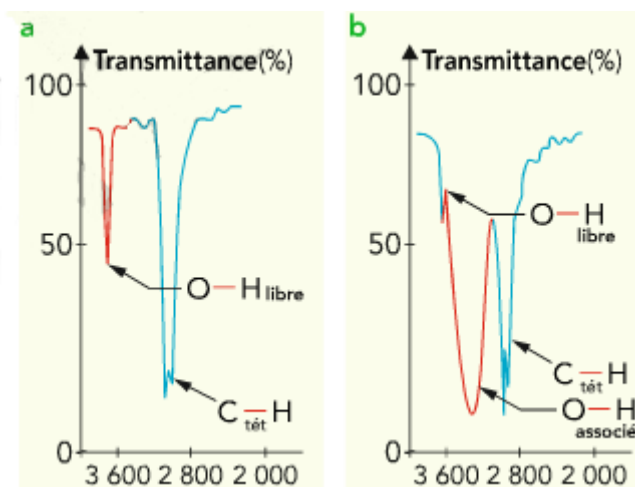
Groupes caractéristiques	Formule	Fonction	Bandes caractéristiques (cm <sup>-1</sup> )
hydroxyle	—OH	alcool	O—H alcool libre : 3 580 – 3 670 O—H alcool lié : 3 200 – 3 400
carbonyle (fin de chaîne)		aldéhyde	C=O : 1 650 – 1 730 C <sub>ald</sub> —H : 2 750 – 2 900 (deux bandes)
carbonyle (milieu de chaîne)		cétone	C=O : 1 650 – 1 730
carboxyle (fin de chaîne)		acide carboxylique	O—H : 3 200 – 3 400 C=O : 1 680 – 1 710
carboxyle (milieu de chaîne)		ester	C=O : 1 700 – 1 740
amino	ou —NH <sub>2</sub> —NH—	amine	N—H : 3 100 – 3 500 (souvent deux bandes) et 1 560 – 1 640 (large)
amide	 ou 	amide	N—H : 3 100 – 3 500 et 1 560 – 1 640 C=O : 1 640 – 1 690

Exemple d'application



Fonction	Indices
aldéhyde	Il manque la liaison C <sub>ald</sub> —H
cétone	$\sigma = 1\,735\text{ cm}^{-1}$ est trop élevé pour une cétone
acide carboxylique	Il manque la liaison OH
ester	$\sigma = 1\,735\text{ cm}^{-1}$ correspond à la zone des esters
amide	Il manque la liaison N—H

3.4 - Cas de la liaison O-H. Liaison hydrogène

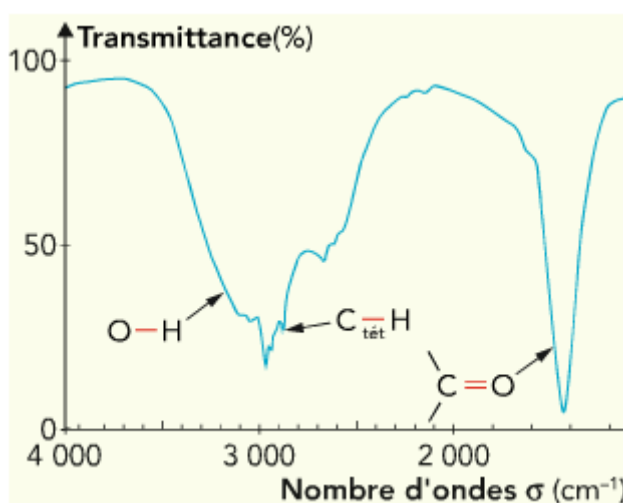


Extraits du spectre IR de l'éthanol, à l'état gazeux (a) et à l'état liquide (b).

A l'état gazeux, la liaison O-H donne une bande d'absorption forte et fine vers  $3\,620\text{ cm}^{-1}$ . Or, à l'état gazeux, il n'existe pas de liaison hydrogène entre les molécules d'éthanol et la liaison O-H n'est pas affaiblie : elle est dite libre. Il en est de même lorsque l'alcool est en solution très diluée dans un solvant ne pouvant établir de liaison hydrogène (solvant aprotique).

