

Définitions S2PC.1

Extrait programme officiel PCSI

6. Réactivité, transformations en chimie organique et stratégie de synthèse

6.1 Techniques spectroscopiques de caractérisation

Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge

Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant.

Transmittance, absorbance.

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton

Notions de déplacement chimique, de constante de couplage, d'intégration.

Couplage du premier ordre de type A_mX_p , $A_mM_pX_q$.

- Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à l'énergie de la transition associée.
- Relier la fréquence du rayonnement IR absorbé aux caractéristiques de la liaison dans le cadre du modèle classique de l'oscillateur harmonique.
- Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une molécule organique.
- Interpréter ou prévoir l'allure d'un massif à partir de l'étude des couplages.
- Confirmer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton, les tables de nombres d'onde caractéristiques ou de déplacements chimiques étant fournies.
- Déterminer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques et du contexte de formation de l'espèce chimique dans une synthèse organique.
- Valider la sélectivité d'une transformation à partir de données spectroscopiques.
- Déterminer à partir des intégrations les proportions de deux constituants d'un mélange.

Définitions

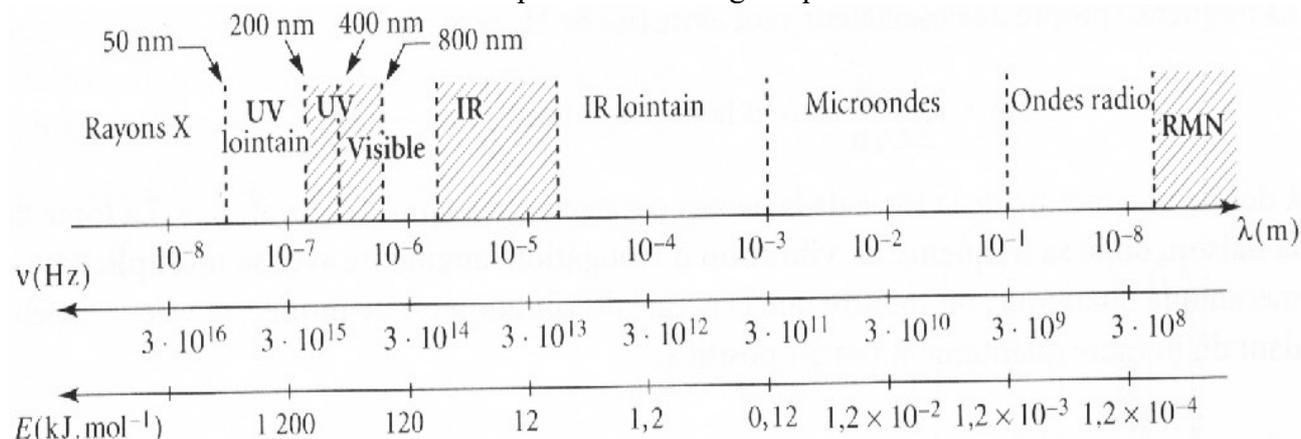
Rayonnement électromagnétique :

Le rayonnement électromagnétique, dont la lumière est un exemple, est l'une des formes de l'énergie. C'est une onde caractérisée par : sa célérité $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; sa fréquence ν , unité s^{-1} (Hz) ; sa longueur d'onde λ , unité m. Ces trois grandeurs sont liées par la relation : $c = \lambda \nu$

De nombreuses observations de la vie courante montrent qu'il existe des échanges d'énergie dans les deux sens entre la matière et le rayonnement. On parle d'émission lorsque la matière émet un rayonnement et d'absorption lorsque la matière absorbe un rayonnement. Dans les deux cas, l'énergie absorbée ou émise dépend de la fréquence (ou de la longueur d'onde) du rayonnement

électromagnétique selon les relations : $\Delta E = h \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda}$ $h = \text{cste de PLANK} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Ci-dessous les différents domaines du spectre électromagnétique :



Déplacement chimique : il caractérise la dépendance des niveaux d'énergie magnétique du noyau avec l'environnement chimique (électronique) de la molécule ; il s'exprime en ppm (partie par million).

Déblindage : c'est l'augmentation de la valeur du déplacement chimique d'un proton qui correspond en fait à une diminution de la constante d'écran par référence avec celle du TMS.

Atomes magnétiquement équivalents : c'est l'ensemble des atomes qui ont exactement le même environnement électronique du fait de leurs liaisons ou de leur position spatiale.

Courbe d'intégration : c'est la courbe qui permet de rendre compte de l'aire d'un signal RMN ; elle est à peu près proportionnelle au nombre d'atomes magnétiquement équivalents de ce signal.

Figures de couplage : c'est la forme particulière de certains signaux de RMN (doublet, triplet, quadruplet, multiplet) et aussi des associations de ces signaux issus de couplages mutuels.

Singulet : c'est un signal de RMN unique, on parle aussi de pic, dont le maximum indique la valeur du déplacement chimique.

Multiplet : c'est l'éclatement d'un signal de RMN en plusieurs pics qui dépendent du nombre de voisins (de spin non nul). Le multiplet est centré sur la valeur du déplacement chimique du singulet qu'il remplace.

Constante de couplage : c'est l'écart entre deux pics consécutifs d'un même multiplet, sa valeur s'exprime en Hz, elle se calcule par la formule $J = \nu_0 \times \Delta\delta$ avec ν_0 fréquence de l'appareil en MHz et $\Delta\delta$ l'écart de deux pics successifs du multiplet en ppm.

Capacités exigibles

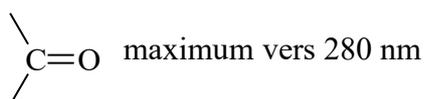
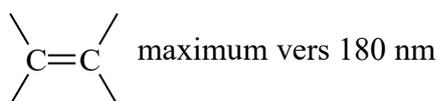
- Reconnaître des atomes magnétiquement équivalents.
- Reconnaître des figures de couplages.
- Savoir utiliser une courbe d'intégration.

Activité S2PC.1 : Analyses spectroscopiques UV/visible et IR

Spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible : spectres électroniques

Les niveaux d'énergie électronique sont très distants les uns des autres, de sorte que les transitions correspondantes mettent en jeu des transitions de niveaux d'énergie ΔE importantes (de l'ordre de 400 kJ.mol^{-1}) et que seul un rayonnement de grande fréquence, ou de faible longueur d'onde, peut provoquer. Pratiquement, les « spectres électroniques », correspondant à des sauts d'électrons d'un niveau à un autre, s'observent dans le visible et l'ultraviolet (UV). Les molécules saturées, ne comportant que des électrons de liaison simple (notée σ) n'absorbent que dans l'UV lointain, en dessous de 150 nm, région dans laquelle les mesures sont difficiles. Dans l'ultraviolet proche et moyen (200 – 400 nm), on observe principalement une absorption associée à la présence de liaison double ou triple (notée π) et de doublets libres (noté n) sur des hétéroatomes comme O ou N.

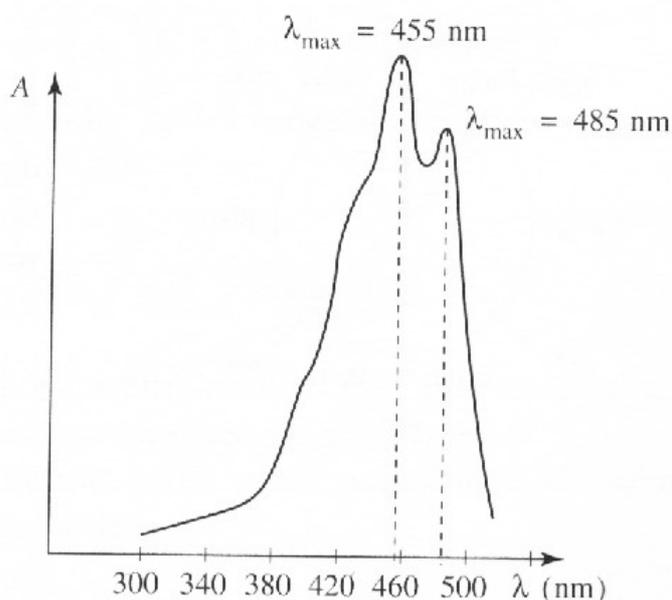
Exemples :



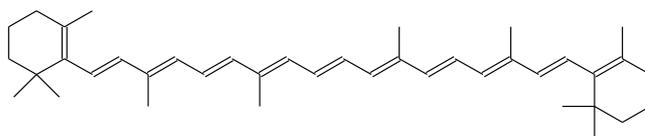
On obtient des spectres avec des bandes d'absorption continues à cause de l'existence des sous-niveaux vibrationnels et rotationnels.

Par contre, les spectres électroniques sont fortement modifiés par des particularités de structure, comme **la conjugaison des liaisons multiples (π - σ - π)**.

Elle a un double effet : déplacement du maximum d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et augmentation de son intensité.



Spectre UV- visible du β -carotène (ci-dessous)



L'examen du spectre ultraviolet d'un composé contenant deux ou plusieurs doubles liaisons permet donc de mettre clairement en évidence leur conjugaison éventuelle, leur signal est d'autant plus intense et proche du visible qu'ils ont un système conjugué étendu. Si l'absorption reste limitée au domaine de l'ultraviolet la substance est incolore. Mais si elle a lieu dans le domaine du visible, la substance apparaît colorée (en jaune si l'absorption a lieu dans le violet, en orangé si elle a lieu dans le bleu, en rouge si elle a lieu dans le vert). C'est le cas des molécules contenant **un grand nombre de doubles liaisons conjuguées (π - σ - π)**, comme le β -carotène qui est rouge-orangé.

Effet hyperchrome = augmentation du coefficient d'absorption molaire.

Effet bathochrome = augmentation de la longueur d'onde d'absorption (double liaison conjuguée) ;

Effet hypsochrome = diminution de la longueur d'onde d'absorption.

Spectroscopie d'absorption infrarouge : spectre de vibration

Le rayonnement infrarouge (IR), de plus grande longueur d'onde (et de plus faible fréquence) que l'ultraviolet, ne peut « fournir » que des quanta de plus faible énergie et ne peut pas provoquer des modifications dans l'état énergétique des électrons.

Il peut, par contre, exciter des mouvements de vibration ou de rotation ; il y correspond en effet des niveaux quantifiés beaucoup plus rapprochés et, en conséquence, des énergies de transition ΔE plus faibles (de l'ordre de 4 à 40 kJ.mol⁻¹). À chaque groupe d'atomes susceptibles d'entrer en vibration ou en rotation, suivant une fréquence qui lui est propre, correspond une bande d'absorption à une longueur d'onde déterminée.

Dans la région usuelle de l'infrarouge, entre 2 et 15 μm (microns), on observe principalement des bandes en rapport avec deux sortes de vibrations :

- Vibrations d'élongation (ou « de valence ») : oscillations de deux atomes liés, dans l'axe de leur liaison, produisant une variation périodique de leur distance. Elle correspond au modèle de l'oscillateur harmonique pour une molécule AB tel que : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ avec $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m(A)} + \frac{1}{m(B)}$
- Vibrations de déformation : oscillations de deux atomes liés à un troisième, produisant une variation périodique de l'angle des deux liaisons.

À chacun de ces deux modes de vibrations sont associées des bandes d'absorption caractéristiques de groupements d'atomes particuliers.

On trace alors les graphes $T = f(\sigma)$ avec $T =$ transmittance et $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} =$ nombre d'onde (wavenumber en anglais) dans un domaine compris entre 600 et 4000 cm^{-1} .

On obtient des bandes étroites qui correspondent :

- à des transitions de déformation angulaire (bending) 600 et 1300 cm^{-1} ;
- à des transitions vibrationnelles d'élongation (stretching) 1300 et 4000 cm^{-1} .

Le nombre d'onde des signaux augmente avec la force des liaisons (modélisée par $k =$ cste de raideur), cela peut souvent se justifier par la polarité d'une autre liaison avec un substituant.

$\sigma_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	1805	1760	1750	1730	1715
Composé	chlorure d'éthanoyle	acide éthanoïque	éthanoate de méthyle	éthanal	propanone
(RC=O)-X	-Cl	-OH	-OCH ₃	-H	-CH ₃

La nature des liaisons simples ou multiples modifie leur nombre d'onde.

Liaison	triple	double	simple
σ_{CC} (cm^{-1})	2260	1650	1500-600
σ_{CO} (cm^{-1})		1810-1700	1300-1000

La mésomérie affaiblit les liaisons multiples donc leur nombre d'onde.

