

# Méthodes spectroscopiques

Lycée Chateaubriand

24 – 25

# Sommaire

- 1 Généralités sur les méthodes spectroscopiques
- 2 Mise en évidence des groupes fonctionnels présents : spectroscopie infrarouge (IR)
- 3 Mise en évidence des groupes alkyles présents : résonance magnétique nucléaire du proton  $^1\text{H}$  (RMN)

# Sommaire

- 1 Généralités sur les méthodes spectroscopiques
- 2 Mise en évidence des groupes fonctionnels présents : spectroscopie infrarouge (IR)
- 3 Mise en évidence des groupes alkyles présents : résonance magnétique nucléaire du proton  $^1\text{H}$  (RMN)

# Généralités sur les techniques spectroscopiques

Ce sont des méthodes *physiques*, *non destructrices*, *puissantes* et *fiables* qui ne nécessitent d'utiliser qu'une *faible quantité* de produits. Les recherches fondamentales sur de nouvelles voies de synthèse de principes actifs sont réalisées en laboratoire sur de très faibles quantités. Chaque milligramme compte ! Ainsi, à l'issue de la prise d'un spectre RMN, l'échantillon est récupérable.

# Généralités sur les techniques spectroscopiques

Déterminer l'énergie d'une molécule nous oblige à étudier de nombreux paramètres : quelle est l'énergie des électrons ? La longueur des liaisons n'étant pas constante, quel est le mouvement des noyaux les uns par rapport aux autres ? ...

Tous les différents états de la molécule sont décrits par des niveaux d'énergie *quantifiés*.

Au sein des différents appareils, l'échantillon interagit avec un rayonnement de fréquence  $f$  ce qui permet le passage d'un état de niveau d'énergie  $E_1$  à un état d'énergie supérieure  $E_2$  :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\sigma$$

# Différentes techniques spectroscopiques

Suivant la valeur de  $\lambda$  ( $\nu$  ou  $\sigma$ ), différentes transitions énergétiques :

Technique	Caractéristiques du rayonnement	Transition entre
UV-visible	UV : $200 \text{ nm} \leq \lambda \leq 400 \text{ nm}$	<i>niveaux électroniques</i> $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $\sigma \rightarrow \sigma^*$
	visible : $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (conjuguée) $d \rightarrow d$ (complexes)
IR	$2,5 \text{ m} \leq \lambda \leq 25 \text{ m}$ $\Leftrightarrow 400 \text{ cm}^{-1} \leq \sigma \leq 4000 \text{ cm}^{-1}$	<i>niveaux vibrationnels et rotationnels</i>
RPE	$\lambda \simeq 1 \text{ cm} \Leftrightarrow \nu \simeq 10^{10} \text{ Hz}$	<i>niveaux d'orientation des spins électroniques</i>
RMN	$\lambda \simeq 1 \text{ m}$ $60 \text{ MHz} \leq \nu \leq 900 \text{ MHz}$	<i>niveaux d'orientation des spins nucléaires</i>

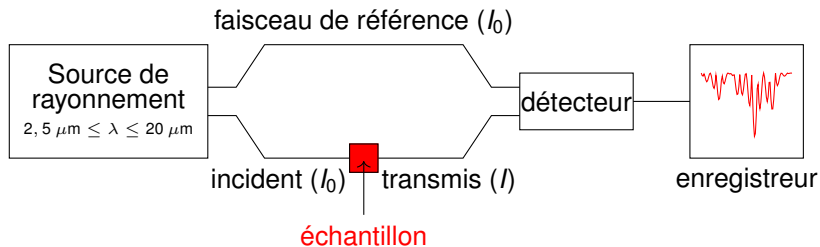
# Sommaire

- 1 Généralités sur les méthodes spectroscopiques
- 2 Mise en évidence des groupes fonctionnels présents : spectroscopie infrarouge (IR)
  - Principe
  - Absorptions caractérisant certains groupes fonctionnels
- 3 Mise en évidence des groupes alkyles présents : résonance magnétique nucléaire du proton  $^1\text{H}$  (RMN)

# Principe et fonctionnement d'un spectromètre IR

## Nature des transitions

La spectroscopie infrarouge étudie les transitions entre *niveaux vibrationnels* ou *rotationnels*.

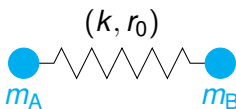


Le détecteur déduit le pourcentage de transmittance  $T = 100 \times \frac{I}{I_0}$  qu'il affiche en ordonnées, en fonction du nombre d'onde  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$  qu'il porte en abscisses.