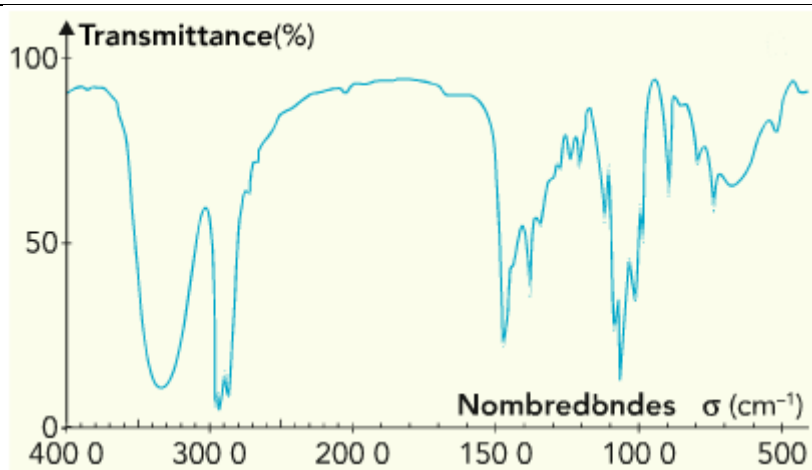
A l'état liquide, la liaison O-H se manifeste par une bande d'absorption forte et large de  $3\,200\text{ cm}^{-1}$  à  $3\,400\text{ cm}^{-1}$ . Les liaisons hydrogène établies entre les molécules d'alcool affaiblissent les liaisons covalentes O-H et conduisent à l'abaissement du nombre d'ondes  $\sigma_{\text{O-H}}$  et à un élargissement de la bande. La liaison O-H est dans ce cas dite associée.

Pour les acides carboxyliques en solution relativement concentrée, le déplacement de la bande O-H dû aux liaisons hydrogène est si important que l'on observe le chevauchement des bandes d'absorption des liaisons O-H et  $\text{C}_{\text{tetra}}\text{-H}$  conduisant à un aspect très caractéristique du spectre dans le domaine compris entre  $2\,600\text{ cm}^{-1}$  et  $3\,200\text{ cm}^{-1}$ .

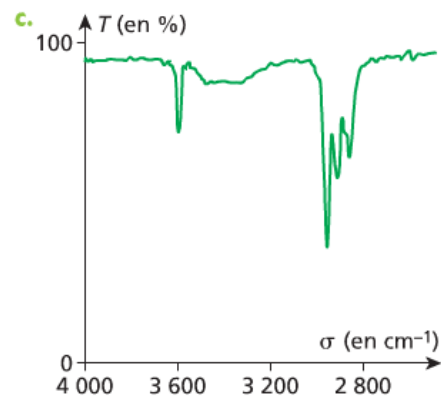
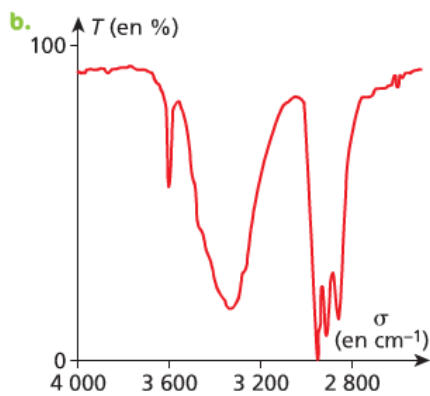
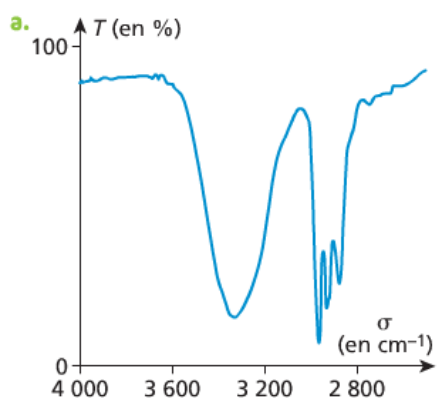


