

Chapitre 5 : Spectroscopies IR et RMN.

Table des matières

Introduction :	2
1 L'essentiel en spectroscopie :	3
1.1 Interaction rayonnement-matière et niveaux d'énergie d'une molécule.....	3
1.1.1 Rappels sur la description de la lumière.....	3
1.1.2 Niveaux d'énergie d'une molécule.....	3
1.2 Spectre :.....	4
1.3 Grandeurs caractéristiques mesurées :.....	5
1.3.1 Transmittance :.....	5
1.3.2 Absorbance :.....	5
2 Spectroscopie UV-Visible :.....	5
3 Spectroscopie infrarouge :.....	5
3.1 Description d'un spectre IR :	5
3.2 Méthode d'analyse d'un spectre IR.....	6
3.3 Exemples d'application (présentation des bandes d'absorption classiques).....	7
3.3.1 Les bandes d'absorption liées à la chaîne carbonée	7
3.3.2 Groupement caractéristique hydroxy : classe fonctionnel des alcools.....	9
3.3.3 Liaison C=O (aldéhyde, cétone, acide carboxylique, dérivés d'acide).....	10
3.3.4 La double liaison C=C :.....	12
4 RMN du proton (Résonance Magnétique Nucléaire) :.....	13
4.1 Principe de fonctionnement.....	13
Capacité 1 : Déplacement chimique en RMN.....	15
4.3 Protons équivalents.....	16
Capacité 2 : Identification des protons équivalents	16
4.4 Intégration du signal.....	17
Capacité 3 : exploitation de la courbe d'intégration	17
4.5 Multiplicité des signaux.....	18
4.5.1 Couplage simple du type A_mX_p : Règle des $(n + 1)$ -uplets :.....	18
4.5.2 Couplages multiples du type $A_mM_pX_q$:	19
4.5.3 Cas particuliers des protons liés à un hétéroatome :.....	21

4.6	Analyse du spectre RMN du proton	21
	Capacité 4 : analyse d'un spectre RMN	22
5	Identification d'une molécule par analyse spectrale :	22
	Capacité 5 : détermination d'une formule semi-développée par analyse spectroscopique	24
6	Travaux dirigés.....	26
7	Tables spectroscopiques.....	28
7.1	Spectroscopie IR	28
7.2	Spectroscopie RMN	29

Introduction :

L'identification de la nature et de la structure d'un composé est d'un très grand intérêt en chimie organique. Cela permet, en effet, de connaître les produits d'une réaction, de suivre les différentes étapes de leur synthèse, d'en vérifier la pureté, de mettre en évidence la présence d'éventuels isomères,...

Les méthodes spectroscopiques, reposant sur les interactions lumière - matière, sont aujourd'hui très utilisées. Nous présenterons deux méthodes importantes : la spectroscopie infrarouge (I.R.) et la résonance magnétique nucléaire (R.M.N.) et nous montrerons comment elles contribuent à l'identification de la structure des composés.

1 L'essentiel en spectroscopie :

L'objet de ce paragraphe est de se familiariser avec la spectroscopie en tant qu'utilisateur.

1.1 Interaction rayonnement-matière et niveaux d'énergie d'une molécule

1.1.1 Rappels sur la description de la lumière

La lumière peut être décrite comme :

- une **onde électromagnétique** caractérisée par sa fréquence ν , sa période T , la longueur d'onde λ dans le vide.

$$\text{Ces grandeurs sont liées par la relation suivante : } \lambda = c \cdot T = \frac{c}{\nu}$$

- un ensemble de photons ; le photon est un corpuscule de masse nulle se déplaçant à la vitesse de la lumière c , transportant un quantum d'énergie $E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$ avec h la constante de Planck

1.1.2 Niveaux d'énergie d'une molécule

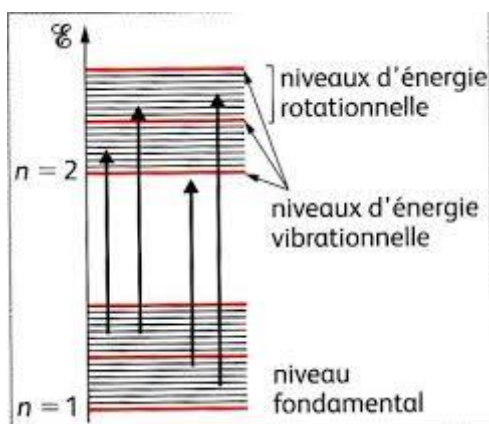
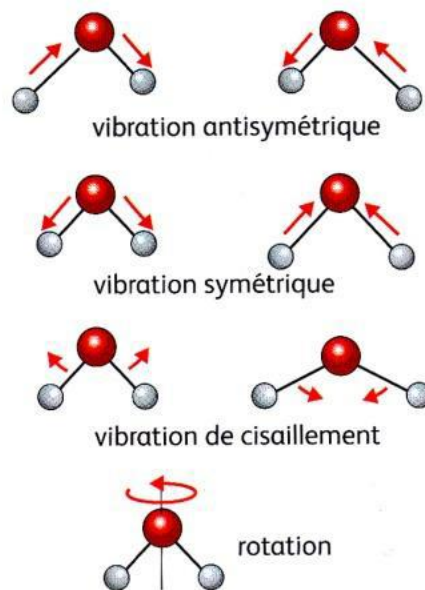
L'énergie propre d'une molécule peut en première approximation être décomposée en trois termes indépendants :

$$E = E_{el} + E_v + E_r$$

- E_{el} : énergie électronique (niveau énergétique lié aux orbitales occupées par les électrons).

- E_v : énergie vibrationnelle, associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre sans mouvement d'ensemble.

- E_r : énergie rotationnelle, associée aux mouvements de rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre d'inertie.



Toutes ces énergies sont quantifiées et la différence entre deux niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels ne sont pas du même ordre de grandeur :

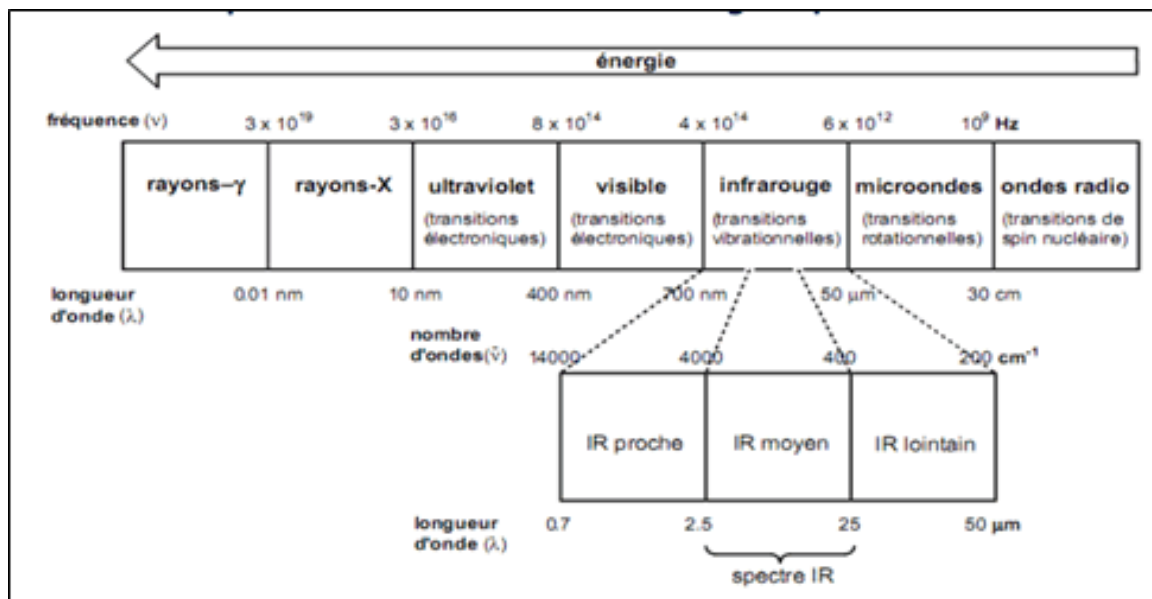
$$\Delta E_{el} \gg \Delta E_v \gg \Delta E_r.$$

Une onde électromagnétique de fréquence ν peut être absorbée par une molécule qui va ainsi passer d'un niveau énergétique E à un autre E' .

L'absorption n'est possible que si l'énergie de l'onde correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques :

$$E' - E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Les radiations absorbées n'appartiennent donc pas à la même région du **spectre électromagnétique** et elles renseignent différemment sur la structure de la molécule étudiée.



A chacune des méthodes spectroscopiques correspondent des domaines spectraux distincts.

Transitions électroniques des électrons de valence : ont lieu dans le domaine de l'**UV-visible** (spectroscopie UV-visible)

- **Transitions vibrationnelles** : ont lieu dans le domaine du proche et moyen **infrarouge** (spectroscopie IR)

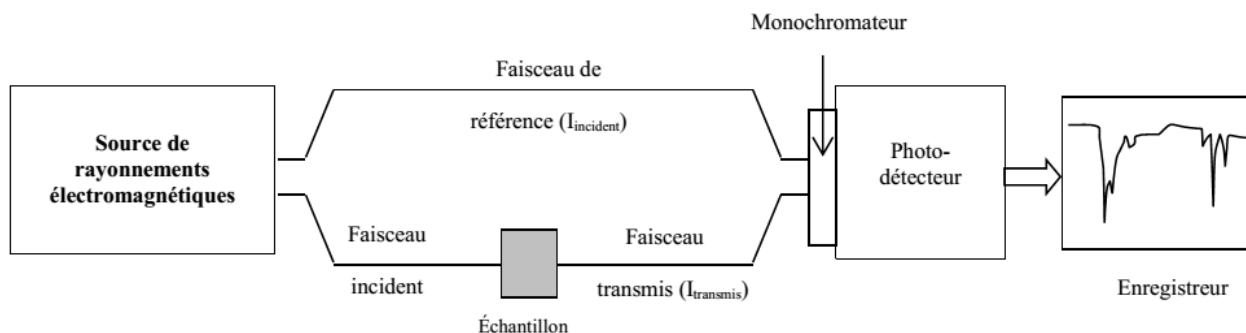
- **Transitions rotationnelles** : ont lieu dans le domaine de l'**infrarouge lointain et microonde**

1.2 Spectre :

Réaliser un spectre d'absorption consiste à :

- Soumettre le milieu à un rayonnement
- Puis comparer, pour chacune des fréquences utilisées, l'intensité du rayonnement à l'entrée ($I_{\text{incidente}}$) et à la sortie ($I_{\text{transmise}}$) de l'échantillon.

Pour quantifier cette absorption par un échantillon, on utilise un **spectromètre d'absorption**.



1.3 Grandeurs caractéristiques mesurées :

1.3.1 Transmittance :

$T = \frac{I_{transmise}}{I_{incidente}}$	Elle s'exprime en %.
---	----------------------

T = 0 % : la totalité du rayonnement est absorbé

T = 100 % : le rayonnement n'est pas du tout absorbé.

1.3.2 Absorbance :

$A = -\log(T) = \log\left(\frac{I_{incidente}}{I_{transmise}}\right)$	C'est une grandeur sans unité.
---	--------------------------------

A = 0 : le rayonnement n'est pas du tout absorbé

Rq : l'absorbance est la grandeur utilisée pour la spectroscopie UV-Visible

2 Spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-visible est rarement utilisée pour identifier une espèce chimique, mais plus souvent pour déterminer la concentration en quantité de matière en solution d'une espèce chimique colorée car l'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration en quantité de matière des espèces colorées en solution.

Voir le TP dosage par étalonnage spectrophotométrique et la fiche TP « Principe de la spectrophotométrie UV-visible ».