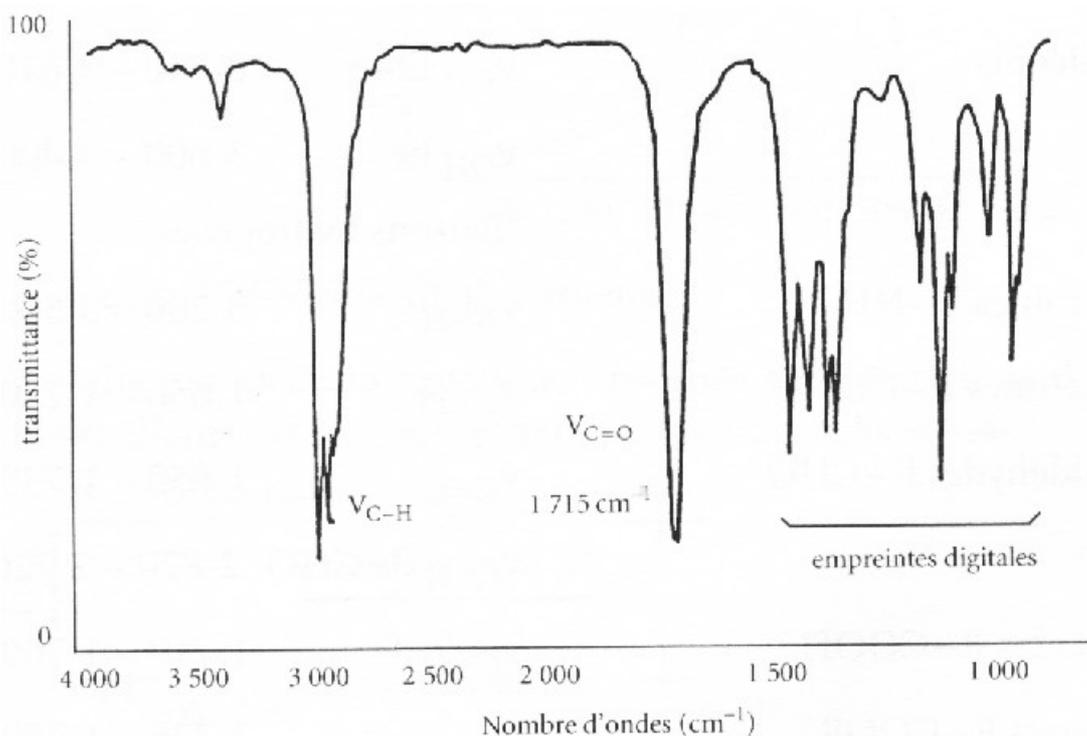
$\sigma_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})	1715	1685
Composé	cyclohexanone	cyclohex-2-ène

Le tableau ci-dessous donne, à titre d'exemple, les positions de quelques-unes de ces bandes.

liaison	fonction	σ (cm ⁻¹)	Intensité
C – C	alcane	600 – 1400	
C = C	alcènes	1625 – 1685	moyenne
C ≡ C	alcynes	2100 – 2290	faible
C = C	arènes	1500 – 1600	moyenne
C – O	alcools, acides, esters	1000 – 1300	
C = O	carbonyles, acides, esters	1650 – 1750	forte
C = O	anhydrides, chlorures d'acyle	1760 – 1820	forte
C – H	alcane	2900 – 3000	forte
= C – H	alcènes	3000 – 3100	moyenne
≡ C – H	alcynes	3300	moyenne
O = C – H	aldéhydes	2720 – 2820	faible mais pointue
O – H	alcools (libre)	3600	moyenne et fine
O – H	alcools (avec « liaison H »)	3300	bande très large
O – H	acides	2500 – 3000 (large)	bande très large
C ≡ N	nitriles	2210 – 2260	moyenne à forte
N – H	amines	3200 – 3500	moyenne
C – F	fluoro	1000 – 1400	moyenne à forte
C – Cl	chloro	700 – 800	forte
C – Br	bromo	600 – 750	forte
C – I	iodo	500 – 600	forte

Tous les atomes d'une molécule sont susceptibles de participer à des mouvements de vibration, de sorte que les spectres dans l'infrarouge sont compliqués et présentent de nombreuses bandes d'absorption, en particulier la zone en dessous de 1500 cm⁻¹ que l'on n'utilise rarement.

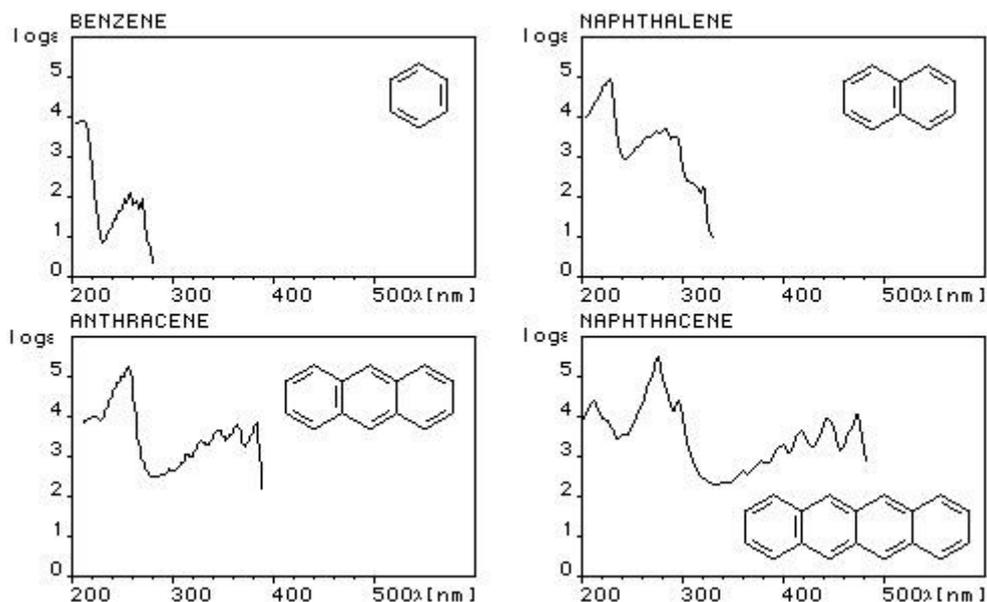
On se contente de repérer les signaux caractéristiques des liaisons C–H, O–H, N–H, C=O, C=C, C≡C, C≡N (en gras dans le tableau précédent) qui sont au-dessus de 1500 cm⁻¹.



Spectre IR de la propanone

activité S2PC1.1 Spectroscopie UV et conjugaison

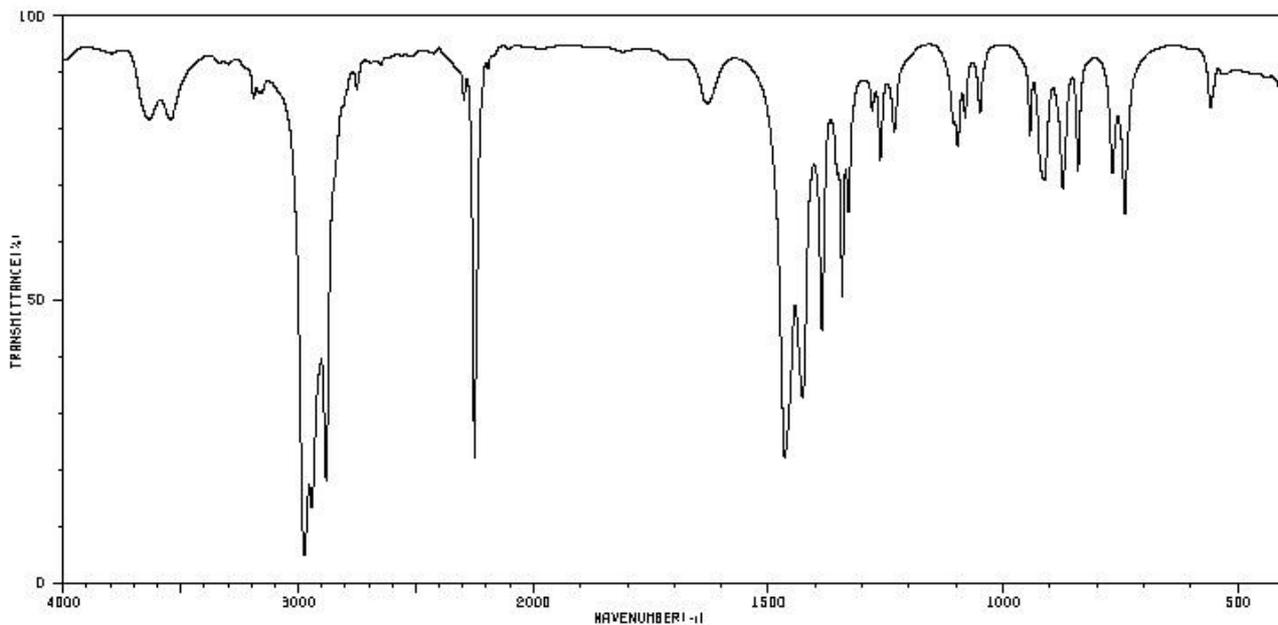
1°) Justifier l'évolution des spectres d'absorption de ces différents hydrocarbures aromatiques.



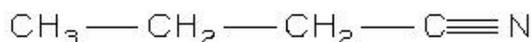
2°) Lequel de ces composés est coloré ? Quelle couleur devrait-on observer ?

activité S2PC1.2 Spectroscopie IR et fonctions chimiques (spectres + table des signaux IR)

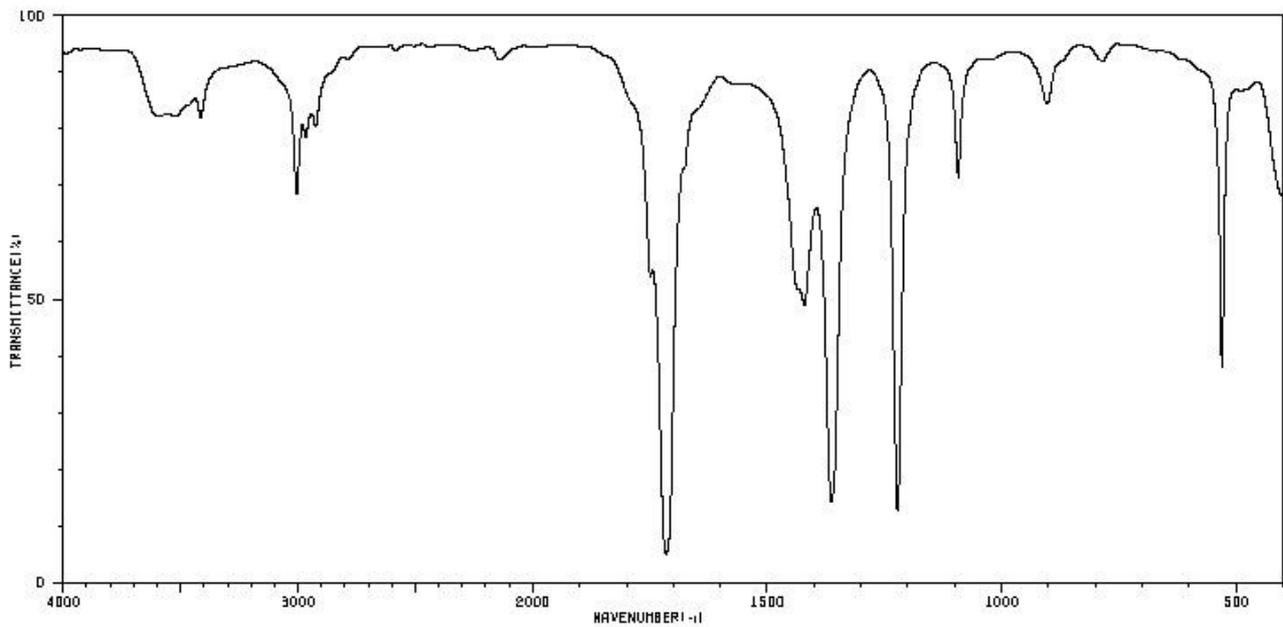
1°) Pour le butanenitrile, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (tableau : σ en cm^{-1} | T en %).