Spectre de l'acide butanoïque en solution concentrée

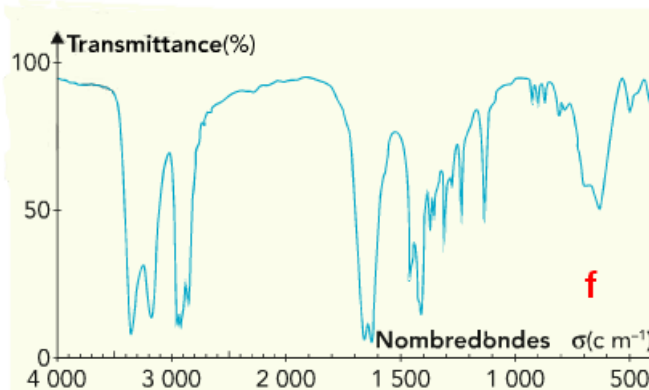
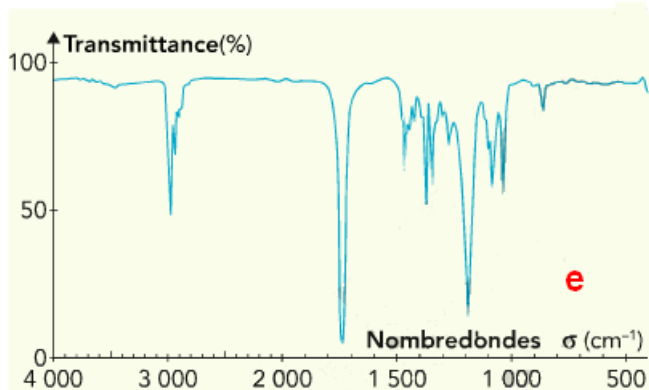
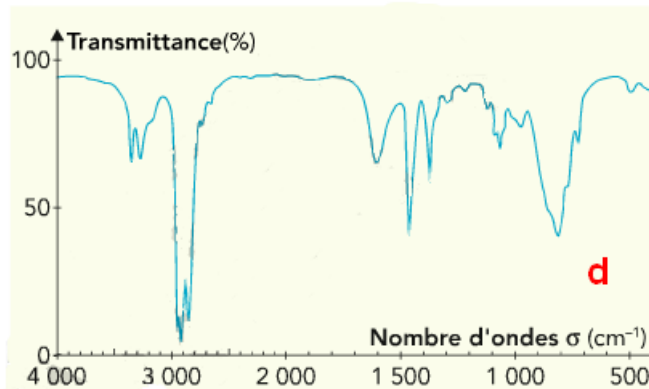
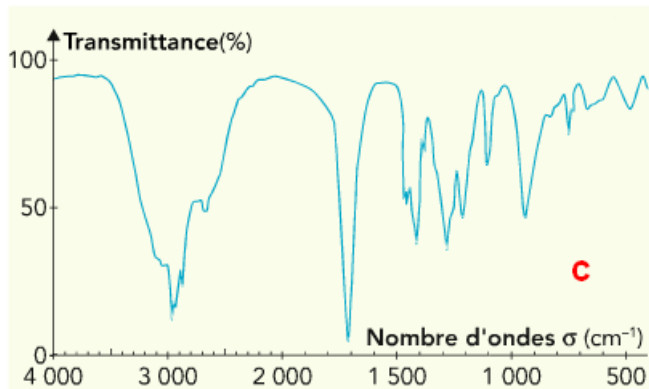
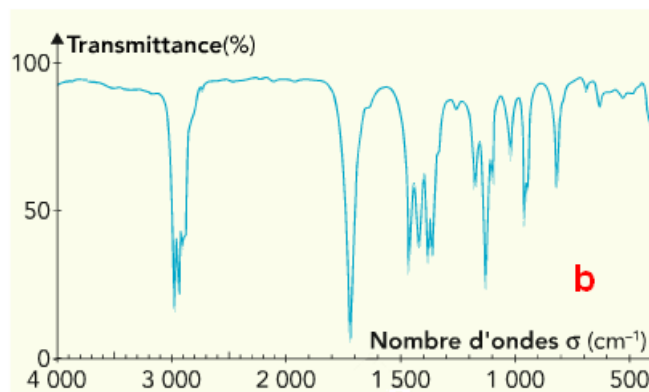
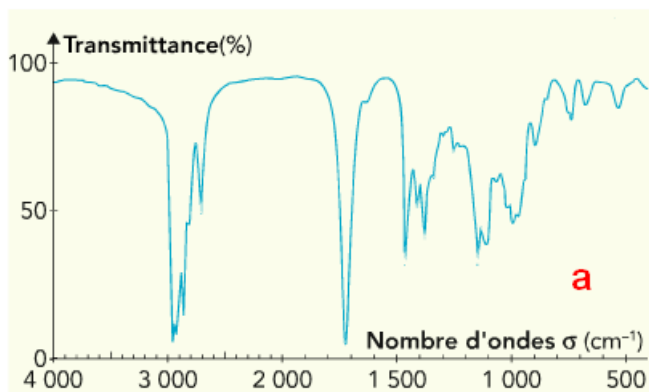