3 Spectroscopie infrarouge :

Cette spectroscopie permet d'identifier la présence de certaines liaisons covalentes au sein d'une molécule et par conséquent de groupes caractéristiques liés à des fonctions organiques.

3.1 Description d'un spectre IR :

Les molécules subissent des mouvements de vibration internes (d'élongation et de déformation).

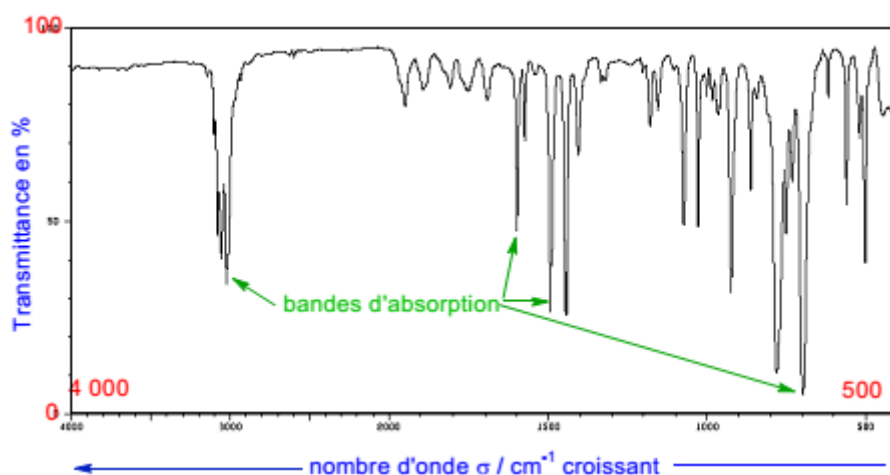
Quand une lumière IR traverse un échantillon, certaines liaisons absorbent de l'énergie pour changer de fréquence de vibration, faisant apparaître des bandes dans le spectre.

Les spectres IR présentent généralement :

en **ordonnée**, la transmittance T,

en **abscisse** (traditionnellement graduée de droite à gauche), le **nombre d'onde σ** en cm^{-1} :

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



Le spectre présente des **bandes** qui sont décrites au moyen de trois paramètres :

- *Position (son abscisse)* : indique le nombre d'onde de la vibration absorbée
- *Intensité (sa longueur)* : indique si le rayonnement est fortement ou faiblement absorbé
- *Largeur* : est-elle fine ? large ? –

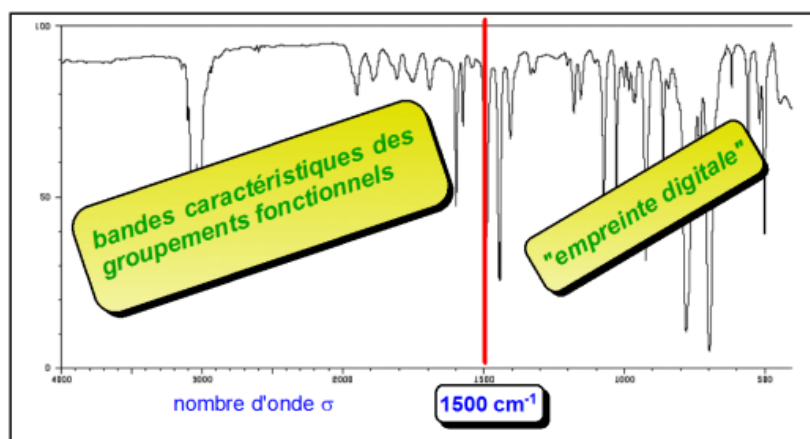
La présence d'une bande est le signe d'une absorption de rayonnement par la molécule, ce qui excite un de ses modes de vibration.

Chaque longueur d'onde absorbée engendre une vibration spécifique de la molécule (élongation/déformation).

En général, les fréquences d'excitation des vibrations d'élongation des liaisons sont indépendantes de l'environnement de la liaison.

Exemple : Une double liaison C=O (élongation) vibre toujours vers $1700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ que ce soit dans un aldéhyde, une cétone ou un ester.

En pratique, il existe 2 zones d'utilisations distinctes sur un spectre IR :



- **Zone au-dessus de 1500 cm^{-1} :**

Cette zone, sur la gauche du spectre, contient des bandes d'élongation caractéristiques de liaisons simples, doubles ou triples. C'est cette zone que l'on étudie lorsque l'on cherche à identifier les groupes fonctionnels d'une molécule.

- **Zone en-dessous de 1500 cm^{-1} :**

Cette zone, sur la droite du spectre, est surnommée « **empreinte digitale** » de la molécule. Elle contient des bandes beaucoup plus difficiles à analyser, mais elle permet, par comparaison avec le spectre d'un échantillon pur, d'identifier à coup sûr la molécule.

3.2 Méthode d'analyse d'un spectre IR

Il s'agit en général, grâce à une table de spectroscopie IR (voir p 28), de repérer la présence ou l'absence de groupes caractéristiques sur une molécule dont on connaît en général la formule brute.

Il ne faut pas chercher à tout analyser.

Regarder surtout la présence ou l'absence de bandes d'absorption correspondant aux vibrations des fonctions caractéristiques :

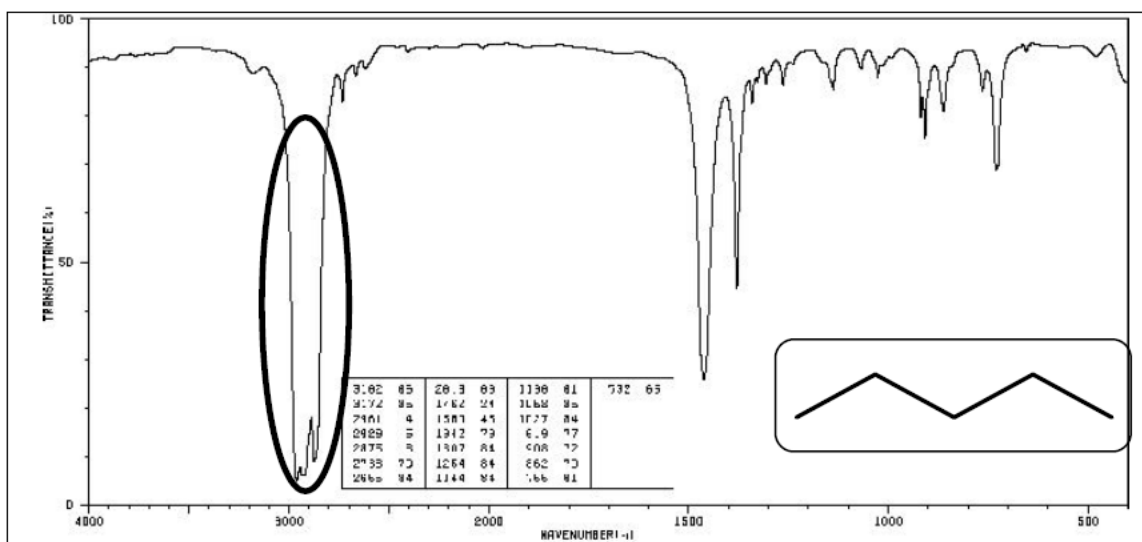
- Bande large à 3000 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison O-H
- Bande intense à 1700 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison C=O
- Bande intense à 1650 cm^{-1} : bande de vibration d'élongation de la liaison C=C

(Si on connaît la structure de la molécule, on peut essayer de repérer d'autres bandes d'absorption correspondant aux vibrations des fonctions caractéristiques)

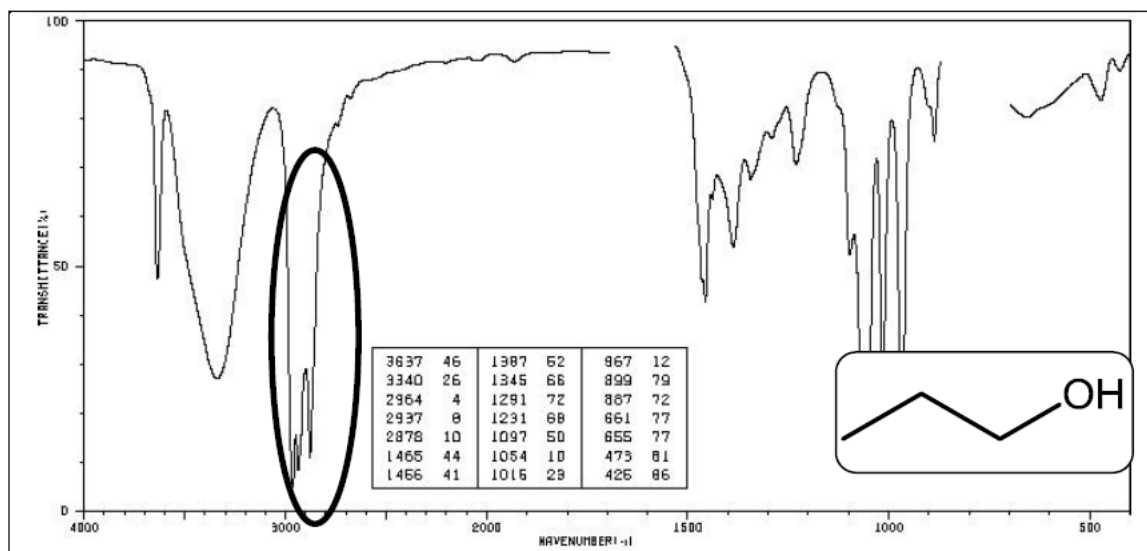
3.3 Exemples d'application (présentation des bandes d'absorption classiques)

3.3.1 Les bandes d'absorption liées à la chaîne carbonée

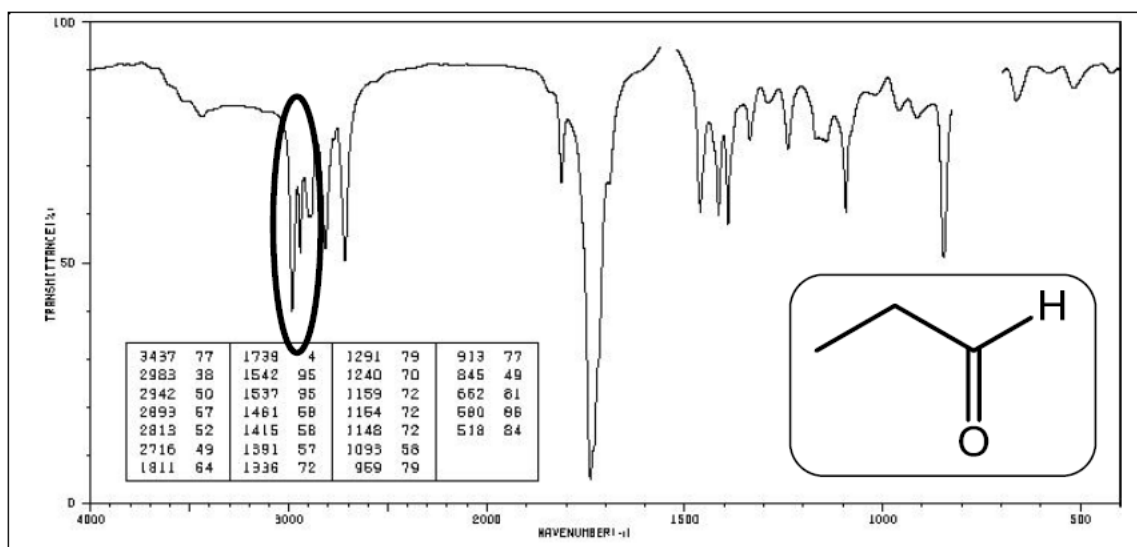
On peut présenter des molécules qui diffèrent de par leur fonction chimique mais qui possède la même chaîne carbonée, ici l'enchaînement $\text{CH}_3\text{—CH}_2$.