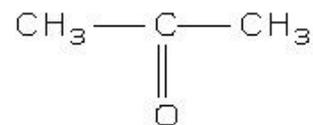
3634	79	2882	17	1386	42	1096	74	767	70
3543	79	2751	84	1343	49	1081	79	741	62
3191	81	2295	81	1330	82	1049	78	559	61
3176	84	2260	21	1279	79	943	77		
3161	84	1629	81	1262	72	913	68		
2974	4	1465	21	1232	77	873	66		
2943	12	1427	31	1106	77	840	70		



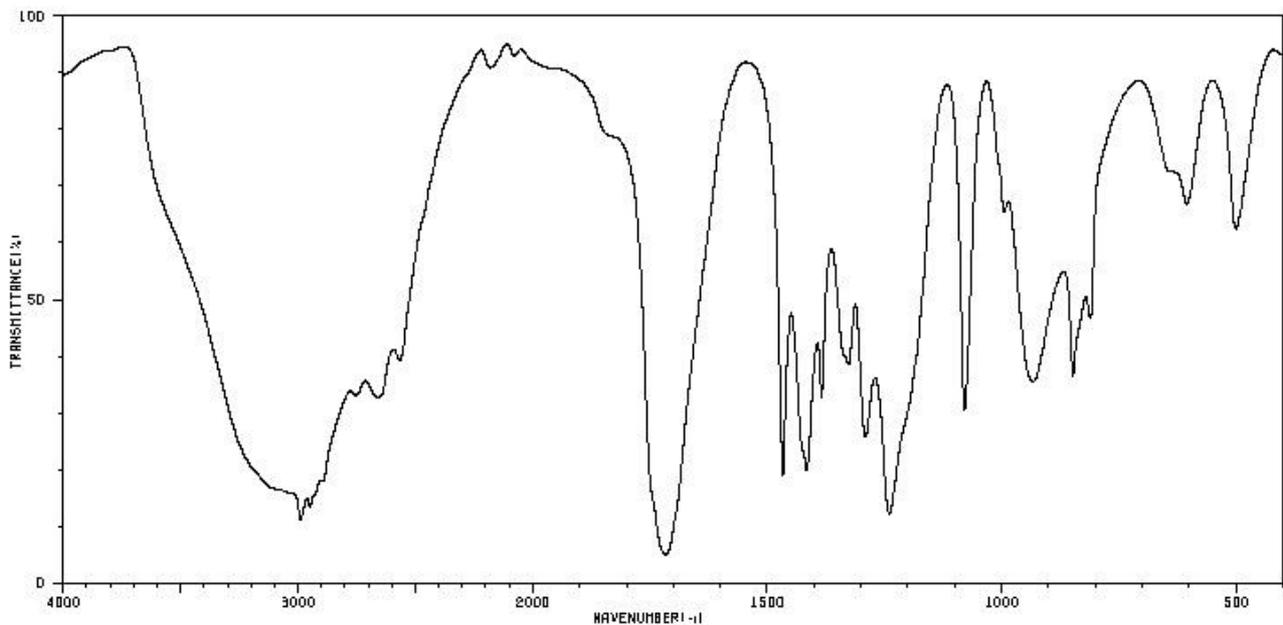
2°) Pour la propanone, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



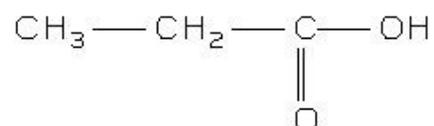
3414	79	1421	47
3005	66	1363	13
2966	74	1223	12
2926	77	1093	68
1749	52	903	81
1715	4	531	36
1434	49		



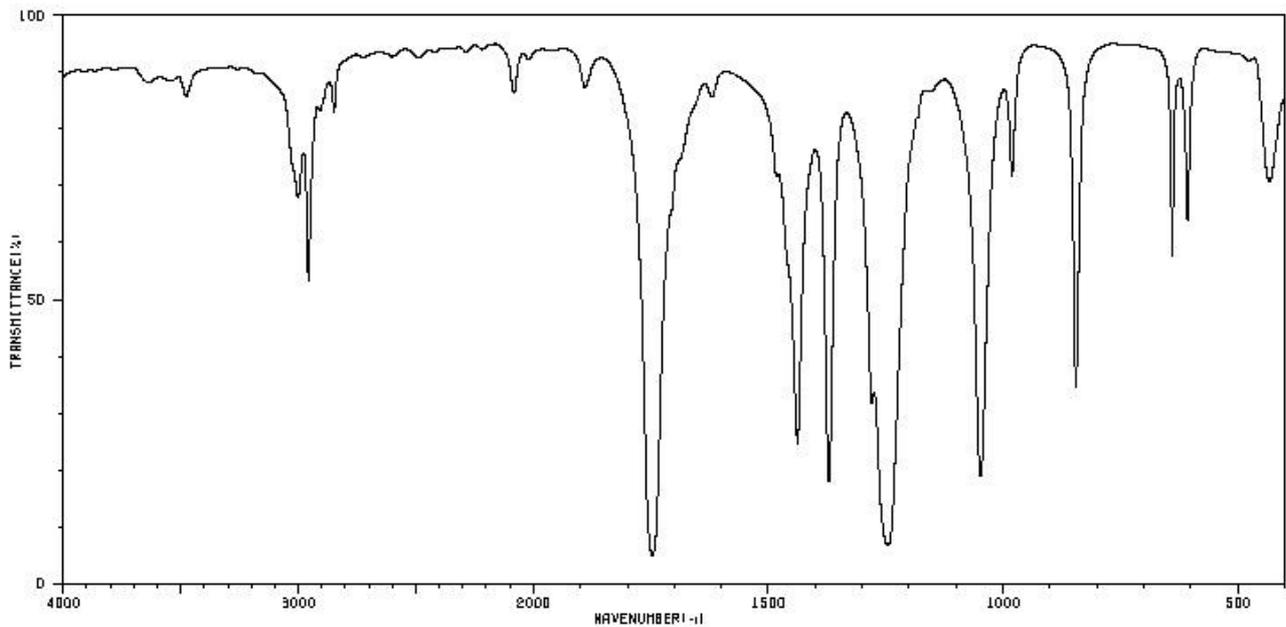
3°) Pour l'acide propanoïque, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



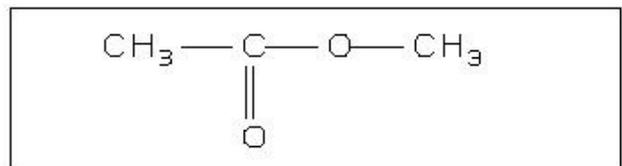
2986	10	1384	32	848	36
2948	12	1327	37	811	44
2860	31	1291	25	814	86
2666	38	1240	12	606	64
1716	4	1080	29	501	60
1467	16	995	62		
1416	19	933	34		



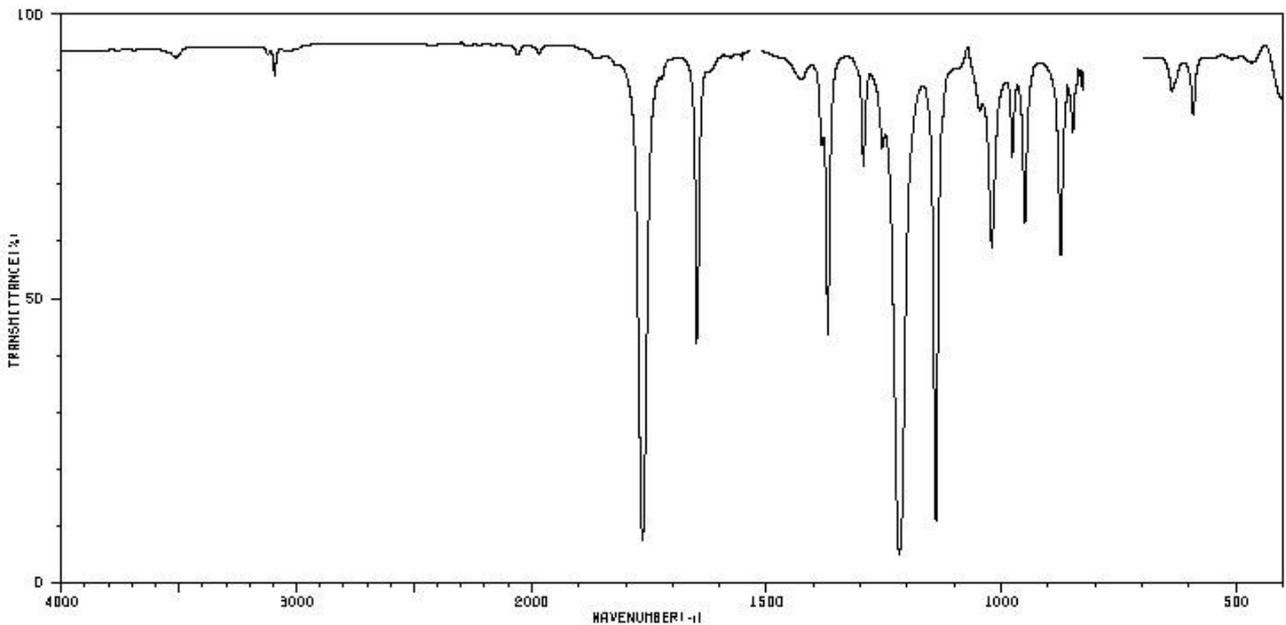
4°) Pour l'éthanoate de méthyle, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



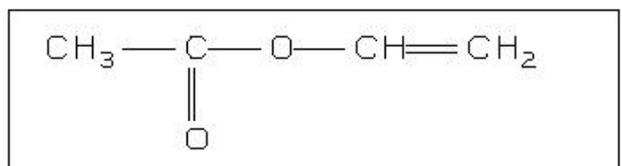
3476	81	1620	81	846	33
3002	86	1438	23	840	55
2957	50	1371	17	808	80
2848	79	1280	30	433	68
2082	84	1246	6		
1890	84	1046	18		
1746	4	981	68		



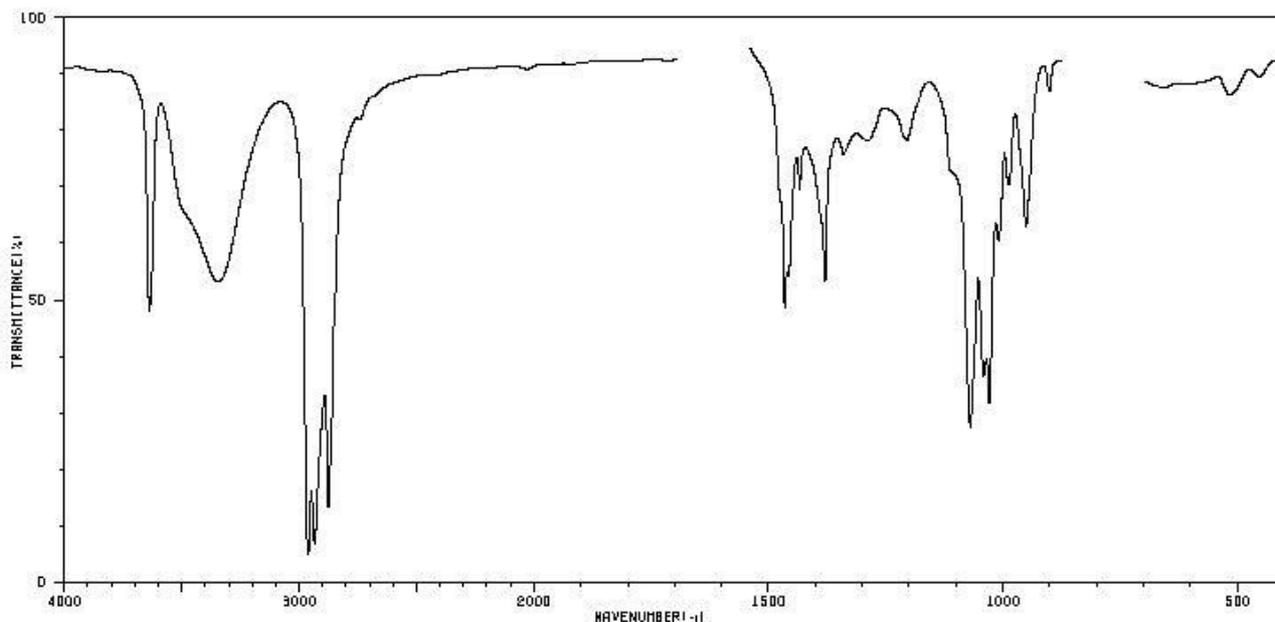
5°) Pour l'éthanoate de vinyle, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



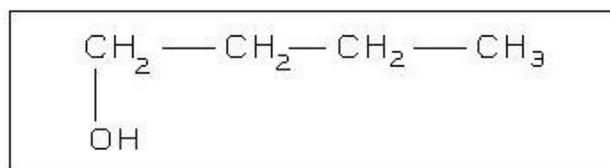
3093	86	1613	96	1140	10	827	84
1764	7	1426	84	1046	79	637	84
1649	41	1383	74	1020	57	592	78
1539	95	1369	42	977	72		
1528	95	1294	70	950	60		
1523	95	1254	74	874	55		
1518	95	1218	4	848	77		