Spectre du pentan-1-ol

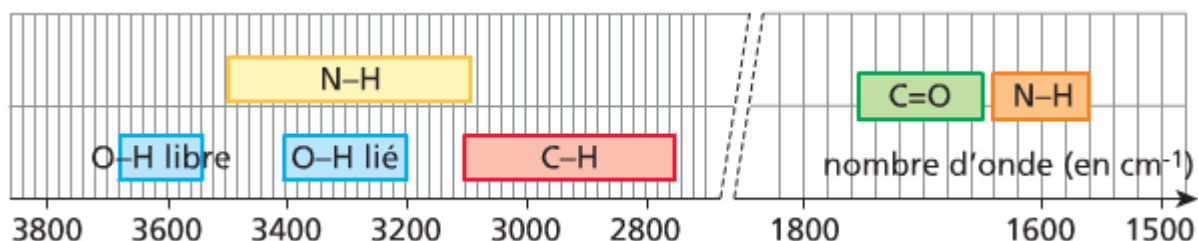


Bandes caractéristiques de l'hexan-1-ol : a. liquide pur – b. solution diluée – c. solution très diluée.



a. pentanal    b. pentan-3-one    c. acide pentanoïque    d. pentan-1-amine  
e. propanoate d'éthyle    f. pentanamide

### Résumé



**Note**

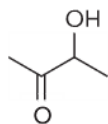
La plage de nombres d'onde correspondant à la bande caractéristique de la liaison C-H dépend de la nature de cette liaison :

- pour les alcanes,  $\sigma(\text{C}_{\text{ane}}-\text{H})$  : entre 2 800 et 3 000  $\text{cm}^{-1}$  ;
- pour les alcènes,  $\sigma(\text{C}_{\text{ène}}-\text{H})$  : entre 3 000 et 3 100  $\text{cm}^{-1}$  ;
- pour les aldéhydes,  $\sigma(\text{C}_{\text{ald}}-\text{H})$  : entre 2 750 et 2 900  $\text{cm}^{-1}$ .

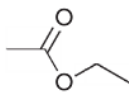
Exercice

**B** Identification d'un composé

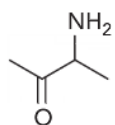
Le document 11 fournit le spectre de l'un des quatre composés suivants :



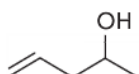
J 3-hydroxybutanone



K Éthanoate d'éthyle

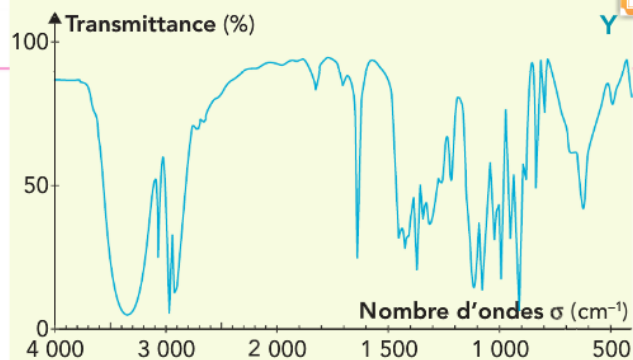


L 3-aminobutanone



M Pent-4-èn-2-ol

6 À quel composé le spectre Y correspond-il?



Doc. 11 Spectre IR de l'un des composés J, K, L et M.

**Un pas vers le cours...**

7 Rédiger une synthèse présentant les apports de la spectroscopie infrarouge à la détermination de la formule développée d'un composé organique.