Spectre IR du pentane



Spectre IR du propanol

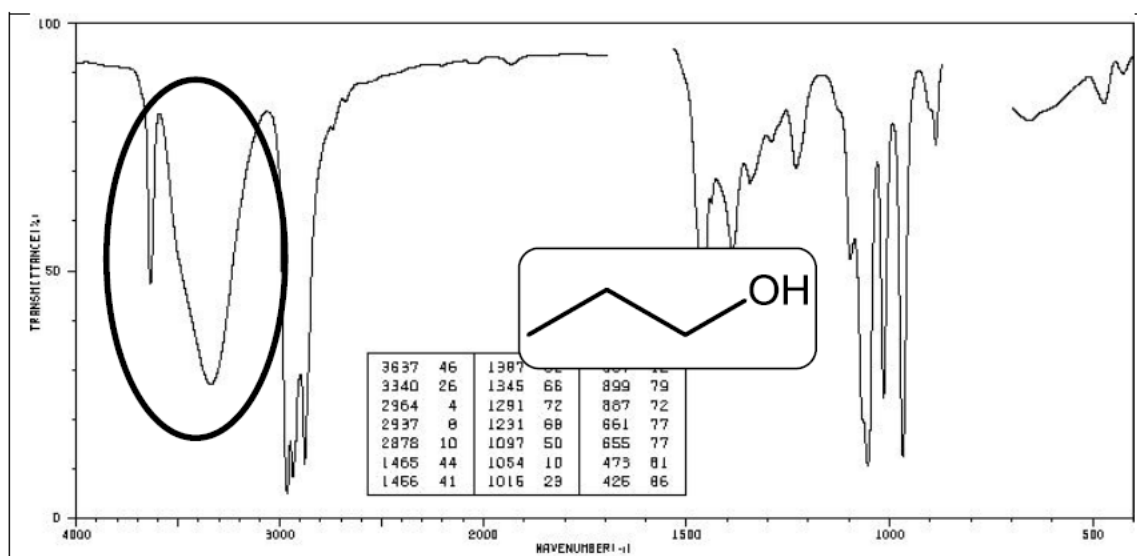


Spectre IR du propanal

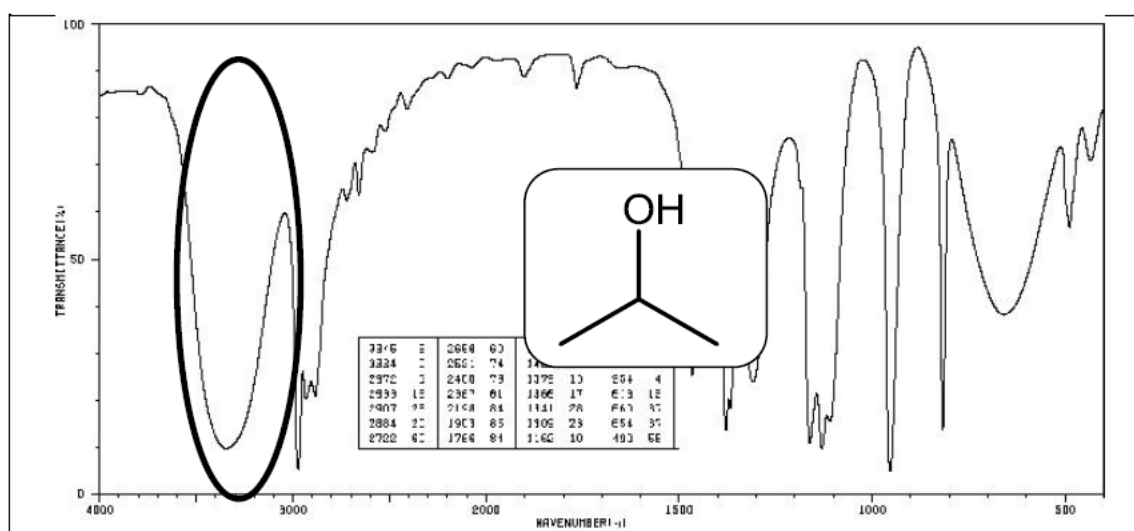
Point commun à tous les spectres : bandes d'absorption multiples entre 2500 et 3000 cm⁻¹. Seules les vibrations d'élongation de la liaison C—H restent bien identifiables d'un spectre à l'autre.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C – H alcane	élongation	2800 - 3000	moyenne, multiple

3.3.2 Groupement caractéristique hydroxy : classe fonctionnel des alcools



Spectre IR du propanol



Spectre IR du propan-2-ol

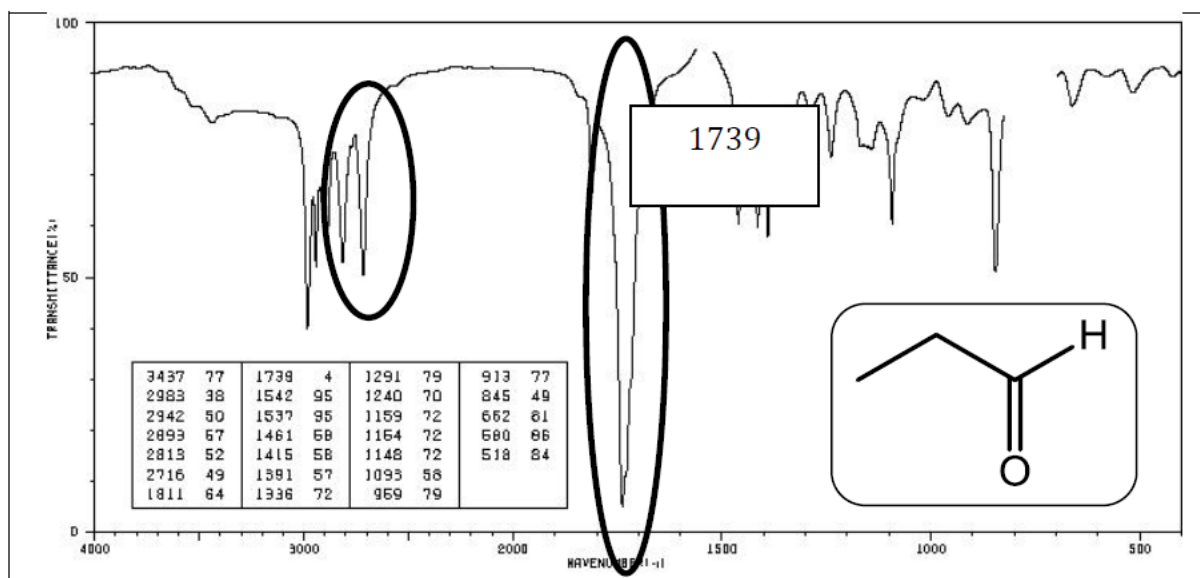
Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O – H (alcool libre)	élongation	3450 – 3670	Moyenne et fine
O – H (alcool en liaison H intermoléculaire)	élongation	3150 – 3550	Intense et large
C – O	élongation	1000 – 1450	Intense

Remarque :

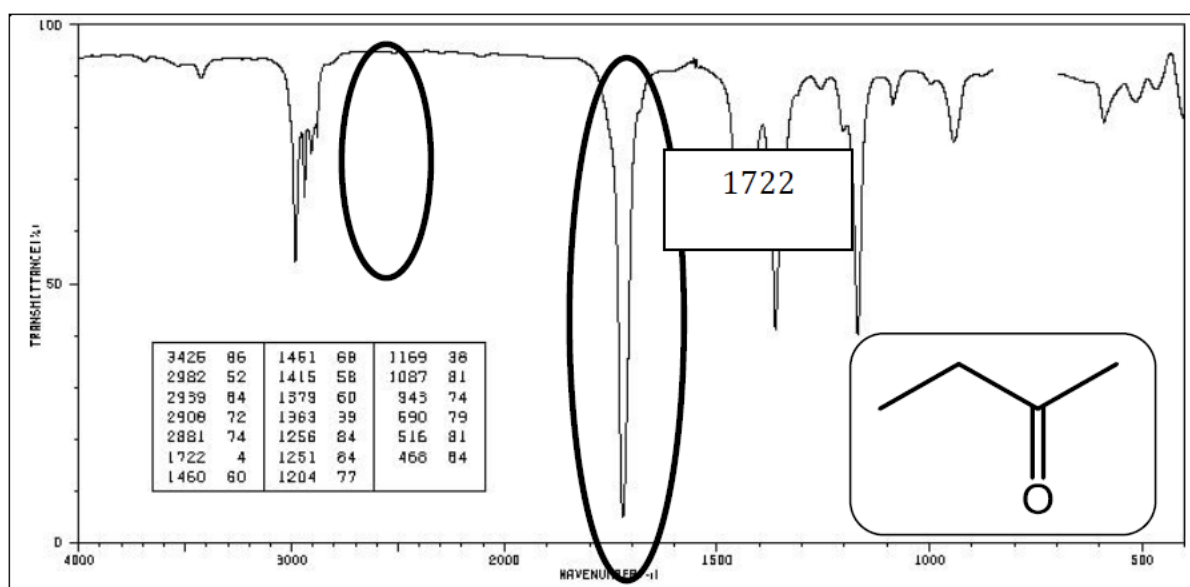
Sur le spectre du propan-1-ol on voit apparaître une bande fine au-delà de qui correspond à ce que l'on appelle « alcool libre » dans les tables. En effet en l'absence de liaison hydrogène la liaison absorbe à une fréquence relativement précise, d'où une bande fine. En revanche, en présence de liaisons hydrogène la liaison est plus ou moins affaiblie, ce qui a pour conséquence de diminuer le nombre d'onde du rayonnement absorbé. On observe alors une bande large car le groupement OH de chaque molécule dans l'échantillon à analyser sera plus ou moins lié par liaison hydrogène. On peut voir apparaître à la fois la bande de l'alcool libre et celle de l'alcool liée sur un même spectre, si l'alcool considéré est très dilué dans l'échantillon à analyser.

3.3.3 Liaison C=O (aldéhyde, cétone, acide carboxylique, dérivés d'acide)

Présentons les spectres d'un aldéhyde et d'une cétone.



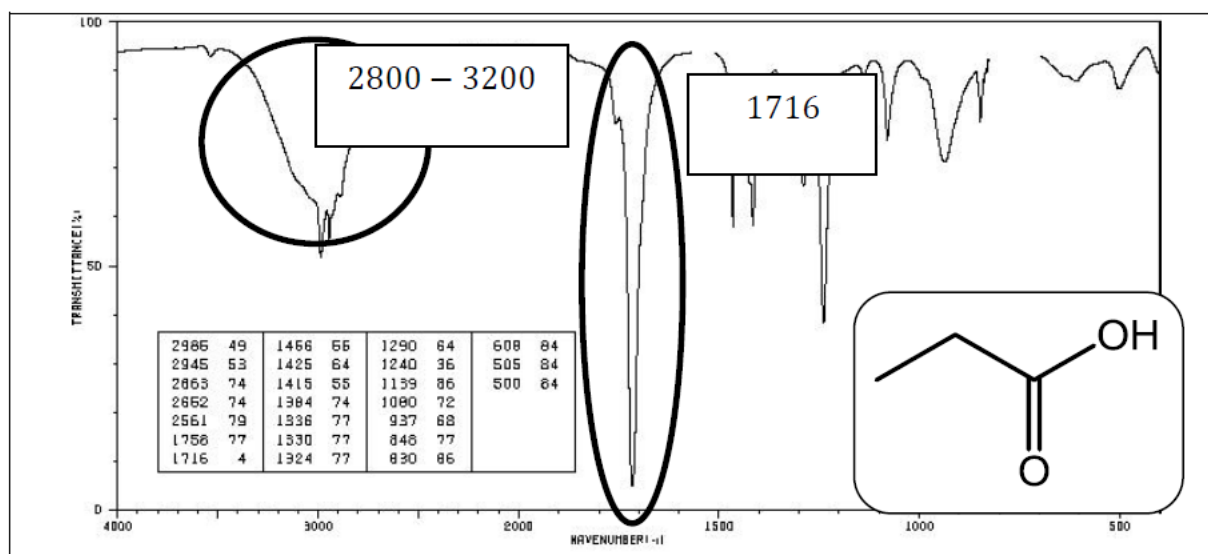
Spectre IR du propanal



Spectre IR de la butanone

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C – H (aldéhyde)	élongation	2700 – 2900	Moyenne, souvent deux bandes
C = O (carbonyles)	élongation	1700 – 1740	Intense, abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison

Cas d'un acide carboxylique :

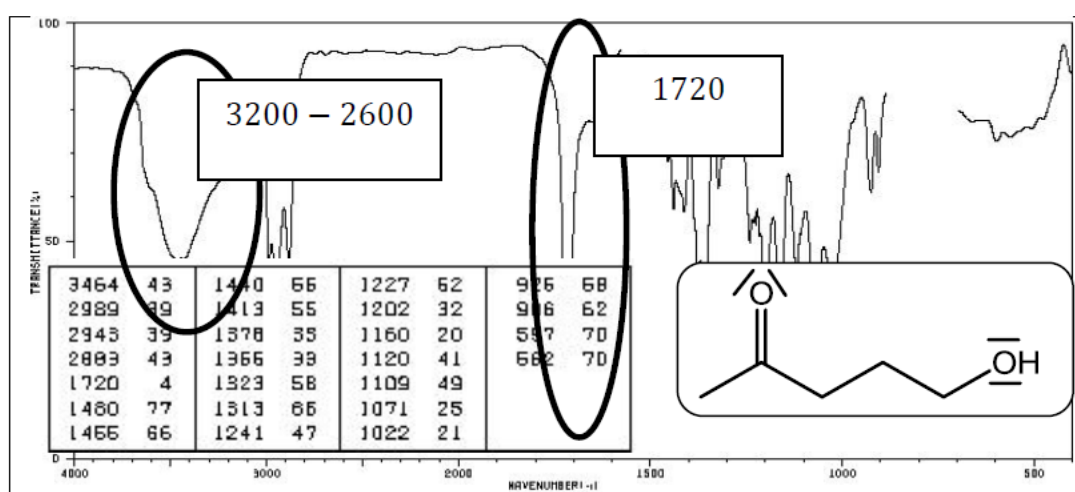


Spectre IR de l'acide propanoïque

La vibration d'élongation de la liaison OH dans le cadre d'un acide carboxylique n'apparaît pas exactement dans la même gamme de nombre d'onde que celle de la liaison OH d'un alcool. Il en est de même pour la double liaison entre le groupement carbonyle et le groupement carboxyle.

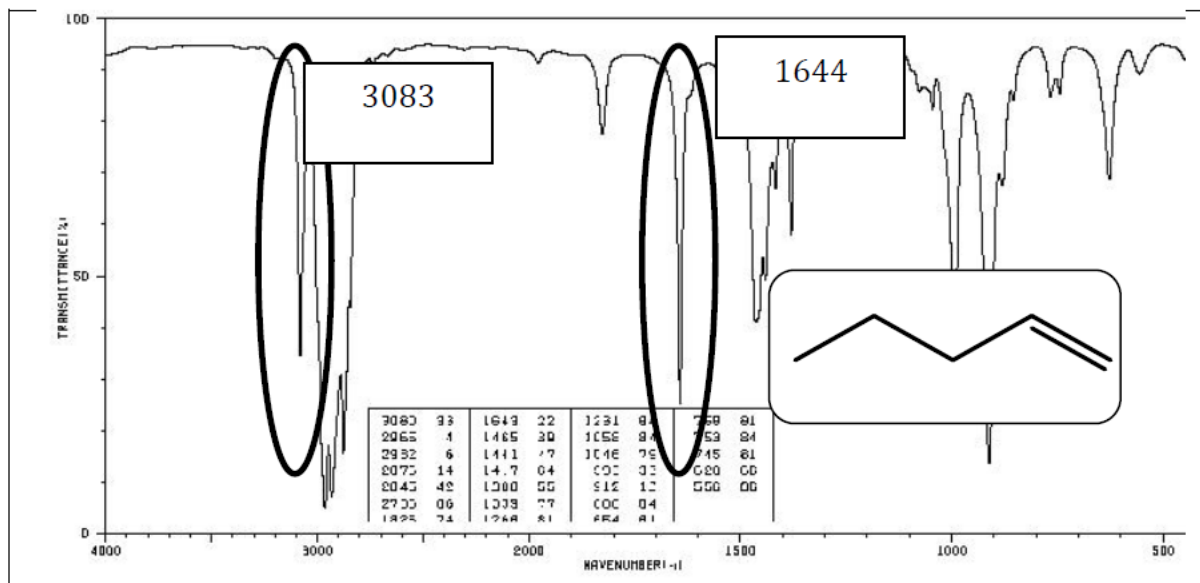
Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O – H (acide carboxylique)	élongation	2500 – 3000	Intense et large
C = O (acide carboxylique)	élongation	1680 – 1720	Intense

Il est ainsi possible de distinguer un acide carboxylique, d'une molécule qui contient une fonction alcool et une fonction aldéhyde ou cétone (exemple : ci-dessous de la 5-hydroxypentan-2-one).



Spectre IR de la 5-hydroxypentan-2-one

3.3.4 La double liaison C=C :



Spectre IR du pentène

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
C – H (alcène)	élongation	3000 – 3100	moyenne
C = C (alcène)	élongation	1625 – 1685 Variable si conjugaison	Faible à moyenne

4 RMN du proton (Résonance Magnétique Nucléaire) :

La RMN du proton est basée sur l'absorption d'énergie par les noyaux d'atomes d'hydrogène de molécules placées dans un champ magnétique intense.

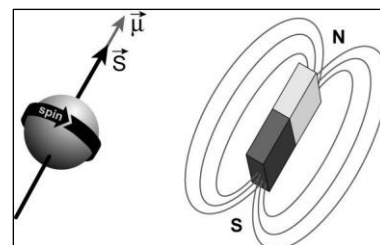
Elle permet d'identifier la structure de la chaîne carbonée d'une molécule organique.

4.1 Principe de fonctionnement

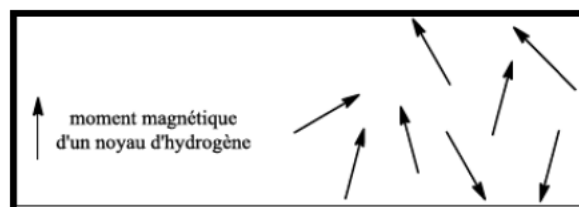
Propriétés magnétiques du noyau de l'atome d'hydrogène

Un atome d'hydrogène ne comporte qu'une seule particule dans son noyau : le proton. Ce noyau se comporte comme un petit aimant : il possède des propriétés magnétiques dues à une grandeur typiquement quantique appelée le spin S . (On peut se représenter le noyau comme une toupie en rotation).

Un aimant possède un moment magnétique que l'on peut symboliser par un vecteur : $\vec{\mu}$.



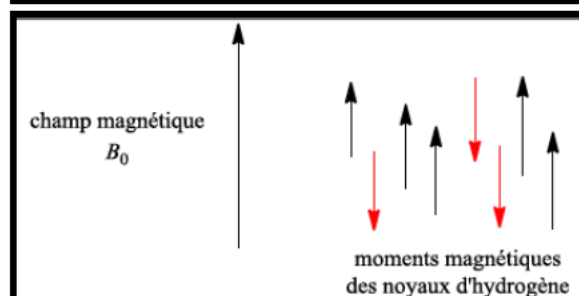
En l'absence de champ magnétique les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire.



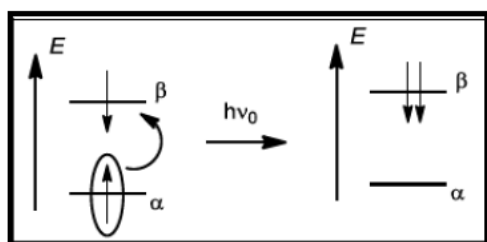
Soumis à un champ magnétique les moments magnétiques des noyaux s'orientent. Deux orientations sont possibles :

- même sens que le champ magnétique
- sens opposé au champ magnétique

Chaque orientation possède sa propre énergie.



Transition de spin



Une onde électromagnétique de fréquence ν permet d'effectuer une transition de spin : retournement de moment magnétique. L'onde absorbée doit posséder une énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux α et β .

Cette fréquence de résonance dépend du champ magnétique appliqué.

Blindage ou effet d'écran

Le proton d'un atome d'hydrogène possède des électrons dans son environnement proche : ceux de la liaison dans laquelle il est impliqué, mais aussi ceux des atomes voisins.

Ces électrons ont pour effet, par leur mouvement, de diminuer l'effet du champ magnétique ressenti par le proton : c'est l'effet d'écran ou blindage.

- Si la densité électronique autour de l'atome d'H est forte, la fréquence de résonance diminue : on dit qu'il y a **blindage**.

- Si la densité électronique est faible, la fréquence de résonance augmente : on dit qu'il y a **déblindage**.

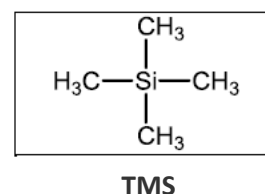
Déplacement chimique δ

Les spectres ne sont pas gradués en fonction de la fréquence de résonance car la fréquence de résonance de chaque proton dépend du champ magnétique appliqué qui dépend de l'appareil utilisé.

Pour avoir des spectres universels, il faut une grandeur qui ne dépend pas du champ magnétique. Cette grandeur est le déplacement chimique : δ .

L'utilisation de cette grandeur physique nécessite l'intervention d'une molécule de référence au blindage très fort, donc à la fréquence de résonance très faible et au déplacement chimique nul ($\delta = 0$) : le Tétraméthylsilane (TMS) de formule $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

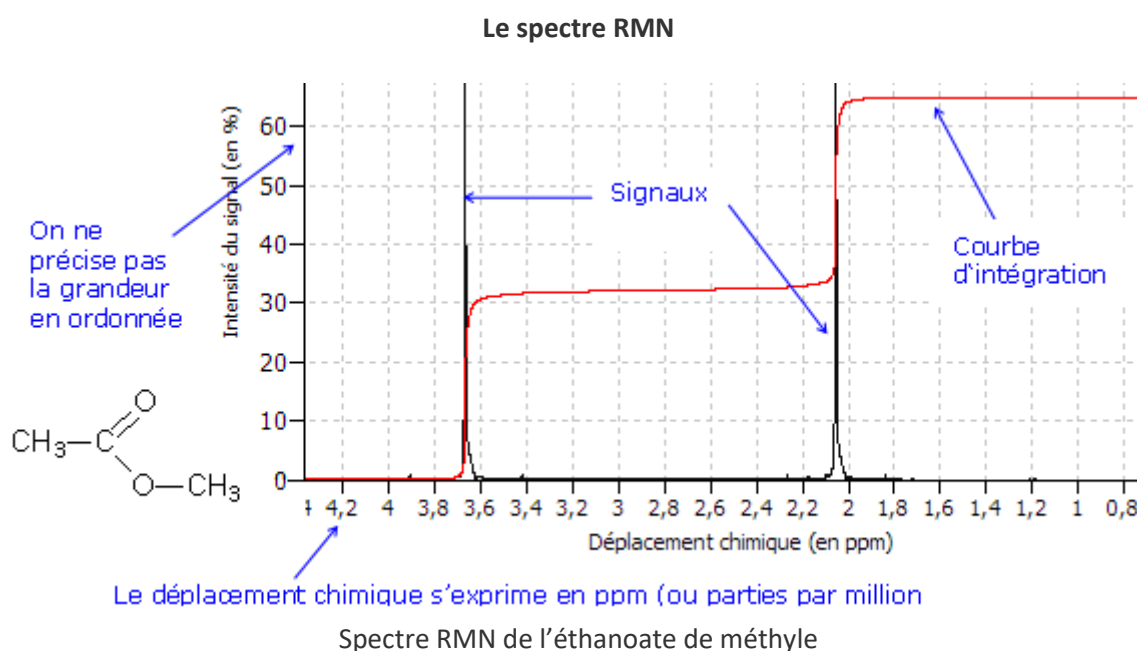
Le zéro du spectre est donc indiqué par le pic des protons du TMS.