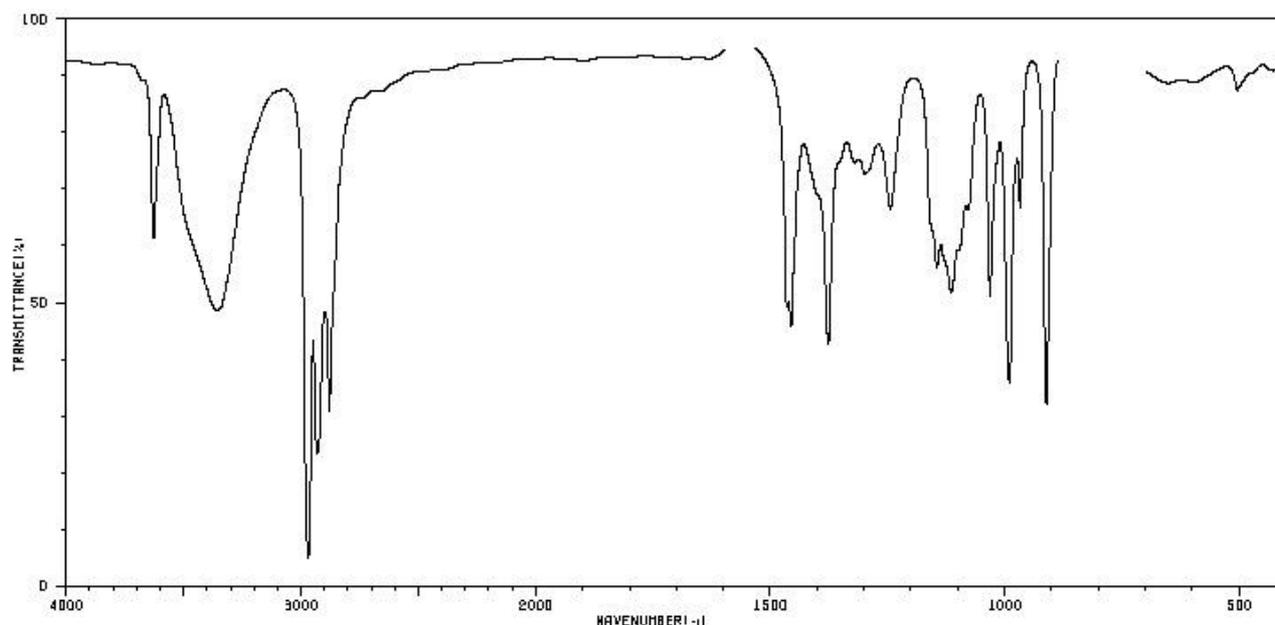
6°) Pour le butan-1-ol, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



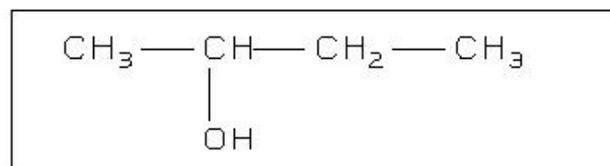
3636	46	1434	66	1029	30	516	84
3344	52	1380	52	1009	58	454	86
2961	4	1340	72	987	88		
2934	6	1288	74	951	60		
2875	12	1206	74	907	86		
1466	47	1070	26	901	84		
1457	62	1041	36	896	86		



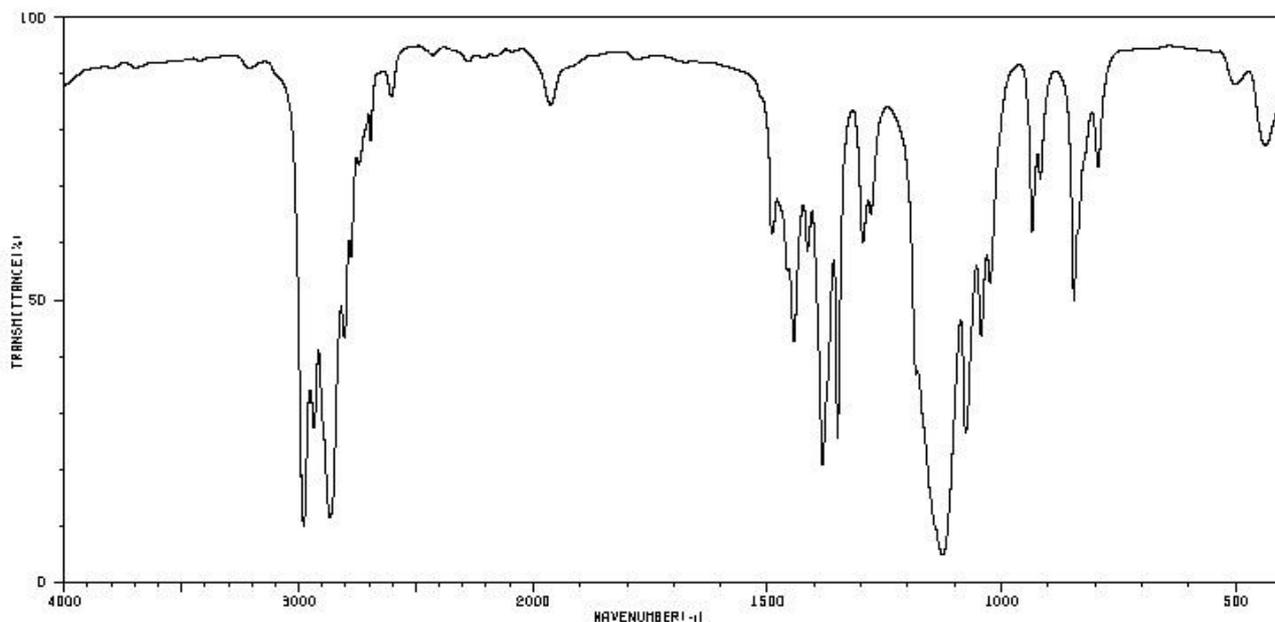
7°) Pour le butan-2-ol, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



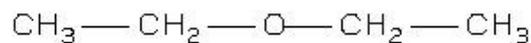
3627	66	1376	41	967	64
3355	47	1300	70	911	31
2969	4	1244	64	505	84
2930	22	1146	69	500	84
2879	30	1114	50		
1466	47	1032	49		
1456	44	990	36		



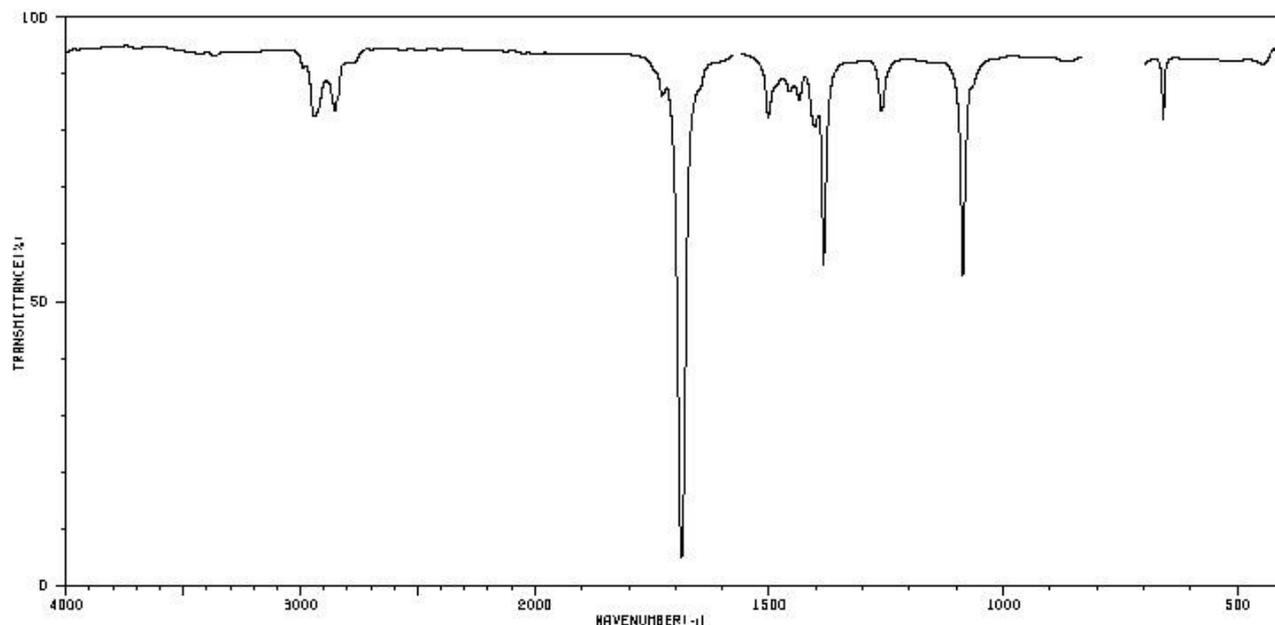
8°) Pour l'éthoxyéthane, quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



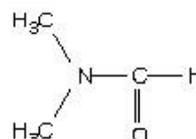
2989	17	2693	74	1383	20	1024	60
2979	9	2604	81	1351	24	935	58
2935	26	1962	81	1297	58	917	68
2868	10	1490	68	1279	62	846	47
2804	41	1457	53	1126	4	794	70
2777	55	1444	41	1077	25	501	84
2743	70	1416	67	1043	42	438	74



9°) Pour le N,N-diméthylformamide (DMF), quels sont les signaux caractéristiques des liaisons visibles sur ce spectre IR, précisez leur nombre d'onde (**tableau : σ en cm^{-1} | T en %**).



2940	79	1664	96	1260	79
2852	79	1559	95	1086	52
2842	81	1502	79	859	79
1729	84	1448	84		
1687	4	1435	81		
1574	95	1403	77		
1669	95	1384	63		



Cours S2PC.1 : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton appliquée à l'étude des molécules organiques

Moment magnétique nucléaire

Les noyaux sont caractérisés par un spin nucléaire et un moment magnétique nucléaire qui sont tous deux quantifiés : ils sont équivalents à de petits aimants.

$$\mu = \gamma \times S$$

S : spin

μ : moment magnétique nucléaire

γ : rapport gyromagnétique

Nous étudierons uniquement les noyaux d'hydrogène (proton) tels que $S = 1/2$.

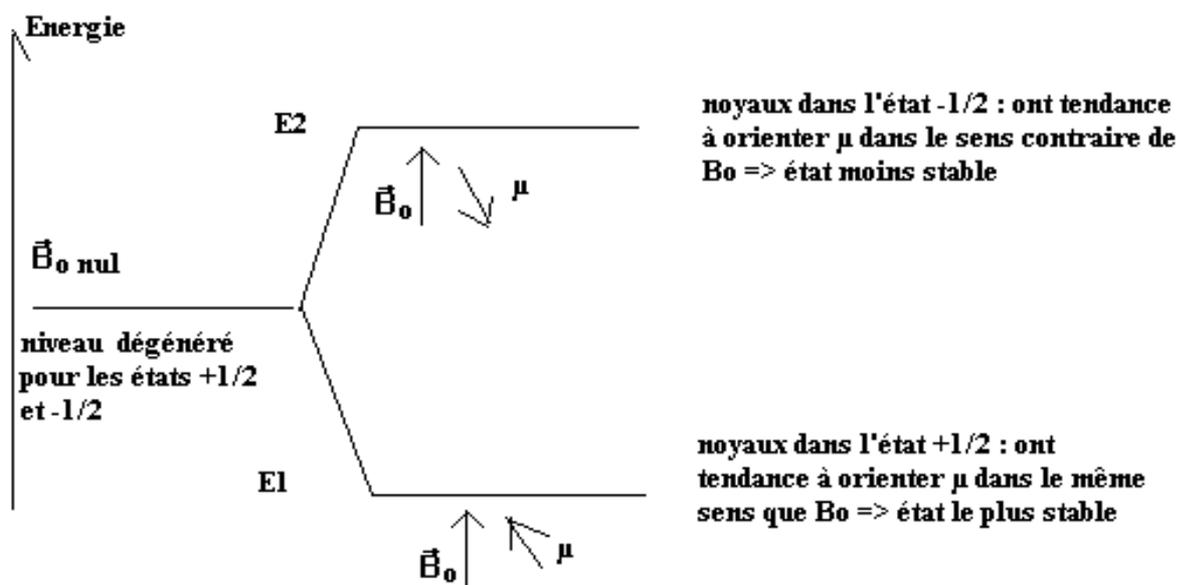
On a en fait deux états de spin possibles : $m_s = +1/2$ ou $-1/2$ (les deux petits aimants ont des sens d'orientation opposés) et deux moments magnétiques possibles (tout se passe comme si certains noyaux tournaient dans un sens et les autres dans l'autre sens).