# Approche classique

Une molécule diatomique AB dans son état électronique fondamental peut être modélisée par un système de deux corps de masses respectives  $m_A$  et  $m_B$  reliées par un ressort de constante de raideur  $k$  et de longueur  $r_0$ .



## Loi de Hooke

$$\sigma_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

# Conséquences

## Loi de Hooke

$$\sigma_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Liaison	C–C	C=C	C≡C	C–O	C=O
$\sigma_0$ (cm <sup>-1</sup> )	700-1200	1650	2200	1000-1300	1700-1850

# Conséquences

## Loi de Hooke

$$\sigma_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Liaison	C–C	C=C	C≡C	C–O	C=O
$\sigma_0$ (cm <sup>-1</sup> )	700-1200	1650	2200	1000-1300	1700-1850

- $\sigma_0$  dépend de  $k$  : lorsque la *multiplicité* de la liaison chimique augmente (la raideur de la liaison augmente), le nombre d'onde augmente.

# Seule une partie du spectre IR sera exploitée

Chaque spectre IR peut se scinder en deux zones :

Seule une partie du spectre IR sera exploitée

Nous nous cantonnerons à rechercher les *bandes caractéristiques* d'une molécule, dans la zone des nombres d'onde compris entre 4000 et  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

# Seule une partie du spectre IR sera exploitée

Chaque spectre IR peut se scinder en deux zones :

- une *zone exploitable*, pour des nombres d'onde compris entre 4000 et  $1200\text{ cm}^{-1}$ , dans laquelle des bandes intenses et fines apparaissent,

## Seule une partie du spectre IR sera exploitée

Nous nous cantonnerons à rechercher les *bandes caractéristiques* d'une molécule, dans la zone des nombres d'onde compris entre 4000 et  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

# Seule une partie du spectre IR sera exploitée

Chaque spectre IR peut se scinder en deux zones :

- une *zone exploitable*, pour des nombres d'onde compris entre 4000 et  $1200\text{ cm}^{-1}$ , dans laquelle des bandes intenses et fines apparaissent,
- une *zone complexe* pour des nombres d'onde compris entre 1200 et  $500\text{ cm}^{-1}$ , difficilement exploitable, car de nombreuses bandes apparaissent. C'est la zone des *empreintes digitales* de la molécule.

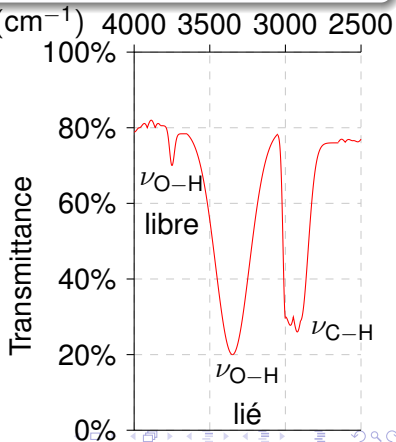
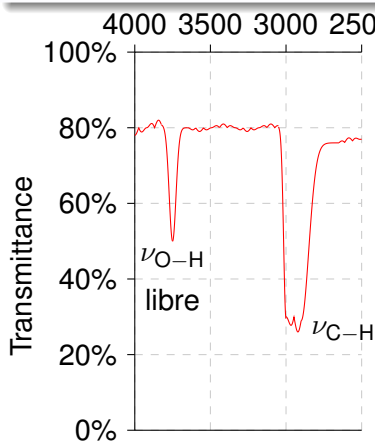
## Seule une partie du spectre IR sera exploitée

Nous nous cantonnerons à rechercher les *bandes caractéristiques* d'une molécule, dans la zone des nombres d'onde compris entre 4000 et  $1200\text{ cm}^{-1}$ .

# Élargissement et décalage des bandes

## Forme et position des bandes

La forme et la position des bandes d'absorption dépendent de facteurs structuraux et des interactions intermoléculaires qui peuvent exister.



# Élargissement et décalage des bandes

## Forme et position des bandes

La forme et la position des bandes d'absorption dépendent de facteurs structuraux et des interactions intermoléculaires qui peuvent exister.

Fonction alcool	État physique		
	gazeux	solution diluée	solution concentrée
$\nu_{\text{O-H}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3600	3600	3400-3200
aspect	fine	élargie	très large



# Élargissement et décalage des bandes

## Forme et position des bandes

La forme et la position des bandes d'absorption dépendent de facteurs structuraux et des interactions intermoléculaires qui peuvent exister.