Le déplacement chimique δ_i d'un proton H_i est défini par : $\delta_i = 10^6 \times \frac{\nu_i - \nu_{TMS}}{\nu_0}$.

Où ν_i est la fréquence de résonance du proton considéré dans la molécule (en Hz) et ν_{TMS} la fréquence de résonance du proton dans la molécule de référence TMS et ν_0 est la fréquence de résonance du proton isolé (en Hz).

Le déplacement chimique est la grandeur en abscisse du spectre RMN. Il s'exprime usuellement en partie par million notée ppm.

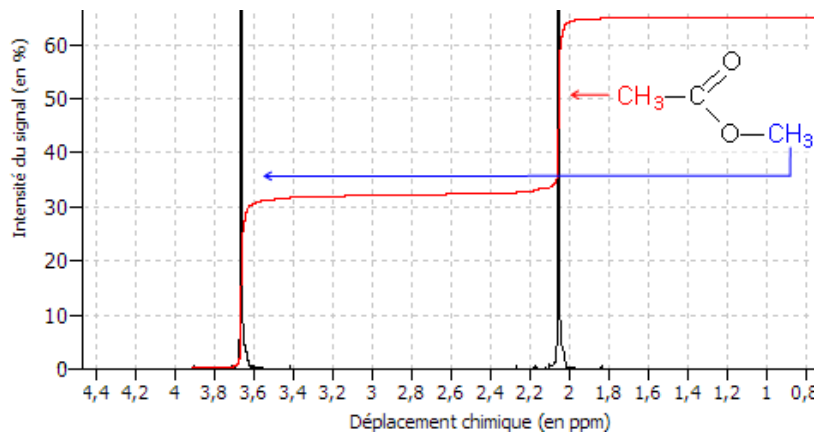


Lien entre déplacement chimique δ (abscisse) et structure de la molécule

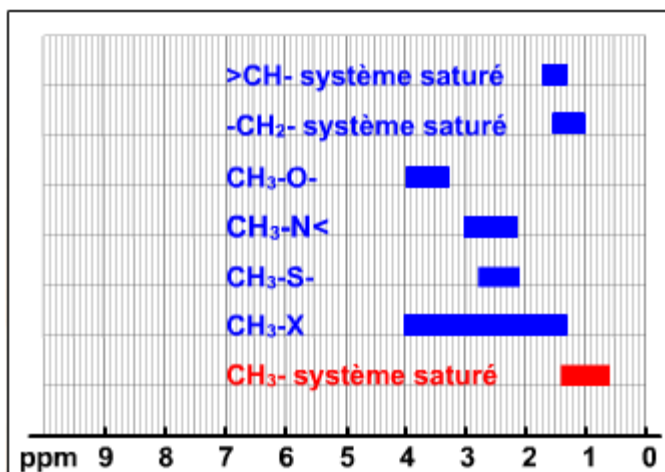
Plus un noyau est proche d'atomes électro-négatifs, plus il est déblindé, plus sa fréquence de résonance est forte et plus son déplacement chimique est grand.

Exemple: Sur le spectre de RMN du proton de l'éthanoate de méthyle.

On observe un signal à 2,06 ppm qui correspond aux protons du premier groupe CH_3 et un second signal à 3,66 ppm qui correspond aux protons du second groupe CH_3 . Ceux-ci ont donc un déplacement chimique supérieur à cause de la proximité de l'atome d'oxygène du groupe ester plus électronégatif que les atomes de carbone et d'hydrogène.



Capacité 1 : Déplacement chimique en RMN



Méthyles CH₃ :

Dans les systèmes saturés, les CH_3 résonnent sur une plage étroite de 0,6 à 1,4 ppm

Il n'en est pas de même quand ils portent un substituant ou si le carbone en position α ou β porte un substituant autre que C.

N	O	F
3,04	3,44	3,98
P	S	Cl
2,19	2,58	3,16
As	Se	Br
2,18	2,55	2,96
Sb	Te	I
2,05	2,1	2,66

Voici les valeurs de l'électronégativité de certains éléments selon l'échelle de Pauling, justifier le déblindage de certains hydrogènes :

4.3 Protons équivalents

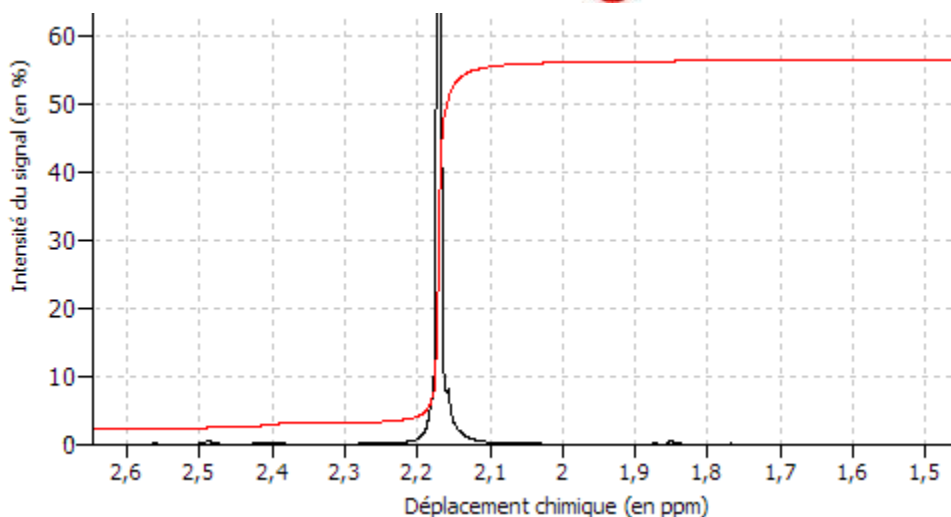
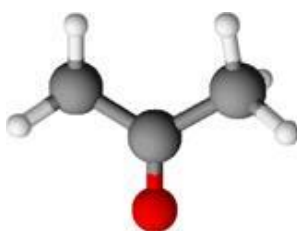
Dans une molécule, les noyaux des atomes d'hydrogène sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique.

Des protons équivalents sont représentés par un même signal sur le spectre. Par conséquent le nombre de signaux dans un spectre de RMN est égal au nombre de groupes de protons équivalents dans la molécule étudiée.

Règle: En première approximation, on pourra considérer que des atomes d'hydrogène sont équivalents si :

- Ils sont liés à un même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples.
- Ils sont liés à des atomes différents mais il existe entre eux une relation de symétrie simple.

Exemple: Quel est le nombre de signaux que devrait comporter le spectre de RMN du proton de la propanone ?



Spectre RMN de la propanone

Capacité 2 : Identification des protons équivalents

a) $\text{CH}_3\text{-CH}_3$;

d) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

b) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$;

c) $(\text{CH}_3)_2\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$

e) $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH}_2$

4.4 Intégration du signal

L'aire sous la courbe d'un signal de RMN est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal.

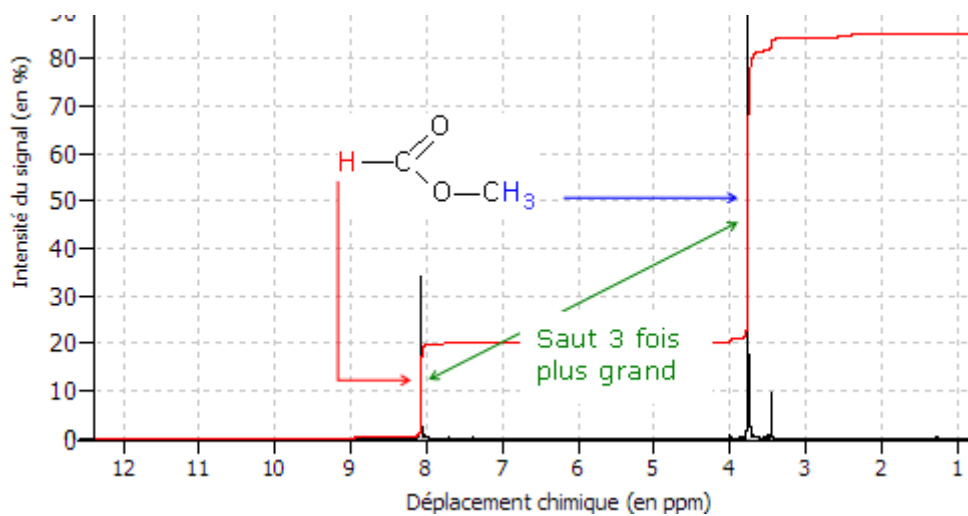
La courbe d'intégration du spectre est constituée de paliers.

La hauteur de chaque saut vertical de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.

On peut ensuite retrouver le nombre de protons associés à chaque signal en analysant la structure de la molécule.

Exemple: Le spectre du méthanoate de méthyle présente deux signaux.

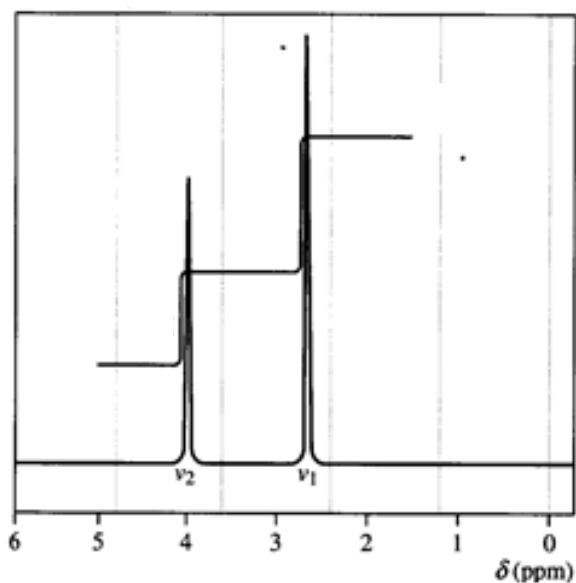
Le saut de la courbe d'intégration correspondant au signal à 3,8ppm est trois fois plus grand que le saut correspondant au signal à 8,1ppm. Dans la molécule étudiée, il y a donc trois fois plus de protons en résonance à 3,8ppm qu'à 8,1ppm.



Spectre RMN du méthanoate d'éthyle

Capacité 3 : exploitation de la courbe d'intégration

Attribuer les différents signaux du spectre RMN aux différents protons de la molécule de chlorométhoxyméthane en exploitant la courbe d'intégration du spectre RMN ci-dessous :

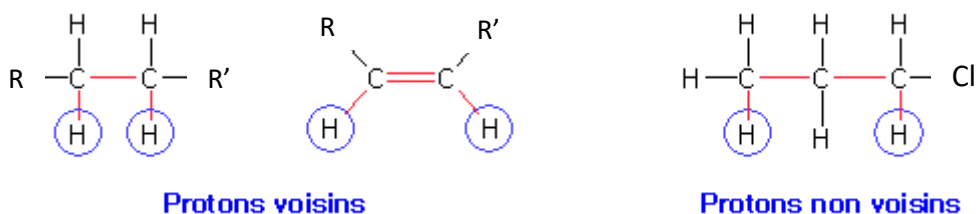


Le déplacement chimique des différents protons est-il cohérent avec le déblindage dû à leur environnement chimique ?