En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les noyaux, quel que soit leur moment magnétique, ont la même énergie.

Principe de la RMN

Levée de dégénérescence dans un champ magnétique extérieur

Si on applique un champ magnétique extérieur B_0 (unité le Tesla, noté T), les noyaux interagissent différemment suivant l'état de leur moment magnétique ; certains s'orientent dans le même sens que le champ magnétique, d'autres en sens inverse. Ils ont alors des énergies différentes ; on dit qu'il y a « **levée de dégénérescence du niveau d'énergie** » :



$$E_1 = -\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \quad \text{et} \quad E_2 = +\frac{1}{2} \hbar \gamma B_0 \quad \text{avec} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi} \quad \text{et} \quad h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

La différence d'énergie vaut $E_2 - E_1 = \Delta E = \hbar \gamma B_0$:

- ΔE est très faible ;
- ΔE est proportionnelle au champ appliqué (valeur de B_0) ;
- ΔE dépend de la nature du noyau (valeur de γ).

Exemple : pour le proton, $\gamma = 2,675 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$ donc pour un champ magnétique B_0 variant de 2,5 à 11,5 T, on a ΔE variant de 0,7 à $3,2 \cdot 10^{-25} \text{ J}$.

Des noyaux dans l'état E_1 peuvent alors absorber de l'énergie (par exemple sous forme de photons) pour passer dans l'état E_2 : $\Delta E = E_2 - E_1 = \hbar \gamma B_0 = \frac{h \gamma B_0}{2\pi} = h \nu_0$

Soit $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$ variant de 100 MHz à 500 Mhz (hautes fréquences).

Ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda_0 = c/\nu_0 \approx 1 \text{ m}$; on est dans le domaine des ondes courtes.

Résonance

Après absorption du rayonnement de fréquence ν_0 , les populations des deux niveaux s'égalisent, on dit qu'il y a saturation. Le retour à l'équilibre constitue la relaxation du système qui correspond à un retour à l'état initiale par un basculement de spin à l'origine d'un courant de cycle qui est mesuré par une bobine entourant l'échantillon et qui est enregistré par l'appareillage. L'intensité du signal est alors proportionnelle aux nombres de noyaux qui changent de spin à la fréquence de résonance.

Influence de l'environnement

En pratique, les noyaux sont toujours dans un environnement qui leur constitue un écran magnétique par rapport au champ extérieur appliqué B_0 .

Cet effet d'écran dépend :

- de l'environnement électronique du noyau ;
- de la place du noyau dans la molécule dont il fait partie ;
- du milieu dans lequel la molécule se trouve (solution, produit pur).

Dans le cas d'un atome d'hydrogène, donc un ensemble proton + électron, la situation est donc liée à l'environnement chimique, plus précisément à la nature de l'atome auquel il est lié et à l'influence des plus proches voisins.

Lorsque l'atome est placé dans le champ émis par l'aimant de l'appareil B_0 , son noyau est en fait soumis à un champ B_{effectif} qui dépend de son environnement chimique tel que $B_{\text{effectif}} = B_0 (1 - \sigma)$ avec σ qui est une constante positive, appelée constante d'écran qui caractérise l'environnement électronique (ou chimique) du noyau.

Les photons susceptibles d'être absorbés pour faire passer les noyaux du niveau E_1 au niveau E_2 ont donc une fréquence ν_0' légèrement plus faible que ν_0 :

$$\Delta E = h \nu_0 = \hbar \gamma B_0 \text{ et } \Delta E' = h \nu_0' = \hbar \gamma (B_0)(1 - \sigma) \text{ soit } (\nu_0)' = \nu_0(1 - \sigma) < \nu_0$$

L'écart est de quelques centaines de hertz au maximum (pour une valeur de 100 à 200 MHz !). C'est cependant ce petit écart qui va permettre de caractériser l'environnement chimique des noyaux étudiés.

Conclusion : on aura autant de fréquences absorbées ν_0' (notée ν_e par la suite) qu'il y a de noyaux ayant un environnement chimique différent.

Exemple : un proton lié à un oxygène ne présente pas la même constante d'écran qu'un proton lié à un carbone, ils n'absorberont pas à la même fréquence.

Application à l'étude des structures chimiques ; spectres RMN

Déplacement chimique en RMN du proton

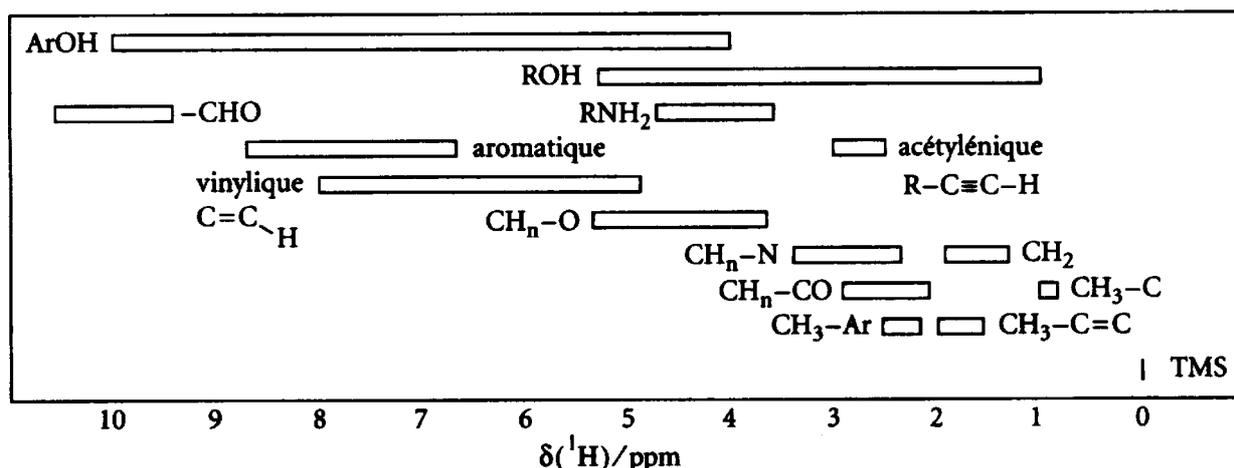
Pour ne plus dépendre de la fréquence ν_0 de l'appareil, on doit utiliser un étalon interne qui servira de référence et qui permettra de régler les appareils afin d'obtenir des spectres avec les mêmes caractéristiques. On fixe une fréquence de référence ν_{ref} , qui est celle des protons du tétraméthylsilane (TMS) $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$.

Le déplacement chimique est alors défini comme $\delta = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_e) \times 10^6 = \frac{(\nu_e - \nu_{\text{ref}})}{\nu_0} \times 10^6$; cette valeur est exprimée en ppm (partie par million à cause du 10^6) car les écarts sont très faibles.

Le déplacement chimique est un rapport de fréquence qui est indépendant de B_0 alors que ν_e , ν_{ref} et ν_0 le sont. Ses valeurs ne dépendront donc pas de l'appareil utilisé (de la valeur de B_0 appliqué).

Exemple : si $(\nu_e - \nu_{\text{ref}}) = 200$ Hz et $\nu_0 = 100$ MHz alors $\delta = \frac{(\nu_e - \nu_{\text{ref}})}{\nu_0} = \frac{200}{(100 \times 10^6)} \times 10^6 = 2$ ppm

Ci-dessous les valeurs de déplacement chimique des protons pour différentes fonctions chimiques.



Protons magnétiquement équivalents

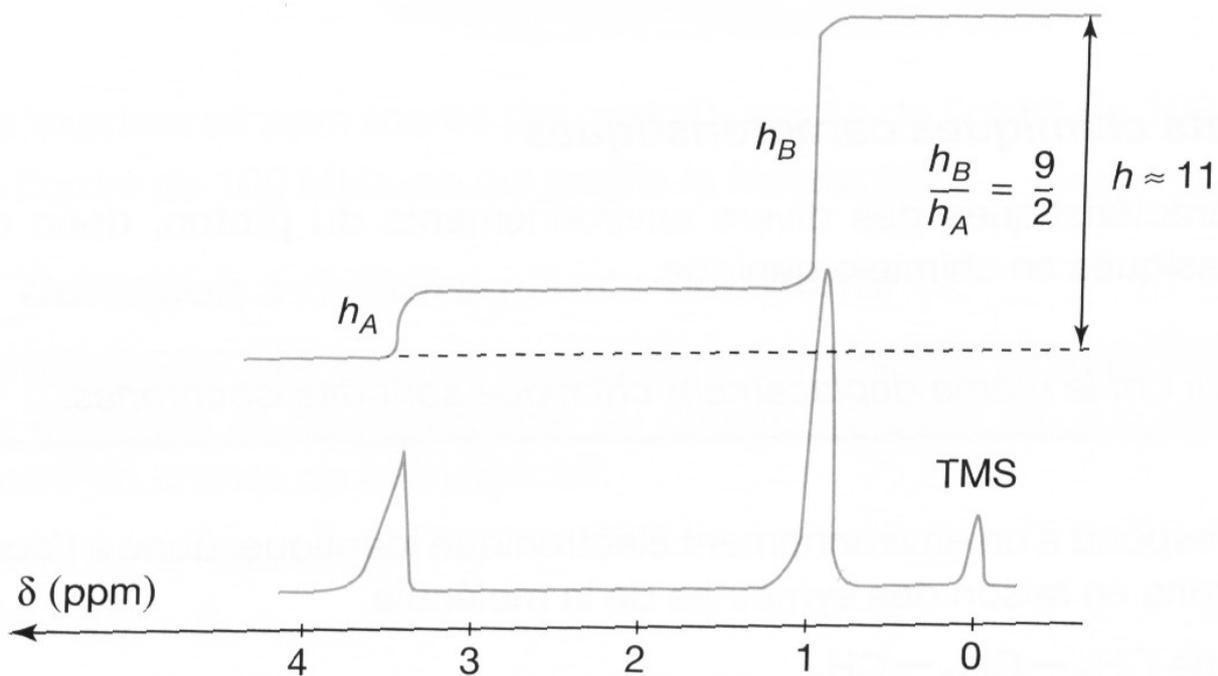
Si deux protons sont interchangeables, on dit qu'ils sont magnétiquement équivalents et ils ont le même déplacement chimique. Dans les faits, on les reconnaît si leur substitution par un autre atome donne pour chacun d'eux, des molécules identiques ou énantiomères. Ainsi, les deux H de CH_2Cl_2 , ou les quatre H de $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ sont équivalents.

Courbe d'intégration

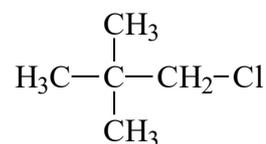
La surface d'un signal d'un groupe de protons magnétiquement équivalents est proportionnelle au nombre de protons qu'il représente.

Les différents paliers de la courbe d'intégration en escalier reflètent les différentes valeurs des intégrations obtenues pour l'aire de chacun des signaux détectés. Les hauteurs des différents paliers sont donc proportionnelles aux aires des signaux et donc aux nombres de protons équivalents.

Le rapport de ces différentes intégrations permet d'obtenir le rapport du nombre de protons appartenant à chacun des signaux observés.