Fonction alcool	État physique		
	gazeux	solution diluée	solution concentrée
$\nu_{\text{O-H}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	3600	3600	3400-3200
aspect	fine	élargie	très large

## Les liaisons H influencent la forme et la position des bandes

Lorsque des *liaisons hydrogène* s'établissent, on constate un *élargissement* et un *décalage* de la bande d'absorption de la liaison O-H.

# Élargissement et décalage des bandes

## La mésomérie modifie la position de la bande

Dans les systèmes *conjugués*, on constate un *décalage* de la bande d'absorption de la liaison délocalisée d'environ 30-40  $\text{cm}^{-1}$ .

Composé	butanone	but-3-èn-2-one		éthène
Liaison	C=O	C=O	C=C	C=C
$\sigma_0$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	1715	1690	1620	1650

# Conclusion

La spectroscopie infrarouge ne permettra pas de déterminer la structure du composé. En revanche, elle permettra d'éliminer des possibilités :

# Conclusion

La spectroscopie infrarouge ne permettra pas de déterminer la structure du composé. En revanche, elle permettra d'éliminer des possibilités :

- suivant la valeur de  $\nu_{\text{C=O}}$ , il est en général possible de trancher entre acides carboxyliques, esters, ...

# Conclusion

La spectroscopie infrarouge ne permettra pas de déterminer la structure du composé. En revanche, elle permettra d'éliminer des possibilités :

- suivant la valeur de  $\nu_{\text{C=O}}$ , il est en général possible de trancher entre acides carboxyliques, esters, ...
- la présence d'une bande d'absorption vers  $3300 - 3600 \text{ cm}^{-1}$  permet d'affirmer qu'il y a un groupe alcool ou acide ...

# Sommaire

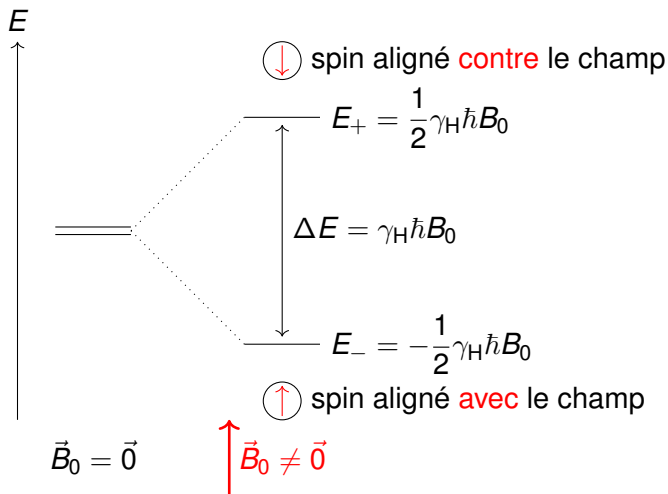
- 1 Généralités sur les méthodes spectroscopiques
- 2 Mise en évidence des groupes fonctionnels présents : spectroscopie infrarouge (IR)
- 3 Mise en évidence des groupes alkyles présents : résonance magnétique nucléaire du proton  $^1\text{H}$  (RMN)
  - Principe
  - Déplacement chimique
  - Intensité ou intégration du signal
  - Interactions entre noyaux d'hydrogène voisins : couplages
  - Méthode
  - Exemples

# Spin nucléaire

Comme les électrons, les nucléons possèdent un moment de spin, appelé dans ce cas *spin nucléaire*. Il existe donc un nombre quantique magnétique de spin (nucléaire) qui, dans le cas du proton, vaut

$$m_z = \pm \frac{1}{2}$$

# Interaction avec un champ magnétique





# Interaction avec un champ magnétique

Cette transition énergétique s'effectue au moyen d'un rayonnement de fréquence  $\nu_0$  telle que :

$$\Delta E = h\nu_0 = \gamma_{\text{H}} \hbar B_0 = \frac{\gamma_{\text{H}} h}{2\pi} B_0 \Leftrightarrow \nu_0 = \frac{\gamma_{\text{H}} B_0}{2\pi}$$

## Fréquence propre

$\nu_0$  est la *fréquence propre* du noyau de l'atome d'hydrogène (pour un champ  $B_0$  appliqué).