4.5 Multiplicité des signaux

Le signal de résonance peut comporter plusieurs pics : il est alors appelé **multiplet**. Cette démultiplication des signaux est due aux interactions ou **couplages** entre des protons non équivalents portés par des C voisins.

Définition: Deux protons sont dits **vicinaux** s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples. Leur couplage est caractérisé par une **constante de couplage** 3J (variant de 0 à 20 Hz)



4.5.1 Couplage simple du type A_mX_p : Règle des $(n + 1)$ -uplets :

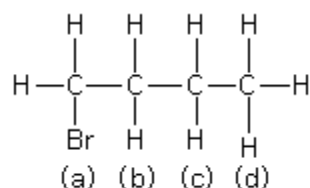
Un groupe de protons équivalents (a) ayant pour voisins n protons (b) non équivalents à (a) présente un signal de résonance sous forme d'un multiplet de $(n+1)$ pics.

L'application du triangle de Pascal permet de rapidement déterminer l'allure adoptée par chaque type de massif et permet de déterminer sa nature avec davantage de certitude.

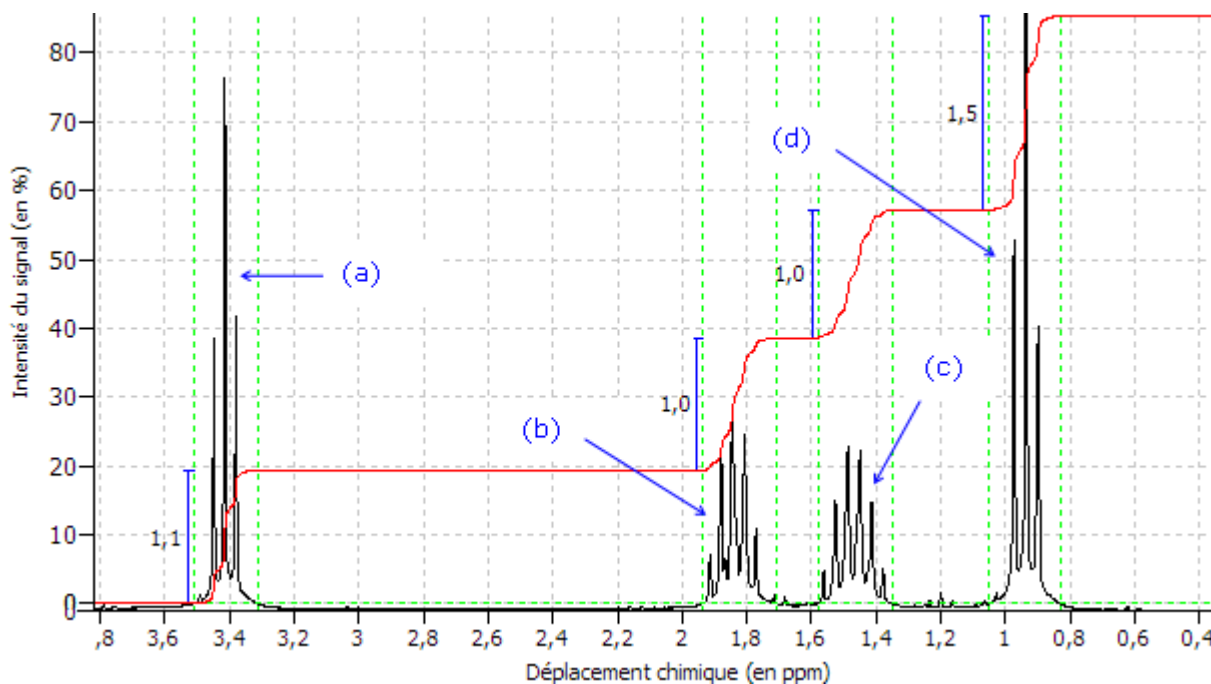
Nombre de voisins chimiquement équivalents	Nature du massif	Intensités relatives des pics entre eux					
0	Singulet (s)	1					
1	Doublet (d)	1	1				
2	Triplet (t)	1	2	1			
3	Quadruplet (q)	1	3	3	1		
4	Quintuplet (qt)	1	4	6	4	1	
5	Sextuplet (st)	1	5	10	10	5	1

Et ainsi de suite...

Exemple: molécule de bromobutane



Protons équivalents	Déplacement chimique (δ) en ppm	Intégration (nb de H éq)	Protons voisins	Multiplicité (Nb de pics du signal)
Protons du groupe (a)	3,4	2	2	3 (triplet)
Protons du groupe (b)	1,9	2	4	5 (quintuplet)
Protons du groupe (c)	1,5	2	5	6 (sextuplet)
Protons du groupe (d)	0,9	3	2	3 (triplet)

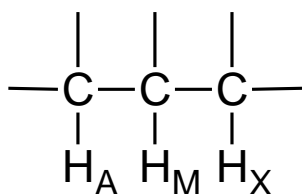


4.5.2 Couplages multiples du type $A_mM_pX_q$:

Lorsque les protons voisins ne sont pas équivalents entre eux, la règle précédente n'est pas toujours vérifiée : l'analyse s'effectue au cas par cas.

Pour comprendre le principe il faut analyser plus précisément la notion de couplage entre deux atomes d'hydrogène. Le couplage est caractérisé par une constante de couplage notée J qui permet de déterminer l'écart de déplacement chimique entre les deux pics créés par le couplage.

Exemple :



Le proton H_M est couplé avec deux protons non équivalents H_A et H_X . Le proton H_X entraîne un dédoublement du pic (constante J_1) et le proton H_A également (constante $J_2 < J_1$). La réalité est donc que la figure concernant le proton H_M correspond à un doublet dédoublé.

Si J_1 et J_2 sont identiques ou très proches ($J_1 \approx J_2 \approx J$), ce qui est très fréquemment le cas, la figure apparaît similaire à un triplet (comme si le proton H_M était couplé avec 2 protons équivalents) :

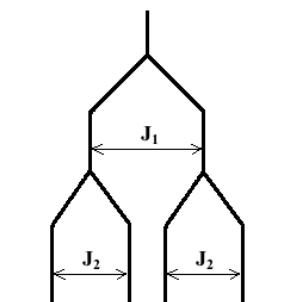


Figure obtenue si $J_1 \neq J_2$

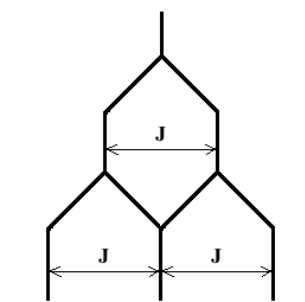


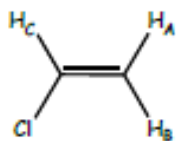
Figure obtenue si $J_1 \approx J_2 \approx J$

+ Exemple du chlorure de vinyle :

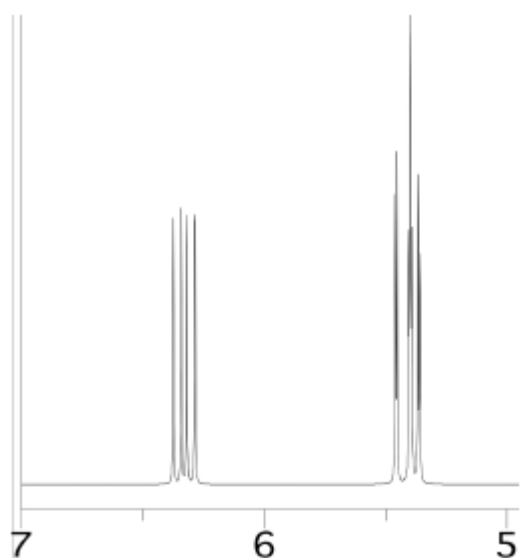
$${}^3J_{BC} = 17 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{AC} = 10 \text{ Hz}$$

$${}^2J_{AB} = 2 \text{ Hz}$$



Justifier que le signal à 6,4 ppm correspond au proton H_c grâce à un schéma de couplage.

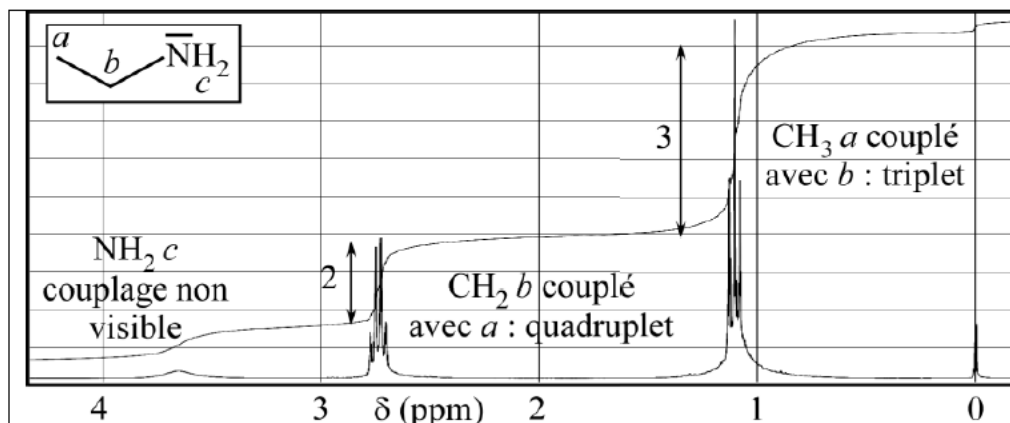


Les 2 autres signaux (H_A et H_B) se recouvrent ce qui explique le multiplet à 5,4 ppm.

4.5.3 Cas particuliers des protons liés à un hétéroatome :

Les couplages avec les protons portés par un hétéroatome (atome autre que C : un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre) ne sont pas toujours visibles, comme c'est le cas dans la molécule d'éthanamine dont le spectre RMN est présenté ci-dessous.

De plus ces protons peuvent faire apparaître des signaux larges.



4.6 Analyse du spectre RMN du proton

Méthode d'analyse d'un spectre de RMN

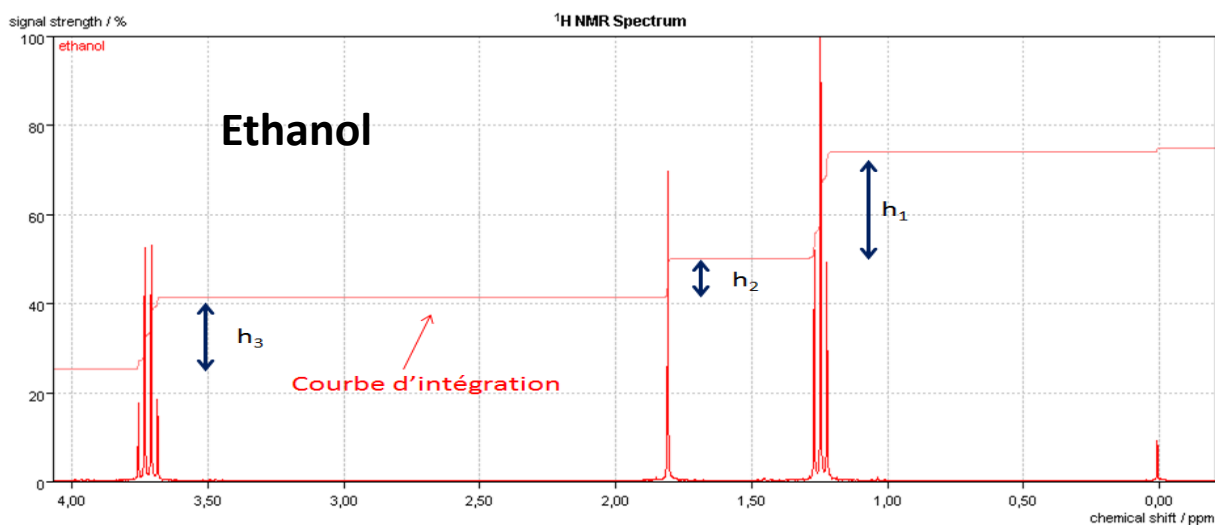
- Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.
- Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associée à chaque signal.
- Analyser la multiplicité d'un signal pour dénombrer les protons équivalents voisins des protons responsables d'un signal.
- Utiliser une table de valeurs de déplacement chimique (p 27) pour vérifier la formule de la molécule obtenue à l'issue des étapes précédentes ou pour identifier la formule de la molécule s'il reste des ambiguïtés

Remplir le tableau suivant :

Protons	δ (ppm)	Intégration	Multiplet	H voisins	Hypothèse/attribution

Capacité 4 : analyse d'un spectre RMN

Interpréter le spectre RMN et attribuer les signaux à chacun des groupes de protons de l'éthanol



5 Identification d'une molécule par analyse spectrale :

1^{ERE} ETAPE : CALCULER LE NOMBRE D'INSATURATIONS D'APRES LA FORMULE BRUTE.

