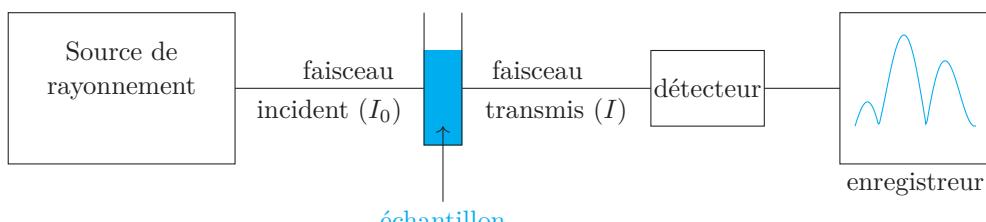


Spectroscopies IR et RMN

ICHO

► Rappels : spectrophotométrie UV-visible

Sur le trajet d'un faisceau parallèle de lumière monochromatique (de longueur d'onde λ), on place une cuve d'épaisseur ℓ contenant une solution de la substance étudiée à la concentration C . L'intensité lumineuse incidente à la cuve est notée I_0 et l'intensité émergente I .



Si le « blanc » a été préalablement fait, l'appareil est en mesure d'afficher la transmittance T ou l'absorbance A de l'échantillon :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad ; \quad A = \log \frac{I_0}{I}$$

À une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une substance est proportionnelle à sa concentration C selon la loi de BEER-LAMBERT.

Loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C$$

- $\varepsilon(\lambda)$: coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ ,
- ℓ : longueur de la cuve en cm ($\ell = 1,00$ cm),
- C : concentration de la substance en mol · L⁻¹.

► La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la nature des liaisons caractéristiques

Seule une partie du spectre IR sera exploitée

On exclut de l'étude le domaine dit « des empreintes digitales » de la molécule ($\sigma \leq 1200$ cm⁻¹).

On ne recherchera que les bandes caractéristiques dans la zone des nombres d'onde compris entre 4000 et 1200 cm⁻¹.

Les liaisons H influencent la forme du spectre

Lorsque des liaisons hydrogène s'établissent, notamment en solution, on constate un élargissement et un décalage de la bande d'absorption de la liaison O—H.

Ceci est particulièrement visible pour les alcools et les acides carboxyliques.

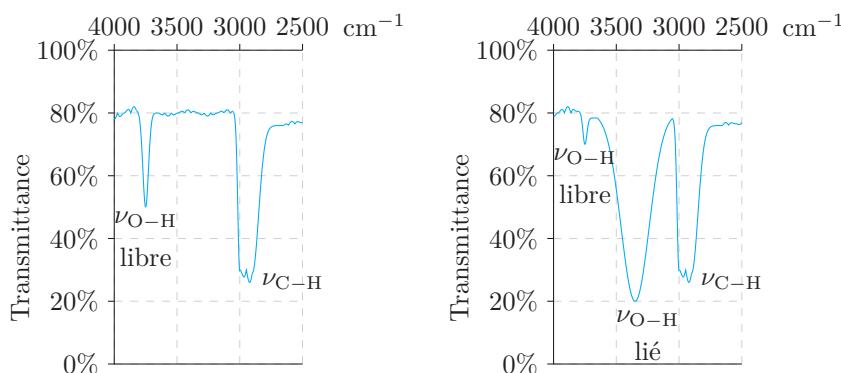


Figure 1.1. Formes des bandes d'absorption IR de la liaison O—H suivant l'état physique de l'alcool.

La mésoméries délocalisations électroniques modifient

Dans les systèmes conjugués, on constate un décalage de la bande d'absorption de la liaison délocalisée d'environ 30-40 cm⁻¹, vers les nombres d'onde plus faibles.

Ceci s'explique par la loi de Hooke : $\sigma_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ où k modélise la force de la liaison.

- La spectroscopie par RMN permet de déterminer la structure de la chaîne hydrocarbonée.

Résonance magnétique nucléaire

Grâce à un rayonnement de grande longueur d'onde, les spins de noyau de l'hydrogène ^1H changent d'état. On analyse le signal obtenu pour chacun des protons lorsque les spins nucléaires reviennent à leur état fondamental.

$$\nu = \nu_0 (1 - \sigma) \quad \text{où} \quad \nu_0 = \frac{\gamma_{\text{H}} B_0}{2\pi}$$

δ Le déplacement chimique renseigne sur l'environnement

Les différentes résonances sont repérées par leur *déplacement chimique* δ qui s'exprime en parties par million (ppm).

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

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

Équivalences chimique et magnétique

Des protons ayant le même environnement sortent à des déplacements chimiques identiques. On dit qu'ils sont *chimiquement équivalents*.

Deux protons H^a et $\text{H}^{a'}$ sont dits *magnétiquement équivalents* s'ils sont *chimiquement équivalents* (même déplacement chimique) et qu'ils possèdent les *mêmes constantes de couplage* avec les protons H^x extérieurs.

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

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

La courbe d'intégration indique le nombre de protons

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.

Conseils méthodologiques

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