# Résonance magnétique nucléaire

- Les protons placés dans le champ intense décrit ci-dessus possèdent *deux niveaux* de spins nucléaire.

# Résonance magnétique nucléaire

- Les protons placés dans le champ intense décrit ci-dessus possèdent *deux niveaux* de spins nucléaire.
- Tous les spins *s'alignent* avec le champ magnétique  $\vec{B}_0$ .

# Résonance magnétique nucléaire

- Les protons placés dans le champ intense décrit ci-dessus possèdent *deux niveaux* de spins nucléaire.
- Tous les spins *s'alignent* avec le champ magnétique  $\vec{B}_0$ .
- Il suffit alors d'une *impulsion* de fréquence  $\nu_0$  pour provoquer la montée de quelques spins nucléaires au niveau d'énergie supérieur.

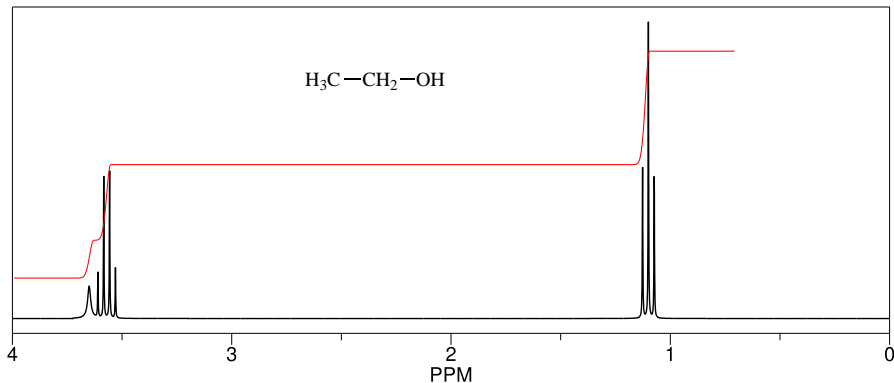
# Résonance magnétique nucléaire

- L'impulsion étant brève, les spins vont revenir au niveau d'énergie inférieur, le plus stable. Lors du retour à l'équilibre, les protons *émettent un rayonnement* d'énergie  $E$ , différente selon chaque type de proton.

# Résonance magnétique nucléaire

- L'impulsion étant brève, les spins vont revenir au niveau d'énergie inférieur, le plus stable. Lors du retour à l'équilibre, les protons *émettent un rayonnement* d'énergie  $E$ , différente selon chaque type de proton.
- Ce signal donnant l'énergie émise au cours du temps est récupéré. Une *transformée de Fourier* du signal permet de faire apparaître les fréquences  $\nu$  d'intensité maximale pour lesquelles les transitions se sont produites pour chaque proton : on parle d'un phénomène de *résonance*.

# Résonance magnétique nucléaire



# Environnement électronique du proton

Au sein de la molécule dans laquelle il est présent, le proton est entouré des électrons qui constituent les liaisons avoisinantes : ces charges vont en partie faire écran au champ magnétique  $\vec{B}_0$ .

$$h\nu = \frac{\gamma_{\text{H}} h}{2\pi} B = \frac{\gamma_{\text{H}} h}{2\pi} B_0 (1 - \sigma)$$

La transition énergétique entre les deux niveaux de spin nucléaire ne s'effectue plus à  $\nu_0$ , mais à la fréquence  $\nu$ .



# Blindage

## Blindage, déblindage

Lorsque le proton est voisin d'un groupe électrodonneur, l'écrantage généré par les électrons voisins est important : on dit que le *blindage* du noyau est fort.

Dans le cas contraire, c'est-à-dire lorsqu'un groupe attracteur d'électrons est proche du proton considéré, l'écrantage est faible : le noyau est alors qualifié de *déblindé*.

# Déplacement chimique

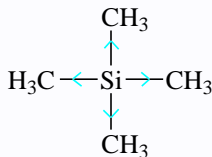
## Définition

Le *déplacement chimique* d'un noyau est la grandeur  $\delta$  exprimée en *partie par millions* (ppm) telle que :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{TMS}}}{\nu_0} \times 10^6$$

Le blindage des protons dans le TMS étant particulièrement fort, on observe qu'en général  $0 < \delta \leq 12$  ppm.

La référence : le tétraméthylsilane (TMS),  $\delta_{\text{TMS}} = 0$ .