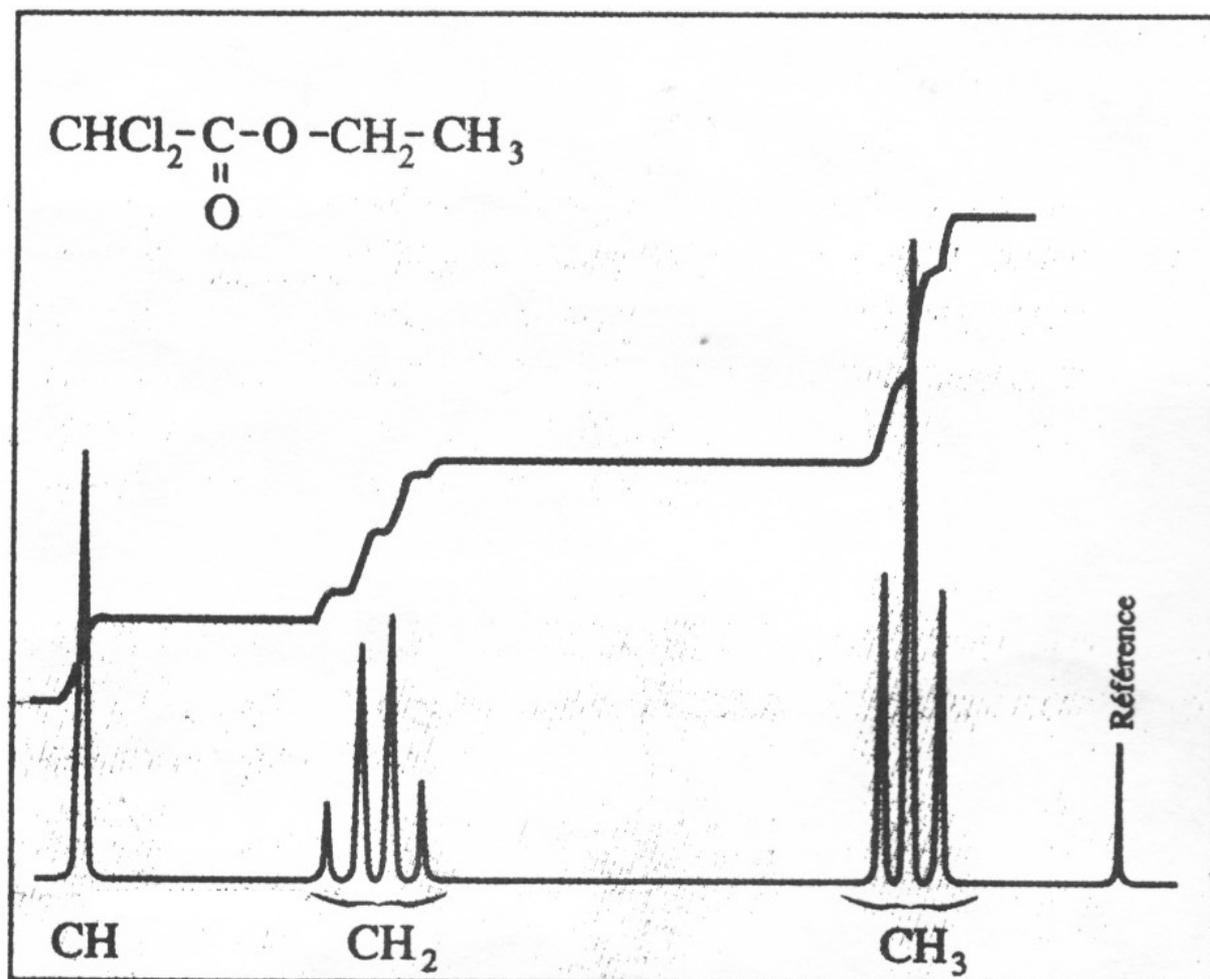


Exemple et utilisation d'une courbe d'intégration pour le spectre RMN du 1-chloro-2,2-diméthylpropane ci-contre :



Couplage spin-spin

Exemple de spectre RMN avec couplage spin-spin



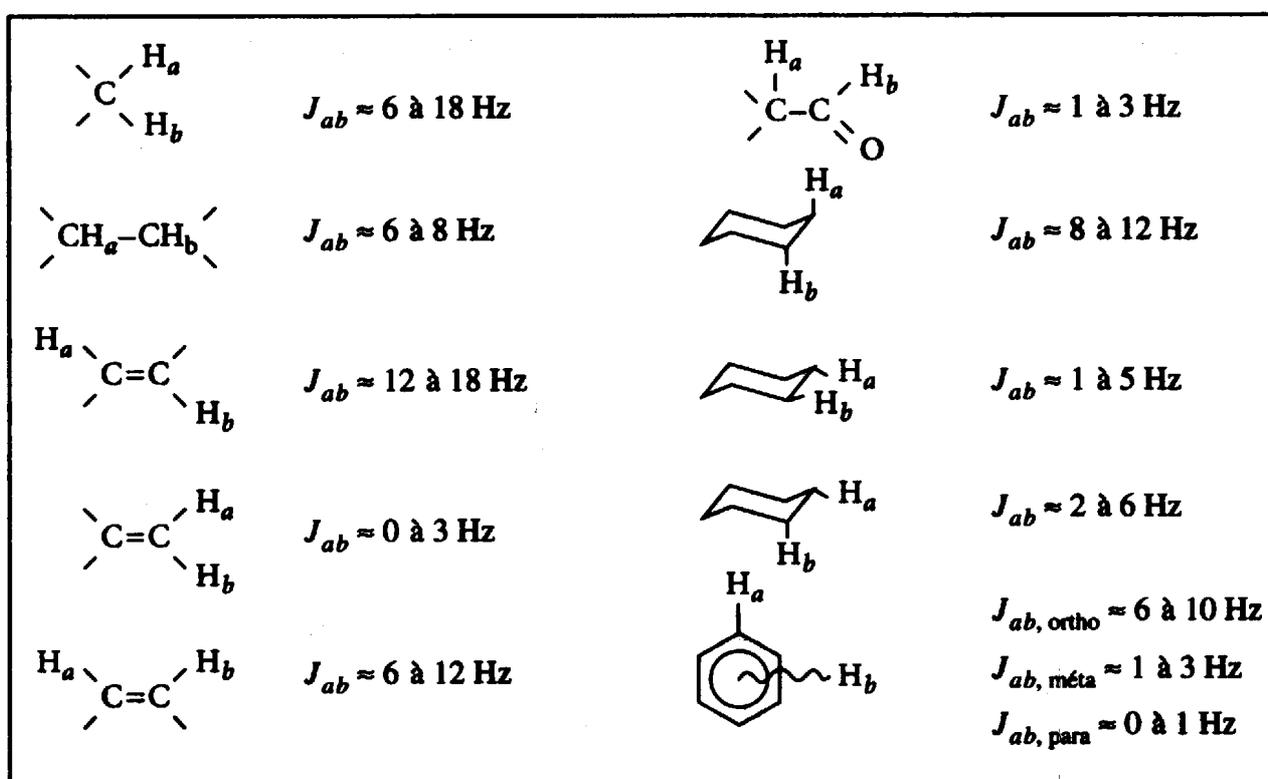
Principe du couplage spin-spin entre deux noyaux

Dans l'état fondamental les noyaux d'hydrogène ont autant de chances de présenter un spin $+1/2$ que de présenter un spin $-1/2$. Lorsqu'il est soumis aux effets d'un seul noyau voisin, le proton étudié peut donc se trouver dans deux situations d'égale probabilité. Il peut percevoir le proton voisin dans l'état de spin $m_s = +1/2$, ou dans l'état de spin $m_s = -1/2$. Il faut par conséquent prendre en considération l'interaction entre les spins des noyaux.

Celle-ci, appelée interaction spin-spin, se traduit par un dédoublement du signal de résonance. Les deux fréquences sont centrées sur ν_c . On définit la constante de couplage J entre les deux noyaux. Les deux nouvelles fréquences de résonance $\nu_+ = \nu_c + J/2$ et $\nu_- = \nu_c - J/2$ sont séparées de J Hertz.

Si on mesure les déplacements chimiques de ces deux signaux, on calcule la constante de couplage à partir de la fréquence de l'appareil : $J(\text{Hz}) = \Delta \nu = \frac{\Delta \delta (\text{ppm})}{10^6} \times \nu_0 (\text{Hz}) = \Delta \delta (\text{ppm}) \times \nu_0 (\text{MHz})$

Quelques constantes de couplage en RMN du proton



Quelques règles sur le couplage spin-spin

- Le couplage entre protons (magnétiquement) équivalents n'apparaît pas sur un spectre. Ainsi la propane ne donne qu'un seul pic de résonance (un singulet) à $\delta = 1,95$ ppm, les 6 protons étant équivalents.
- Un proton porté par un hétéroatome n'est en général pas couplé à ses voisins. Par exemple, dans le méthanol, il n'y a pas de couplage entre le proton du groupe hydroxyle et les 3 protons équivalents du groupe méthyle. Le spectre est constitué de 2 singulets.
- De façon générale, le couplage entre protons diminue rapidement avec la distance : si deux protons sont séparés par plus de 3 liaisons, on peut considérer que $J \approx 0$ Hz, par exemple :

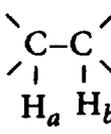
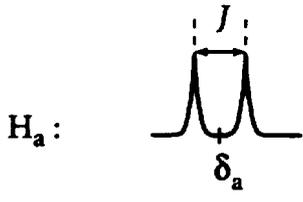
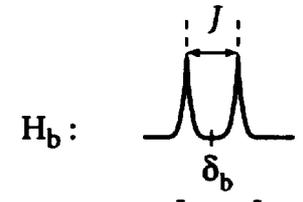
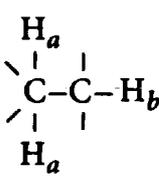
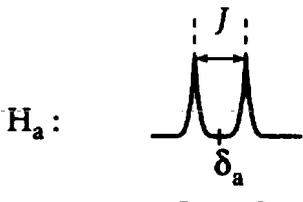
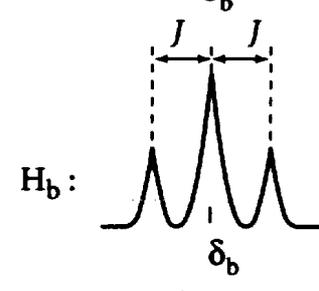
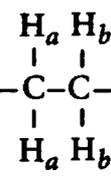
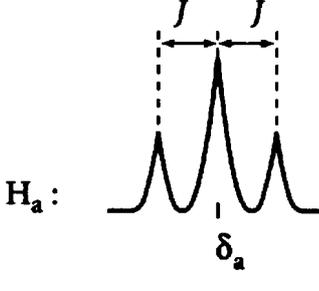
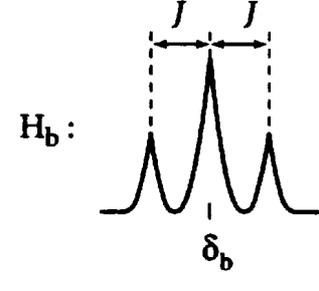
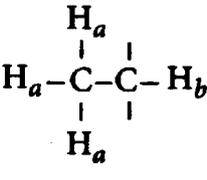
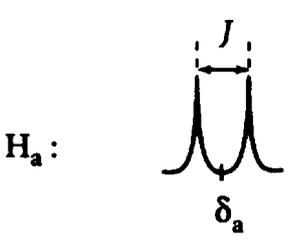
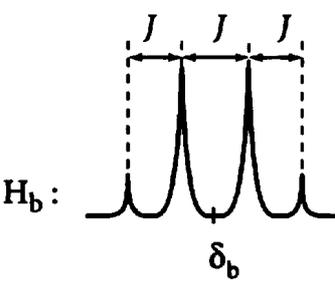
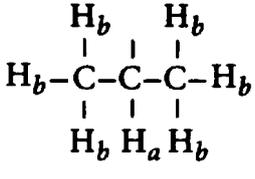
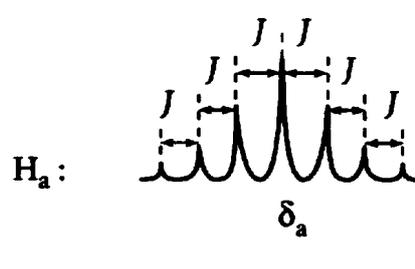
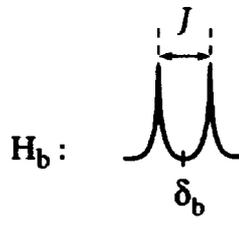


Motifs de structure fine en RMN

Le cas de deux noyaux voisins peut se généraliser à des systèmes plus complexes ; pour cela, il faut considérer un certain nombre de règles de construction :

- la constante de couplage entre deux voisins est mutuelle, c'est-à-dire que $J_{a \rightarrow b} = J_{b \rightarrow a}$.
- **Règle n + 1** : la multiplicité du signal (multiplet) d'un proton dépend du nombre **n** de voisins magnétiquement équivalents qui sont couplés avec lui, le nombre de pic du signal est égal à **(n + 1)**.
- l'intensité relative des pics du multiplet, qui dépend des combinaisons des spins des **n** voisins magnétiquement équivalents, suit les valeurs des coefficients du binôme de Pascal **(a + b)ⁿ**.