◆ Une insaturation correspond à une liaison double ou un cycle.

Une liaison triple représente 2 insaturations.

Un cycle benzénique correspond donc à 4 insaturations (3 C=C et 1 cycle).

◆ Rappel : Pour déterminer le nombre d'insaturations, on utilise la formule suivante :

$$NI = \frac{2 \cdot n^{IV} + 2 + n^{III} - n^I}{2}$$

Quelques exemples :

- la présence d'un O et l'absence d'insaturation orientent vers la présence d'une fonction alcool/phénol ou éther-oxyde. Un simple coup d'œil à la zone 3300-3500 cm^{-1} du spectre IR permettra de trancher.

- la présence d'un O et la présence d'une insaturation peuvent laisser penser à la présence d'une fonction aldéhyde ou cétone. Si le spectre IR confirme cette hypothèse par la présence d'une bande d'absorption dans la zone 1700-1750 cm^{-1} , le spectre RMN permettra de trancher entre ces deux fonctions (si aldéhyde, présence d'un signal aux alentours de 10 ppm).

- la présence de 4 insaturations dans un composé comportant plus de 6 carbones peut faire penser à la présence d'un cycle benzénique. Un coup d'œil rapide à la zone 7 - 8 ppm du spectre RMN peut permettre de confirmer cette hypothèse.

2^{EME} ETAPE : ANALYSER LE SPECTRE IR POUR FAIRE APPARAÎTRE D'ÉVENTUELLES LIAISONS CARACTÉRISTIQUES

Il faut se contenter d'analyser la zone correspondant à des nombres d'onde supérieurs à 1500 cm^{-1} . L'empreinte digitale ($\sigma < 1500 \text{ cm}^{-1}$) est généralement impossible à interpréter.

Le spectre IR n'aura d'intérêt réel qu'en présence d'hétéroatomes (oxygène notamment) et il faut alors rechercher :

- l'éventuelle présence d'une liaison O-H (vers 3200-3600 cm^{-1} , bande large la plupart du temps, fine si la fonction n'est pas impliquée dans des liaisons hydrogènes intra ou intermoléculaires)

- l'éventuelle présence d'une liaison C=O (vers 1700-1750 cm^{-1} , bande fine et intense)

- l'éventuelle présence d'une fonction -COOH (bande fine et intense vers 1700-1750 cm^{-1} + bande moyenne/forte et large vers 2500-3200 cm^{-1})

- l'éventuelle présence d'une C=C non aromatique (vers 1600-1700 cm^{-1} , bande fine d'intensité moyenne)

3^{EME} ETAPE : ANALYSER LE SPECTRE RMN POUR EN DEDUIRE LA FORMULE SEMI-DEVELOPPEE DU COMPOSE

Le spectre RMN va permettre de déterminer les enchainements des atomes dans la molécule. Mais il faut commencer par déterminer des morceaux de la molécule avant d'envisager l'assemblage final.

♦ La première chose à faire est de décrire le spectre à l'aide d'un tableau récapitulatif (cf p21), l'attribution ne pouvant être réalisée qu'à la fin, permettant la validation de la molécule proposée.

♦ Ensuite, on s'intéresse dans un premier temps à l'intégration et à la multiplicité des signaux de la zone aliphatique, sans se soucier des déplacements chimiques.

Ainsi, par exemple, un triplet intégrant pour 3H doit correspondre à un CH_3 lié à un CH_2 .

Il convient alors de chercher un deuxième massif d'intégration 2H et de multiplicité supérieure ou égale à 4.

♦ D'autres protons peuvent apparaître. Leur présence vient généralement confirmer des hypothèses formulées d'après la formule brute et/ou des observations effectuées sur le spectre IR.

♦ C'est au moment d'assembler les différents morceaux de molécules identifiés qu'il faudra parfois faire appel aux déplacements chimiques qui n'ont pas encore été exploités.

Les hydrogènes portés par un carbone voisin d'un oxygène seront par exemple reconnaissable à leur déplacement chimique plus élevé que celui attendu (effet déblindant de l'hétéroatome).

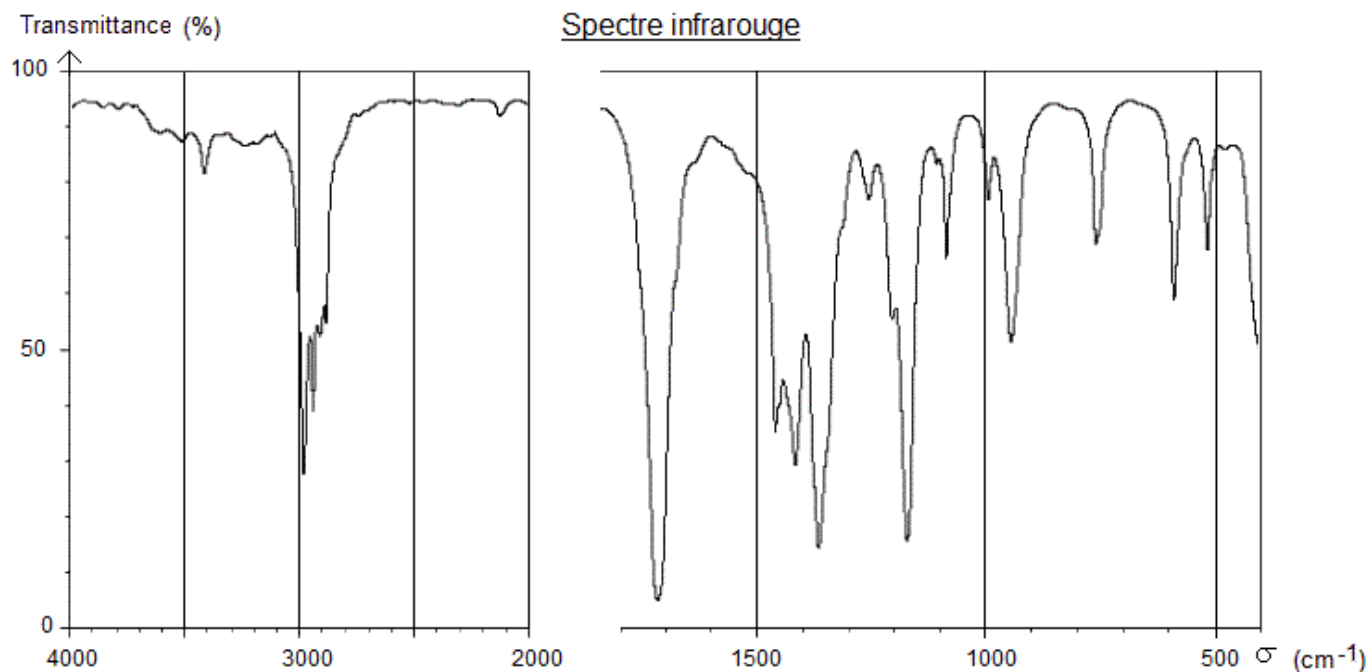
4^{EME} ETAPE : VERIFICATION

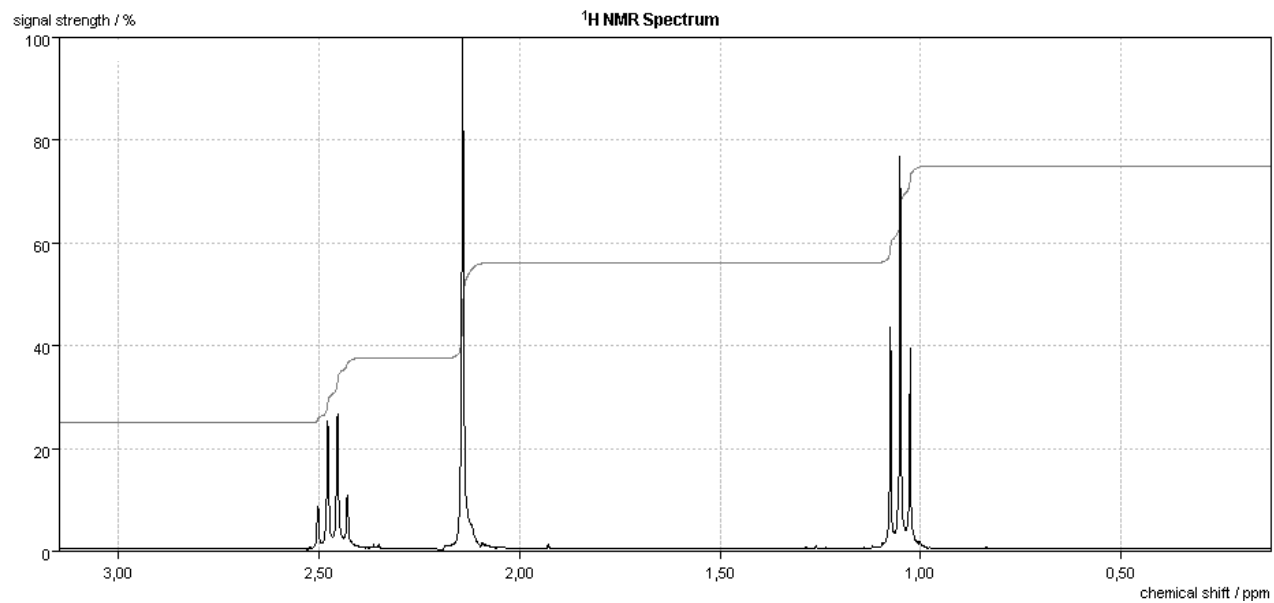
A la fin, c'est la vérification de la correspondance entre le spectre théorique de la structure envisagée et le spectre RMN fourni qui permettra de valider ou pas la proposition.

Si la concordance n'est pas parfaite, il faut envisager une autre structure.