# Déplacement chimique

## $\delta$ dépend de l'environnement du proton

- Si un proton est situé proche d'un groupe électroattracteur, alors il est *déblindé* et apparaît à un *déplacement chimique élevé*.

## $\delta$ dépend de l'environnement du proton

	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_3$
$\delta$ (ppm)	2,2	2,7	3,1	4,3	5,5	7,3

# Déplacement chimique

## $\delta$ dépend de l'environnement du proton

- Si un proton est situé proche d'un groupe électroattracteur, alors il est *déblindé* et apparaît à un *déplacement chimique élevé*.
- À l'inverse, loin d'un groupe électroattracteur, ou proche d'un groupe électrodonneur, le proton sera *blindé* et son *déplacement chimique* sera *faible*.

## $\delta$ dépend de l'environnement du proton

	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{CH}_3\text{F}$	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	$\text{CHCl}_3$
$\delta$ (ppm)	2,2	2,7	3,1	4,3	5,5	7,3

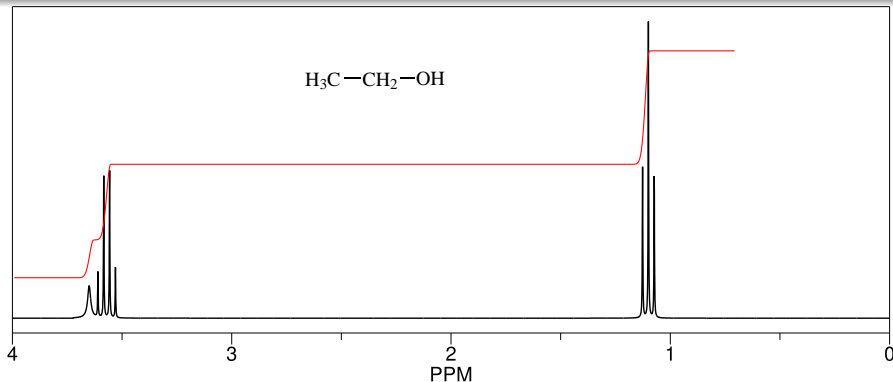
## Isochronie

Si plusieurs protons possèdent le même déplacement chimique, on dit qu'ils sont *isochrones* ou *chimiquement équivalents*.

# Intensité du signal : la RMN est quantitative

## Intégration

L'*intensité* ou *intégration* d'un signal à un déplacement chimique donné est l'*aire* entre la ligne de base et le signal. Elle est *proportionnelle* au nombre de protons équivalents associées à ce signal.

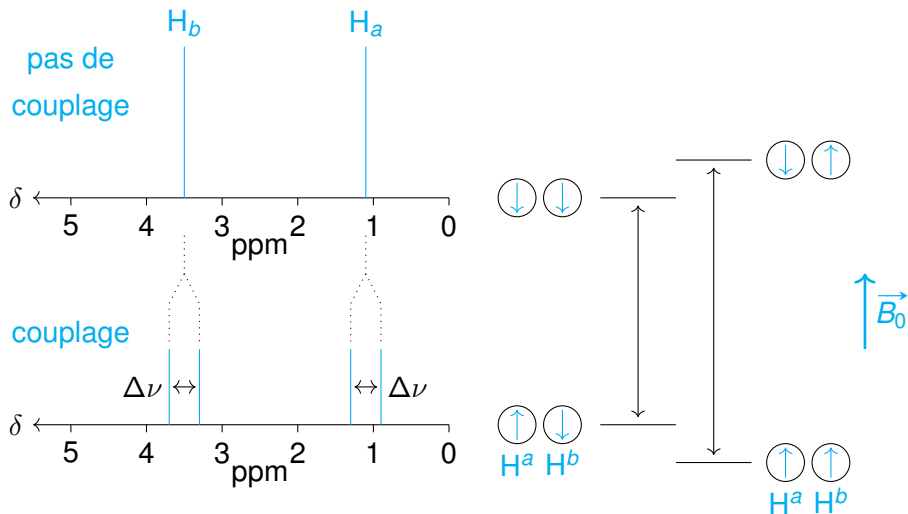


# Couplage entre deux groupes de protons voisins

## Couplage

Lorsque les spins nucléaires d'atomes d'hydrogène proches dans l'espace interagissent entre eux, on dit qu'ils *sont couplés* ou que l'hydrogène *a* couple avec l'hydrogène *b* et vice-versa.