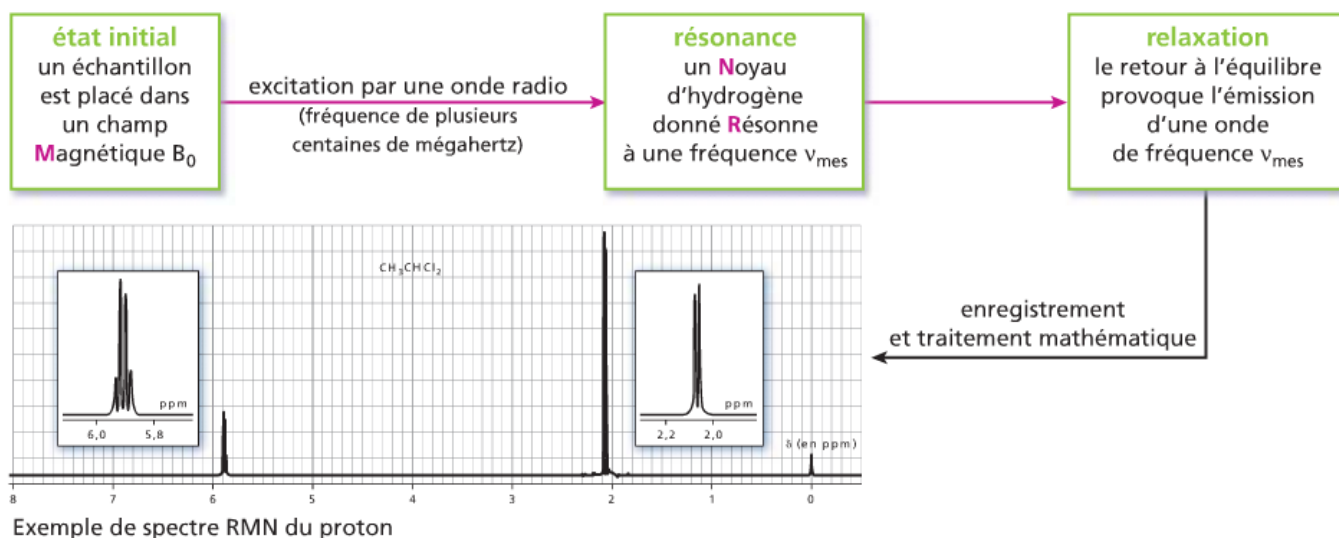
## 4 - Spectroscopie RMN

### 4.1 - Origine du spectre

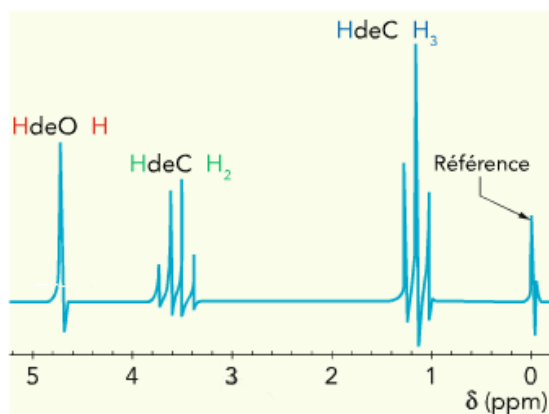
La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ou RMN est basée sur l'énergie que possèdent certains noyaux lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et soumis à un rayonnement électromagnétique.

Bien que de très nombreux éléments puissent être étudiés en RMN, l'étude sera ici limitée à la RMN du noyau de l'atome d'hydrogène  $^1\text{H}$  appelée RMN du proton.

L'énergie des protons d'une molécule dépendant de leur environnement électronique, la RMN permet, par exemple, de distinguer, dans la molécule d'éthanol, les protons du groupe méthyle  $\text{CH}_3$  de ceux du groupe méthylène  $\text{CH}_2$  ou encore de celui du groupe hydroxyle  $\text{OH}$ .



### 4.2 - Présentation des spectres RMN. Notion de déplacement chimique



Prenons par exemple le spectre de l'éthanol situant l'énergie des protons par rapport à une référence choisie comme origine. Chaque signal, constitué d'un ou plusieurs pics, traduit une absorption d'énergie par les protons : on dit qu'il y a résonance.

Dans le spectre RMN, chaque signal, quasi symétrique, est caractérisé par sa position sur un axe gradué de droite à gauche en déplacement chimique  $\delta$  exprimé en parties par million (ppm).

Le déplacement chimique  $\delta$  est exprimé habituellement en parties par millions (ppm) et il est calculé de cette manière,

$$\delta = \frac{f - f_{\text{réf}}}{f_{\text{travail}}} \times 10^6$$

où  $f$  est la fréquence de résonance du noyau sondé,  $f_{\text{réf}}$  celle d'un noyau de référence et  $f_{\text{travail}}$  la fréquence de travail.

En RMN du proton, on utilise habituellement le TMS (tétraméthylsilane), dont le déplacement chimique est fixé à 0 par convention. D'autres substances sont utilisées comme référence pour les autres noyaux.

Ainsi un signal de RMN à 300 Hz par rapport au TMS avec une fréquence appliquée de 300 MHz donne un déplacement chimique de