L'interaction mutuelle spin-spin permet de définir des figures de couplage ci-dessous :

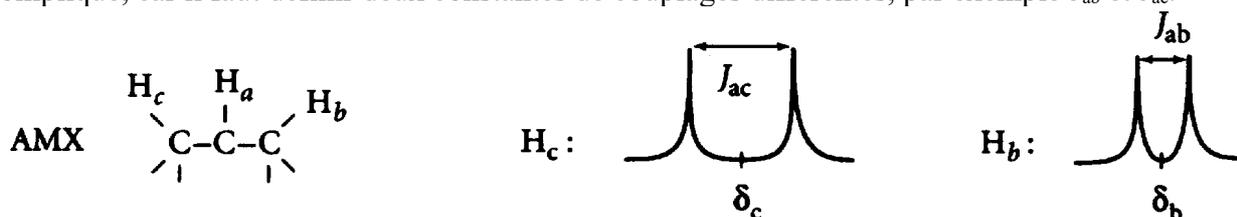
Couplage	structure	motifs de fragmentation	
AX		H_a : 	H_b : 
A ₂ X		H_a : 	H_b : 
A ₂ X ₂		H_a : 	H_b : 
A ₃ X		H_a : 	H_b : 
A ₆ X		H_a : 	H_b : 

Pour résumer on a ci-dessous les massifs les plus fréquents que l'on distingue en fonction de leur multiplicité :

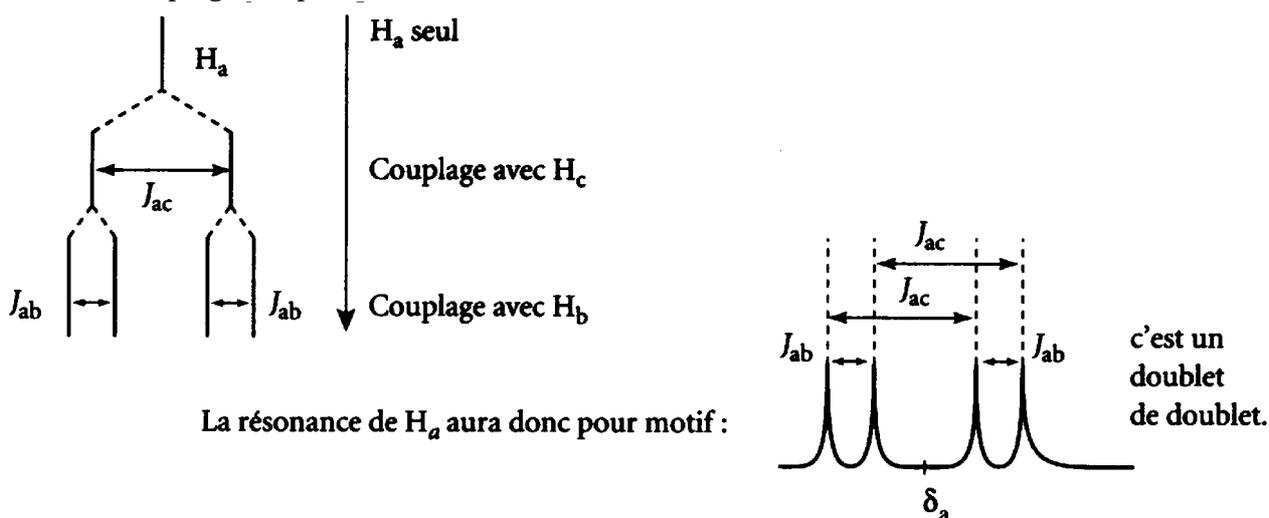
nombre de pics	1 pic	2 pics	3 pics	4 pics	7 pics
nombre de voisins	0 H	1 H	2 H	3 H	6 H
nom du multiplet	singulet	doublet	triplet	quadruplet	heptuplet
intensité relative	1	1 - 1	1 - 2 - 1	1 - 3 - 3 - 1	1 - 6 - 15 - 20 - 15 - 6 - 1

Couplages avec plusieurs protons non équivalents

Si un proton est couplé avec deux protons non équivalents, alors la figure de couplage se complique, car il faut définir deux constantes de couplages différentes, par exemple J_{ab} et J_{ac} .



Pour obtenir le motif de fragmentation de la résonance de H_a , on applique successivement les différents couplages de plus fort au moins fort. Donc ici :



N.B. : si $J_{ab} = J_{ac}$ alors le doublet de doublet devient un triplet, c'est comme si les deux hydrogènes non équivalents H_a et H_b étaient « équivalents » ; il faudra donc faire attention à cette éventualité dans l'interprétation des spectres.

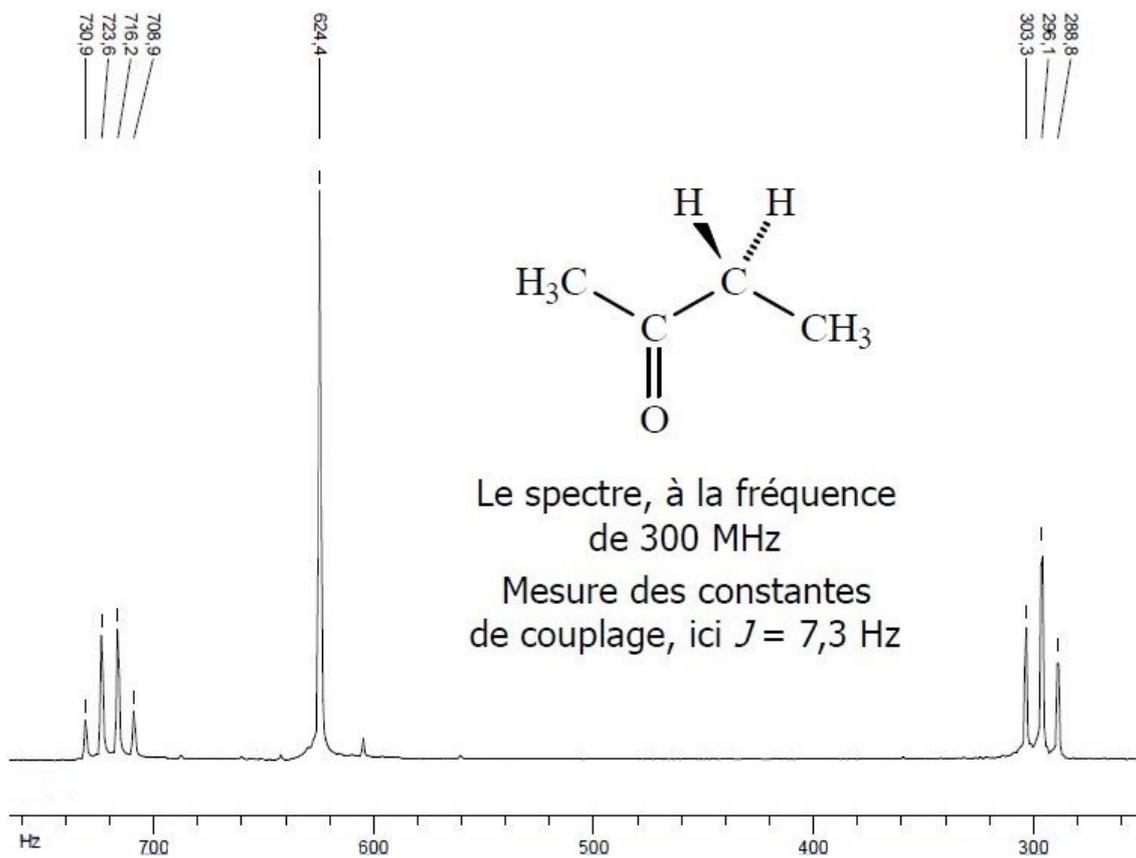
Mesure d'une constante de couplage

Si le spectre est donné avec une échelle en Hz (**spectre 1**), il suffit de prendre les fréquences en Hz des pics du multiplet et de faire la différence de celles de deux signaux successifs d'un même massif :

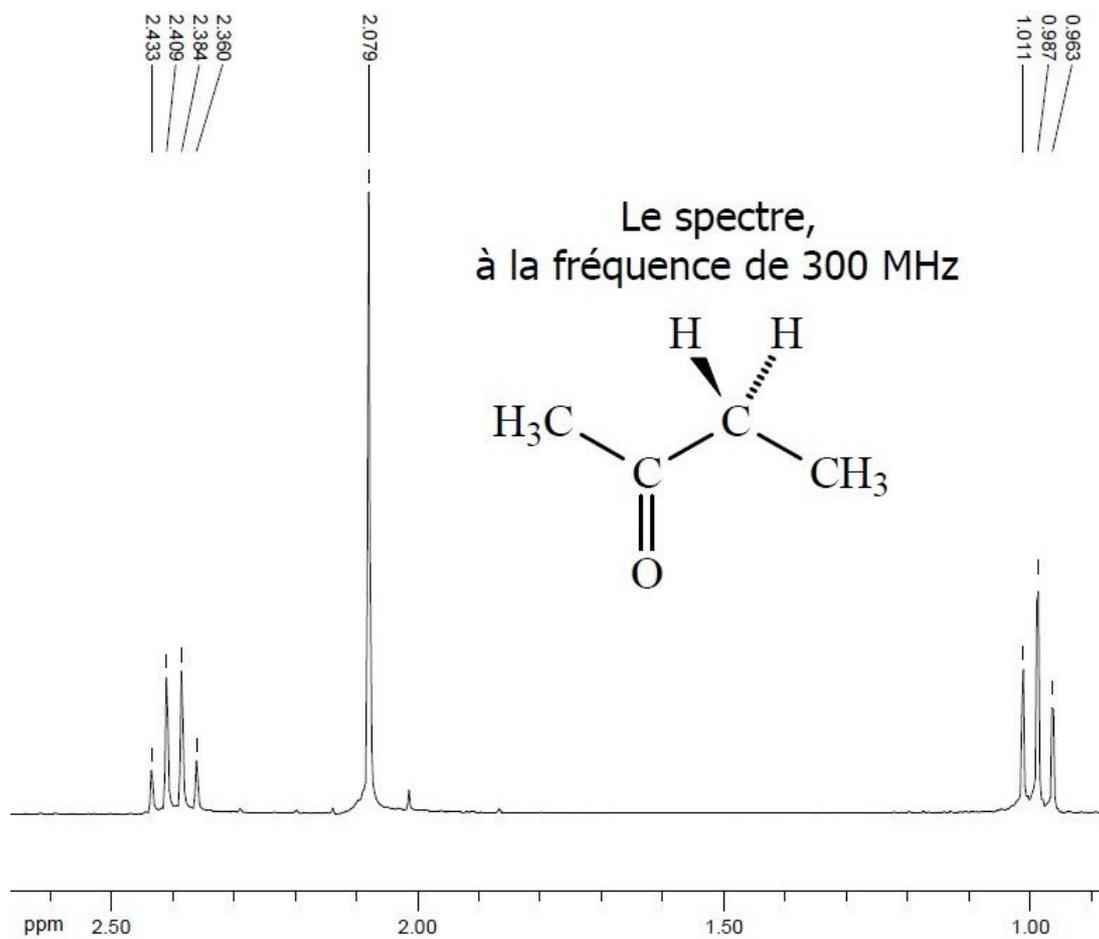
730,9 - 723,6 = 723,6 - 716,2 = 716,2 - 708,9 = 7,3 ± 0,1 Hz pour le quadruplet
 et 303,3 - 296,1 = 296,1 - 288,8 = 7,3 ± 0,1 Hz pour le triplet.

Si le spectre est donné avec une échelle en ppm (**spectre 2**), il faut prendre les déplacements chimiques en ppm des pics du multiplet, faire la différence de ceux de deux signaux successifs d'un même massif et multiplier par la fréquence de l'appareil ν_0 en MHz :

2,433 - 2,409 = 2,409 - 2,384 = 2,384 - 2,360 = 0,024 ± 0,001 ppm => $J = 7,2$ Hz pour le quadruplet
 et 1,011 - 0,987 = 0,987 - 0,963 = 0,024 ppm => $J = 7,2$ Hz pour le triplet.