# Couplage entre deux groupes de protons voisins



# Couplage entre deux groupes de protons voisins

## Couplage et forme du signal

Le couplage n'affecte que la *forme du signal*. Il ne modifie ni le déplacement chimique  $\delta$ , ni l'intensité du signal.

## Constante de couplage

On appelle  $^i J_{ab}$  (en Hz) la *constante de couplage* entre deux protons  $\text{H}^a$  et  $\text{H}^b$ ,  $i$  représentant le nombre de liaisons séparant les deux protons en interaction.

$$^i J_{ab} = ^i J_{ba}$$



# Multiplicité d'un signal : règle des $n + 1$

## Énoncé

Si un proton couple avec  $n$  protons voisins, alors il apparaît sous la forme d'un  $n + 1$ -uplet.

## Triangle de Pascal

Multiplicité du signal	Triangle de Pascal	Nombre de voisins
singulet (s)	1	aucun
doublet (d)	1 1	un
triplet (t)	1 2 1	deux
quadruplet (q)	1 3 3 1	trois
quintuplet	1 4 6 4 1	quatre
sextuplet	1 5 10 10 5 1	cinq
septuplet	1 6 15 20 15 6 1	six

# Couplage

## Résultat important

On admettra que le couplage ne se propage pas :

# Couplage

## Résultat important

On admettra que le couplage ne se propage pas :

- *au-delà de 4 liaisons* : les couplages  $^4J$  (et au-delà) sont très faibles (sauf parfois en présence de liaisons multiples, où on peut observer des couplages jusqu'à  $^4J$ ).

# Couplage

## Résultat important

On admettra que le couplage ne se propage pas :

- *au-delà de 4 liaisons* : les couplages  $^4J$  (et au-delà) sont très faibles (sauf parfois en présence de liaisons multiples, où on peut observer des couplages jusqu'à  $^4J$ ).
- *au-delà d'un hétéroatome* : les H des alcools OH sortent sous la forme d'un *singulet*.

# Détermination d'une structure

La détermination de la structure d'un composé A dont on connaît les spectres infrarouge et de RMN s'effectue en trois temps :

# Détermination d'une structure

La détermination de la structure d'un composé A dont on connaît les spectres infrarouge et de RMN s'effectue en trois temps :

- Calculer le nombre d'*insaturations*,

# Détermination d'une structure

La détermination de la structure d'un composé A dont on connaît les spectres infrarouge et de RMN s'effectue en trois temps :

- Calculer le nombre d'*insaturations*,
- Analyser le *spectre infrarouge* pour faire apparaître les *liaisons caractéristiques* (O—H, C=O, C=C ...),

# Détermination d'une structure

La détermination de la structure d'un composé A dont on connaît les spectres infrarouge et de RMN s'effectue en trois temps :

- Calculer le nombre d'*insaturations*,
- Analyser le *spectre infrarouge* pour faire apparaître les *liaisons caractéristiques* (O—H, C=O, C=C ...),
- Dépouiller le *spectre* de RMN pour faire apparaître les *groupes caractéristiques* (méthyle, éthyle ...)



## Exemple 1

Un composé A ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$ ) présente le spectre de RMN suivant :  
un singulet (2H) vers 4,6 ppm et un multiplet (5H) vers 7,3 ppm.  
Quelle est la structure de A ?

## Exemple 2

L'analyse élémentaire d'un composé B fournit la composition massique ci-dessous :

%C : 53,9 ; %H : 12,4 ; %N : 15,7 ; %O : 18,0

En IR, on observe une bande large et intense vers  $3600\text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre de RMN est constitué de 6 signaux :

- un triplet (3H) vers 1,0 ppm,
- un doublet (3H) vers 1,3 ppm,
- un singulet (1H) vers 2,0 ppm disparaissant en présence de  $\text{D}_2\text{O}$ ,
- un quadruplet (2H) vers 2,6 ppm,
- un singulet (1H) disparaissant en présence de  $\text{D}_2\text{O}$  vers 3,7 ppm,
- un second quadruplet (1H) vers 4,5 ppm.

Quelle est la structure de B ?

## Exemple 3

La combustion complète de 10 mg d'un composé C permet de recueillir 25,6 mg de  $\text{CO}_2$  et 10,5 mg d'eau.

Le spectre IR fait apparaître une bande intense vers  $1700\text{ cm}^{-1}$  et le spectre de RMN est constitué de 2 signaux : un quadruplet vers 2,5 ppm et un triplet vers 1,1 ppm.

Quelle est la structure de C ?