$$\delta = \frac{300 - 0}{300 \cdot 10^6} \times 10^6 = 1 \text{ ppm}$$

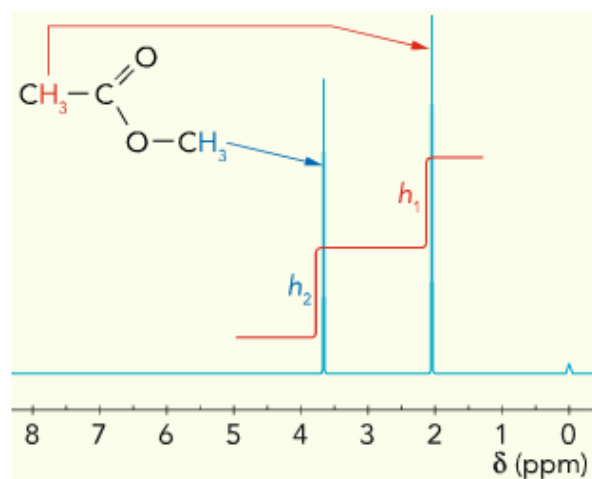
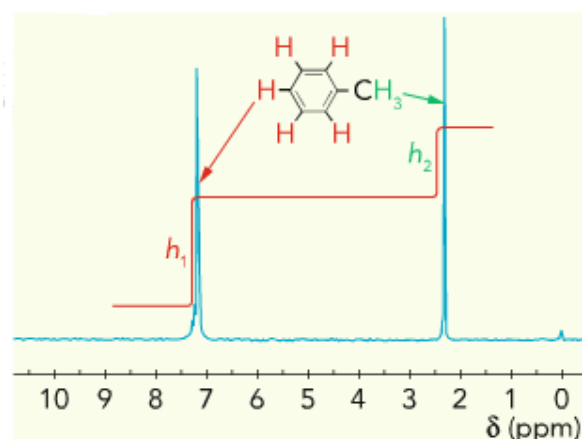
Ce mode de calcul permet de s'affranchir du spectromètre utilisé (et de son champ magnétique, différent d'un appareil à l'autre) ; la fréquence de travail dépend du champ mais pas le déplacement chimique. Le champ magnétique a cependant un impact: il permet une meilleure résolution lorsqu'il est élevé.

Ainsi, dans l'éthanol  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ , les protons du groupe méthyle  $\text{CH}_3$  résonnent vers 1,2 ppm ; ceux du groupe méthylène  $\text{CH}_2$  vers 3,6 ppm et ceux du groupe hydroxyle  $\text{OH}$  vers 4,7 ppm.

Les valeurs des déplacements chimiques sont le plus souvent comprises entre 0 et 10 ppm.

Le proton du groupe carboxyle  $\text{-CO}_2\text{H}$  des acides carboxyliques, qui résonne entre 8,5 et 13 ppm, et le proton lié au groupe carbonyle des aldéhydes  $\text{-CHO}$ , qui résonnent entre 9 et 10 ppm, sont des exceptions remarquables.

Il est intéressant de remarquer que les protons du benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$  ou de ses dérivés  $\text{Ar-H}$  résonnent vers 7-8 ppm, valeur relativement élevée et donc facilement repérable dans un spectre.



Les déplacements chimiques des protons des groupes méthyle  $\text{CH}_3$  de l'éthanoate de méthyle  $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$  illustrent l'importance de l'environnement des protons considérés :  $\delta(\text{CH}_3) \sim 2$  ppm alors que  $\delta(\text{CH}_3) \sim 3,7$  ppm.

#### 4.3 - Protons équivalents

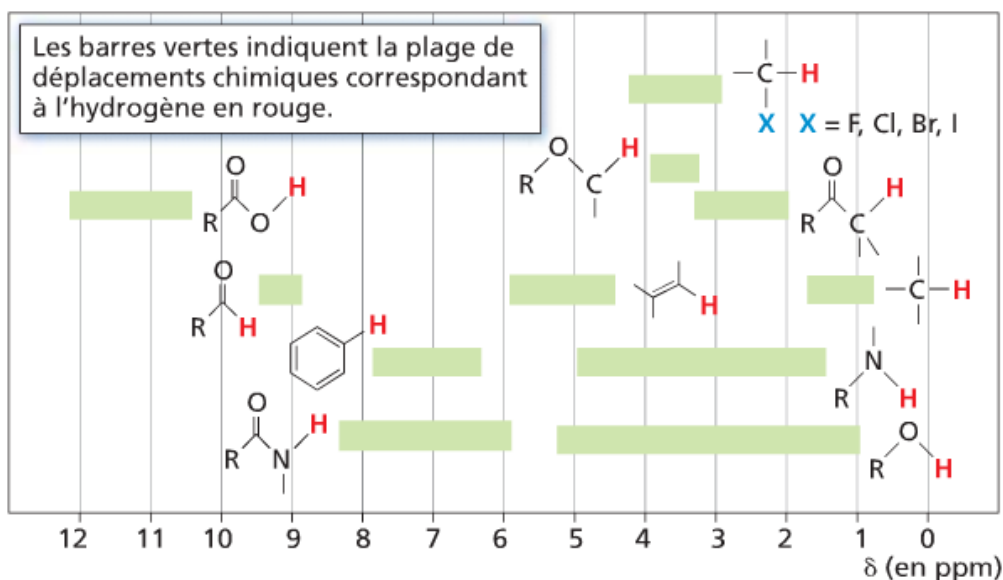
Dans l'éthanoate de méthyle, les trois protons du groupe méthyle  $\text{CH}_3$  résonnent tous les trois pour  $\delta(\text{CH}_3) \sim 2$  ppm : on dit qu'ils sont équivalents. Il en est de même pour ceux du groupe méthyle  $\text{CH}_3$  :  $\delta(\text{CH}_3) \sim 3,7$  ppm.