Capacité 5 : détermination d'une formule semi-développée par analyse spectroscopique

Déterminer la formule semi-développée de la molécule de formule brute C_4H_8O dont les spectres IR et RMN sont fournis ci-dessous :

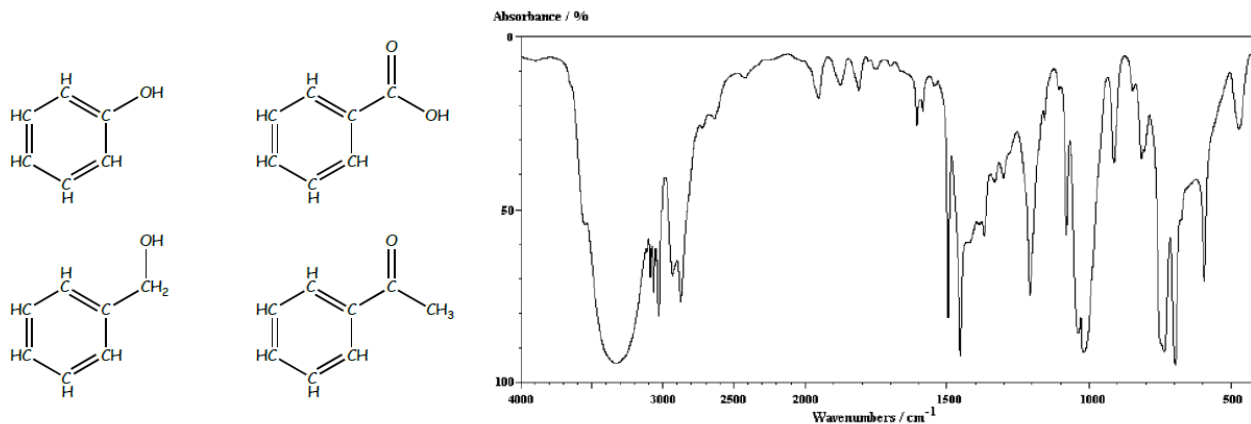




6 Travaux dirigés

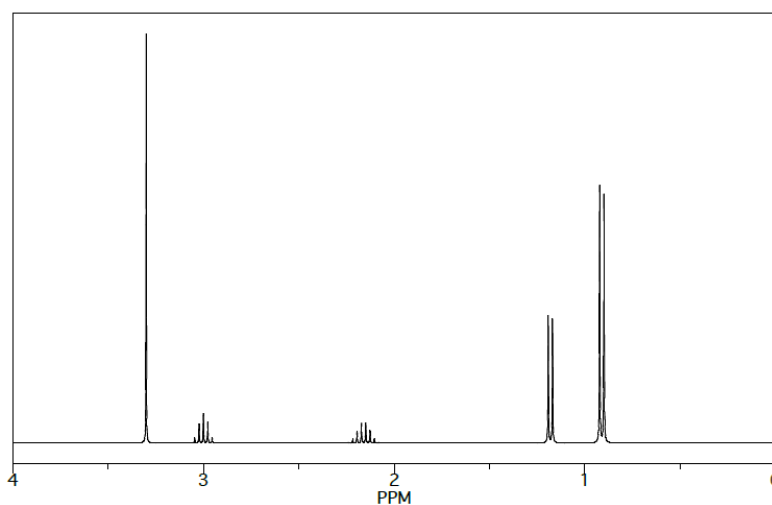
1. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

On donne le spectre IR d'une des quatre molécules suivantes. Laquelle correspond-elle à ce spectre ?



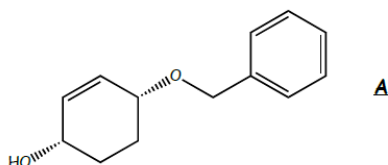
2. ANALYSE D'UN SPECTRE DE RMN ¹H

Le spectre de RMN ¹H du 2-méthoxy-3-méthylbutane est donné ci-après. Interpréter soigneusement ce spectre.



3. ANALYSE D'UN SPECTRE DE RMN ¹H

Le composé **A** est soumis à l'action de trioxyde de chrome dans le dichlorométhane (oxydant) : la fonction alcool est transformée en fonction cétone, et on obtient le composé **B** répondant à la formule brute C₁₃H₁₄O₂.



1/ Donner la structure de **B**.

2/ Sur le spectre IR de **B**, on peut repérer une bande d'absorption à 1675 cm⁻¹. Quelle en est l'origine ? Commenter la valeur du nombre d'onde.

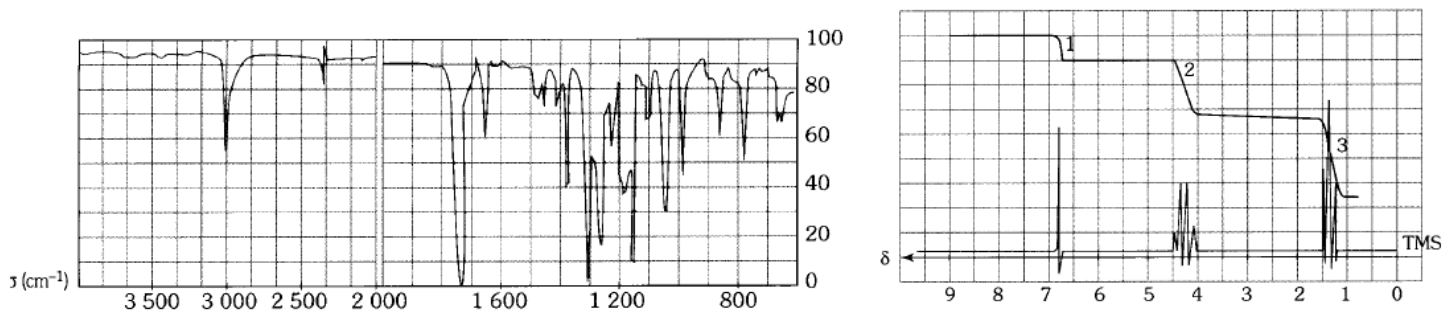
3/ Le spectre de RMN ^1H du composé **B** fait apparaître, entre autres, les signaux suivants :

- multiplet (2H) à $\delta = 1,65$ ppm (signal a) ;
- triplet (2H) à $\delta = 2,94$ ppm (signal b) ;
- multiplet (1H) à $\delta = 3,52$ ppm (signal c)
- singulet (2H) à $\delta = 4,63$ ppm (signal d) ;
- multiplet (1H) mal résolu à $\delta = 6,76$ ppm (signal e) ;
- doublet (1H) à $\delta = 6,33$ ppm (signal f) ;
- massif de plusieurs signaux complexes comptant pour 5H entre 7,3 et 7,5 ppm (signaux g).

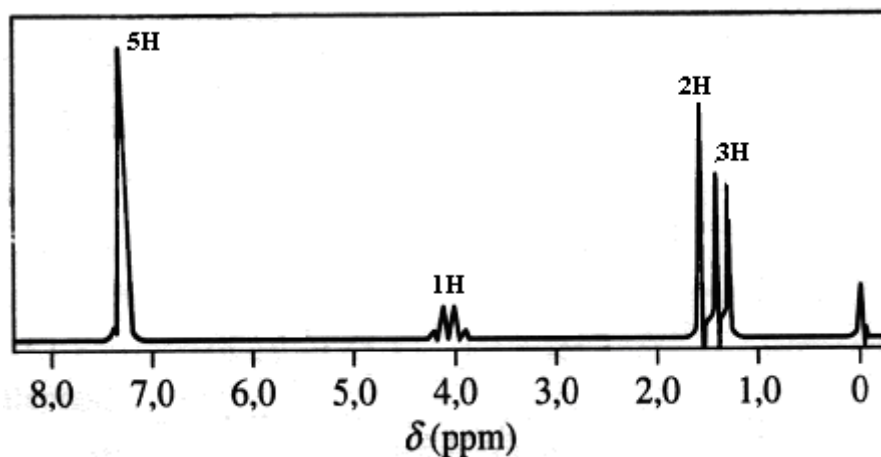
Identifier les protons correspondant à ces signaux dans la molécule **B**, en s'aidant des intégrations et des motifs de couplage.

4. DETERMINATION DE MOLECULES

1/ Les spectres IR et R.M.N d'une molécule de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ sont donnés respectivement ci-dessous. Déterminer la formule développée de cette molécule.



2/ Le document ci-dessous représente le spectre de RMN d'un composé **A** de formule $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$.



a/ Après avoir déterminé le nombre d'insaturations de **A** et analysé chaque signal du spectre, proposer une structure possible pour ce composé.

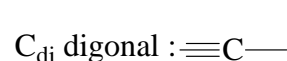
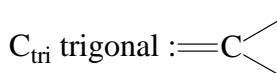
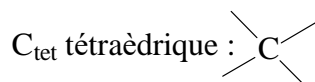
b/ Quelles bandes d'absorption caractéristiques présenterait le spectre IR de **A** ?

7 Tables spectroscopiques

7.1 Spectroscopie IR

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3590-3650	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3600	F ; large
N-H amine primaire : 2 bandes secondaire: 1 bande imine	Valence	3300-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Valence	» 3300	m ou f
C _{tri} -H	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Valence	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Valence	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C ^o C	Valence	2100-2260	f
C ^o N nitriles	Valence	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1800-1850 1740-1790	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acide	Valence	1790-1815	F
C=O ester	Valence	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1700-1740	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1620-1690	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) conjugué	Valence	1500-1550 1290-1360	F ; 2 bandes
N=N	Valence	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Valence	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	<i>Déformation</i>	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	<i>Déformation</i>	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	<i>Déformation</i>	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	<i>Déformation</i>	1260-1410	F
P=O	Valence	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (étheroxydes)	Valence	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Valence	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters)	Valence	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)			
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	<i>Déformation</i>	960-970	F
(Z)	<i>Déformation</i>	670-730	m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	<i>Déformation</i>	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique			
o-disubstitué	<i>Déformation</i>	735-770	F
m-disubstitué	<i>Déformation</i>	750-800 et 680-720	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	<i>Déformation</i>	800-860	F
C _{tet} -Cl	Valence	600-800	F
C _{tet} -Br	Valence	500-750	F
C _{tet} -I	Valence	» 500	F

F:fort ; m:moyen ; f: faible



7.2 Spectroscopie RMN

La notation M représente indifféremment les groupements CH₃, CH₂ ou CH, avec C tétraédrique, R représente une chaîne hydrogénéocarbonée, Ph le groupe phényle, Ar un cycle aromatique.

Type de protons	δ (ppm)	Type de protons	δ (ppm)
M – CH ₂ R	0,8 - 1,6	M – CO – NR ₂ (R ou H)	1,8 - 2,4
M – C – C = C	1,0 - 1,8	M – C – C ≡ N	1,2 - 2,0
M – C = C	1,6 - 2,6	M – C ≡ N	2,2 - 3,0
M – C – C ≡ C	1,2 - 1,8	M – C – NH ₂ (ou NR ₂)	1,0 - 1,7
M – C ≡ C	1,6 - 2,8	M – C – N ⁺ R ₃	1,4 - 2,1
M – C – Ph	1,1 - 1,8	M – NH ₂ et M – NR ₂	2,2 - 3,0
M – Ph	2,2 - 2,8	M – N ⁺ R ₃	3,0 - 3,6
M – C – X (X : F, Cl, Br ou I)	1,5 - 2,2	M – C – NH – CO – R	1,1 - 1,8
M – X (X : Br ou Cl)	2,7 - 4,1	M – NH – CO – R	3,0 - 3,8
M – I	2,2 - 4,2	M – C – NO ₂	1,6 - 2,5
M – F	4,2 - 4,8	M – NO ₂	4,1 - 4,4
M – C – OH ou OR ou OPh	1,1 - 2,0	M – C – SH (ou SR)	1,2 - 1,9
M – OH ou OR	3,2 - 3,8	M – SH (ou SR)	2,1 - 3,2
M – OPh	3,8 - 4,6	C = C – H	4,3 - 7,2
M – C – O – CO – R (ou Ph)	1,3 - 2,0	C ≡ C – H	1,7 - 3,4
M – O – CO – R (ou Ph)	3,6 - 5,0	Ar – H	7,0 - 9,0
M – C – CHO	1,1 - 1,7	OHC – R (ou Ar)	9,5 - 10,0
M – C – CO – R (ou Ph)	1,0 - 2,0	COOH	8,5 - 13
M – CHO et M – CO – R	2,1 - 2,6	HO – R	0,5 - 6,0
M – CO – Ph	2,4 - 3,4	HO – Ar	4,0 - 12,5
M – C – COOH (ou COOR)	1,1 - 1,9	R – CO – NH –	5,0 - 8,5
M – COOH et M – COOR	1,8 - 2,6	–HN – R (ou Ar)	0,5 - 5,0
M – C – CO – NR ₂ (R ou H)	1,1 - 1,8	C = C – OH	9 - 17