Des protons équivalents ont la même valeur de déplacement chimique  $\delta$  : c'est le cas de protons qui ont le même environnement chimique dans une molécule.

Ainsi, les quatre protons des groupes méthylène  $\text{CH}_2$  du 1,2-dichloroéthane,  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$  sont équivalents :  $\delta(\text{CH}_2) = 3,4$  ppm. Il en est de même pour les six protons des groupes méthyle du 2-méthylpropan-1-ol,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH-OH}$  :  $\delta(\text{CH}_3) = 3,1$  ppm.

En revanche, les protons des groupes méthylène  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_2$  du 1-chloro-2-iodoéthane  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$  ne sont pas équivalents :  $\delta(\text{CH}_2) = 3,4$  ppm et  $\delta(\text{CH}_2) = 3,1$  ppm.

Remarque : il est possible que des protons résonnent pour la même valeur de déplacement chimique  $\delta$  sans être chimiquement équivalents : ainsi, les protons des groupes méthyle du toluène  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$  et de la méthanimine  $\text{CH}_3\text{-NH}_2$  résonnent pour  $\delta(\text{CH}_3) = 2,3$  ppm.



#### 4.4 - Intégration du signal

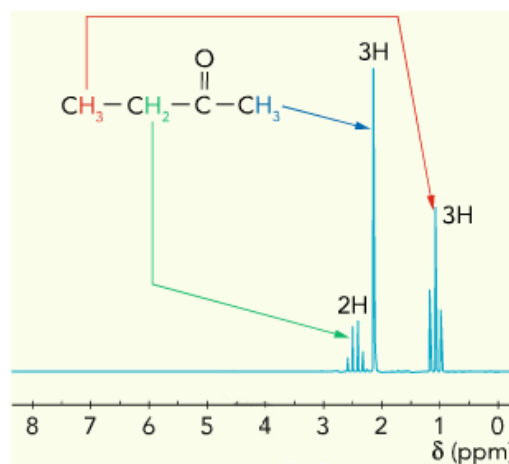
Sur les spectres précédents, une courbe superposée aux signaux présente des paliers : cette courbe est appelée courbe d'intégration des signaux.

La hauteur séparant deux paliers successifs est proportionnelle au nombre de protons résonant au déplacement chimique correspondant.

Ainsi, on peut constater que

- pour l'éthanoate de méthyle,  $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$ ,  $h_1 = h_2$
- pour le toluène,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ ,  $h_1 = 5/3 h_2$

Ce résultat est général : dans un spectre RMN, la courbe d'intégration permet de déterminer le nombre de protons équivalents résonant pour une donnée du déplacement chimique  $\delta$ . Dans certains cas, le nombre de protons est directement indiqué sur le spectre au niveau des différents signaux.



#### 4.5 - Multiplicité du signal. Règle des (n+1)-uplets

Dans le spectre de l'éthanol  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ , le signal du groupe méthyle présente 3 pics : c'est un triplet. Dans l'éthanoate de méthyle  $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$ , chaque groupe méthyle  $\text{CH}_3$  apparaît sous forme d'un seul pic : c'est un singulet.

A quoi est due cette différence ?

En fait, dans une molécule, les protons portés par un atome de carbone interagissent avec les protons portés par les atomes de carbone vicinaux (voisins) : on dit qu'il y a couplage entre protons.

Les atomes d'hydrogène du groupe méthyle de l'éthanol  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ , voisins de 2 atomes d'hydrogène du groupe méthylène  $\text{CH}_2$ , donnent (2+1) pics, soit 3 pics.

Dans l'éthanoate de méthyle  $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$ , les atomes d'hydrogène de chacun des deux groupes méthyle ont 0 atome d'hydrogène voisin, ils donnent (0+1) pic, soit 1 pic.

Dans les cas simples, ces résultats peuvent être généralisés et conduisent à la règle des (n+1)-uplets.

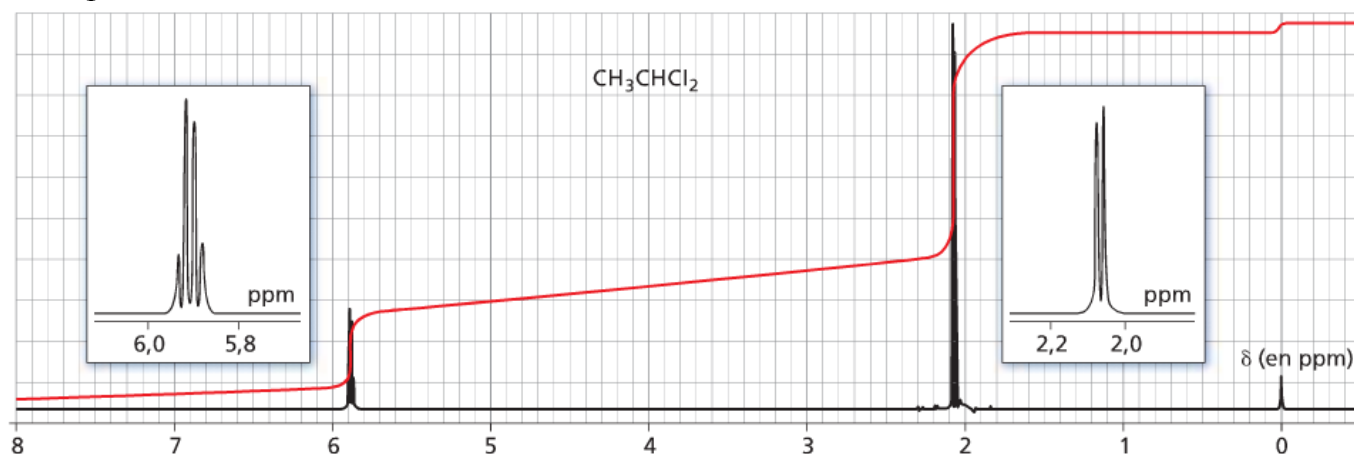
Un proton, ou un groupe de protons équivalents, ayant n protons équivalents voisins (c'est-à-dire portés par des atomes de carbone voisins), donne, par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de (n+1) pics appelé multiplet.

Les quatre protons du 1,2-dichloroéthane  $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$  sont équivalents ; leur signal est un singulet. En effet, des protons équivalents ne se couplent pas.

Le proton du groupe hydroxyle de l'éthanol  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  donne un singulet. Ce fait est général :

Les protons des groupes hydroxyle  $\text{-OH}$ , carboxyle  $\text{-CO}_2\text{H}$ , amine  $\text{-NH}_2$  ou  $\text{-NH-}$  ne peuvent se coupler avec d'autres atomes d'hydrogène : ils donnent des singulets.

Exemple



• **Nombre de signaux** : la molécule possède deux types de protons ( $H_{a_1}$ ,  $H_{a_2}$  et  $H_{a_3}$  sont équivalents et différents de  $H_b$ ). Le spectre comporte donc deux signaux observés à environ 2 et à 6 ppm.

• **Aire des signaux** : le groupe de protons  $H_{a_1}$ ,  $H_{a_2}$  et  $H_{a_3}$  correspond à une aire de 3, le proton  $H_b$ , à une aire de 1. Les hauteurs mesurées pour les sauts de la courbe d'intégration permettent d'attribuer le signal à 2 ppm au groupe  $H_{a_1}$ ,  $H_{a_2}$  et  $H_{a_3}$  ( $h = 3$  cm), et celui à 6 ppm, à  $H_b$  ( $h = 1$  cm).

• **Multiplicité** : le groupe  $H_{a_1}$ ,  $H_{a_2}$  et  $H_{a_3}$  possède 1 voisin donc correspond à une multiplicité  $m = 1 + 1 = 2$  : le signal à 2 ppm est un doublet.  $H_b$  possède 3 voisins donc correspond à une multiplicité  $m = 3 + 1 = 4$  : le signal à 6 ppm est un quadruplet.

• **Déplacements chimiques** : en utilisant la table de déplacement chimique (Fig. 16), le groupe  $H_{a_1}$ ,  $H_{a_2}$  et  $H_{a_3}$  correspond à un signal sortant à  $\delta \in [0,8 ; 1,8 \text{ ppm}]$  :  $\delta_{H_a} = 2 \text{ ppm}$  est cohérent.  $H_b$  correspond *a priori* à un signal sortant à  $\delta \in [0,8 ; 1,8 \text{ ppm}]$ . Le déplacement plus élevé que prévu pour  $H_b$  s'explique par les effets cumulés des deux atomes de chlore.