Spectre 1



Spectre 2

Activité S2PC.2 : Détermination structurale par spectroscopie RMN

Table des déplacements chimiques moyens δ des atomes d'hydrogène en fonction de leur environnement chimique (référence : TMS) :

Protons CH ₃	δ	Protons CH ₂	δ	Protons CH	δ
Lié à un C AX₃ :		Lié à un C AX₃ :		Lié à un C AX₃ :	
CH ₃ -C	0,9	CH ₂ -C	1,3	CH-C	1,5
CH ₃ -C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,15	CH ₂ -C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,3	CH-C-OH(ou OR)	1,6-2
CH ₃ -C-Ar	1,25	CH ₂ -C-Ar	1,6	CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -C-OH(ou OR)	1,15-1,3	CH ₂ -C-OH(ou OR)	1,8		
En α d'une insaturation:		En α d'une insaturation:		En α d'une insaturation:	
CH ₃ -C=C	1,6	CH ₂ -C=C	2,1-2,3	CH-C=C	2,5
CH ₃ -CO-OR	2,0	CH ₂ -C \equiv C	2,6	CH-C \equiv N	2,7
CH ₃ -CO-OH	2,1	CH ₂ -CO-OR	2,2	CH-CO-OH	2,6
CH ₃ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2-2,1	CH ₂ -CO-OH	2,35	CH-CO-R	2,5-2,7
CH ₃ -C=C-C=O		CH ₂ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,2	CH-Ar	3,0
CH ₃ -CO-R	2,0	CH ₂ -C=C-C=O	2,4	CH-CO-Ar	3,3
CH ₃ -Ar	2,1-2,2	CH ₂ -CO-R	2,4		
CH ₃ -CO-Ar	2,3-2,4	CH ₂ -Ar	2,7		
	2,6	CH ₂ -CO-Ar	2,9		
Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome	
CH ₃ -NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,3	CH ₂ -NH ₂ (ou NR ₂)	2,5	CH-NH ₂ (ou NR ₂)	2,9
CH ₃ -NH-COR	2,8-2,9	CH ₂ -NH-COR	3,3	CH-NH-COR	3,8-4,1
CH ₃ -OR	3,3	CH ₂ -OR	3,4	CH-OR	3,7
CH ₃ -OH	3,4	CH ₂ -OH	3,6	CH-OH	3,9
CH ₃ -OCOR	3,7	CH ₂ -OCOR	4,2	CH-OCOR	4,8-5,1
CH ₃ -OAr	3,8	CH ₂ -OAr	4,0	CH-OAr	4,0
CH ₃ -NO ₂	4,3	CH ₂ -NO ₂	4,4	CH-NO ₂	4,5-4,7
Protons liés à un C insaturé :		Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.			
-C \equiv CH	1,8-3,1	OH		NH	
-C=CH-	4,5-6,0	Alcool (ROH) : 0,7-5,5		Amine aliphatique (RNH ₂ , RNH-) : 0,6-5,0	
ArH	6,5-8,2	Phénol (ArOH) : 4,5-7,1		Amine aromatique (ArNH ₂ , ArNH-) : 2,9-4,7	
	(benzène : 7,27)	Amides (-CO-NH ₂ , CO-NH-) : 6,0-8,5			
		Acide (R-CO-OH) : 10,5-12,5			
RCH=O	9,5-10,0				
ArCH=O	9,7-10,5				

activité S2PC2.1 Déplacement chimique et environnement

On observe dans les tables les déplacement chimiques pour les composés suivants, conclure.

	CH ₃ Cl	CH ₃ Br	CH ₃ I	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	CH ₃ CH ₂ Cl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	(CH ₃) ₂ CHCl
δ (ppm)	3,0	2,7	2,2	5,2	7,3	1,5 et 3,5	0,9 ; 1,6 et 3,3	1,1 et 3,7

activité S2PC2.2 Attribution de spectres RMN du proton de différents chloroalcanes

On cherche à attribuer les spectres ci-dessous (les nombres de H magnétiquement équivalents sont notés à côté des signaux sur les spectres) aux composés suivants : 1-chlorobutane ; 2-chlorobutane ; 1-chloro-2-méthylpropane ; 2-chloro-2-méthylpropane ; 1-chloropentane.

Justifier votre raisonnement et indiquer les figures de couplage observées.

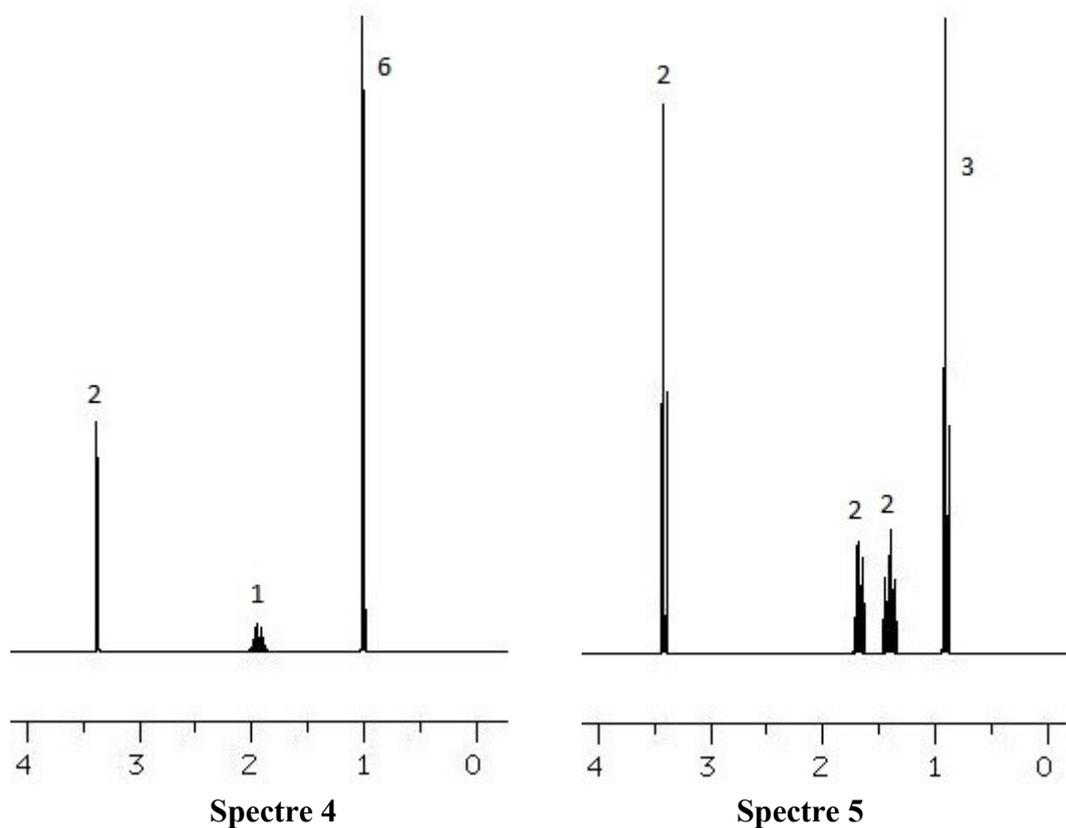
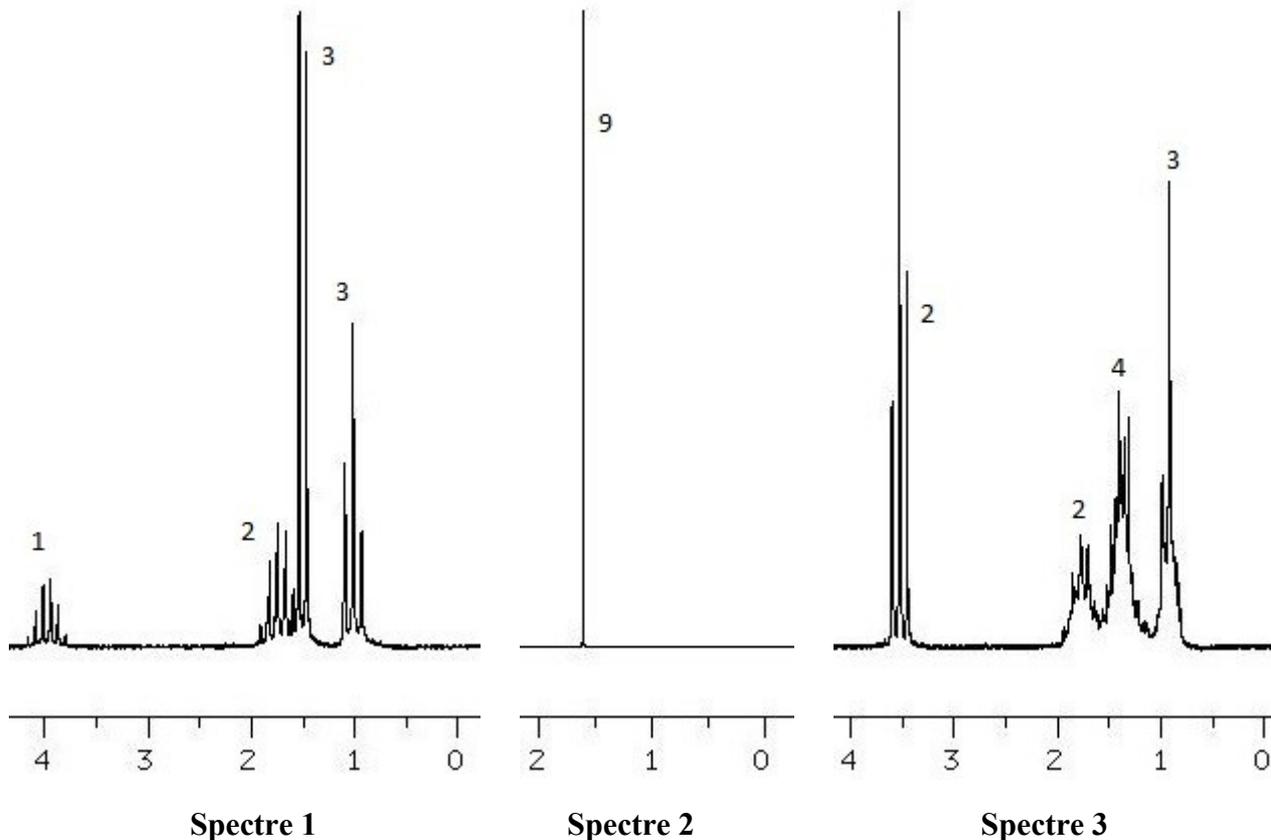
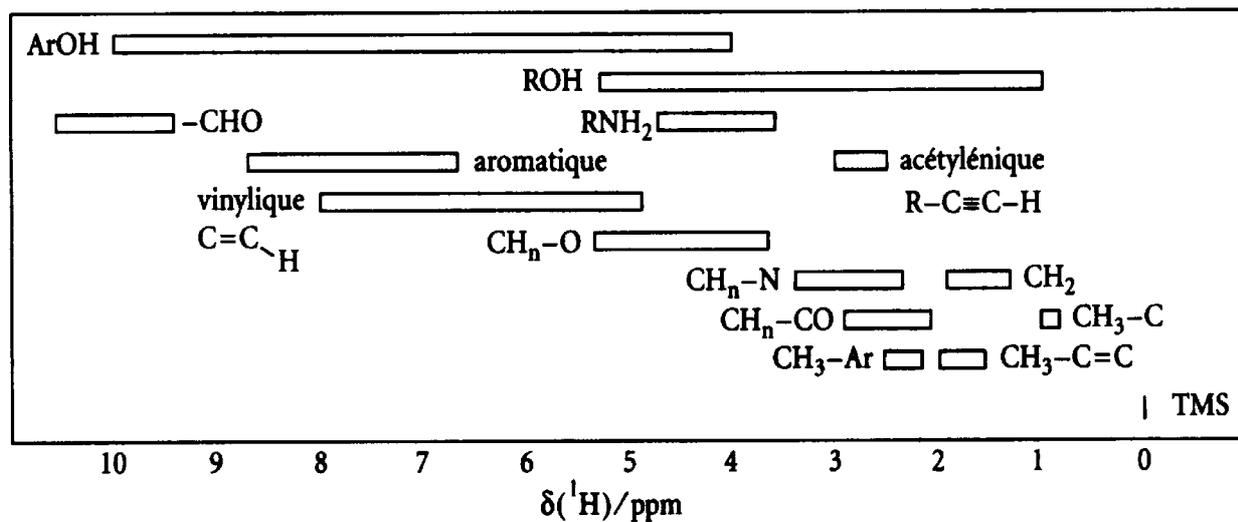


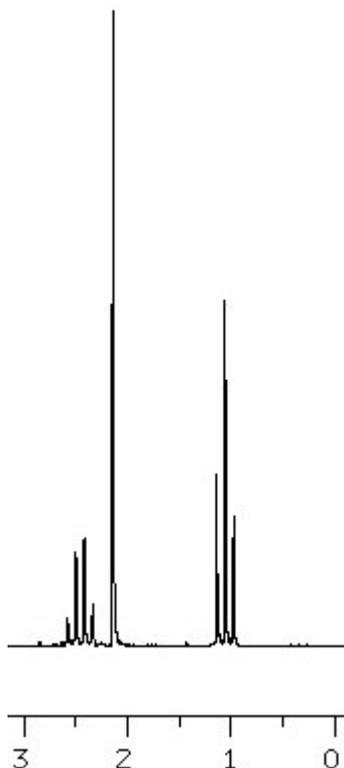
Diagramme simplifié des déplacements chimiques des atomes d'hydrogène en fonction de leur environnement chimique (référence : TMS) :



activité S2PC2.3 Analyse de spectres RMN du proton de différents composés carbonylés

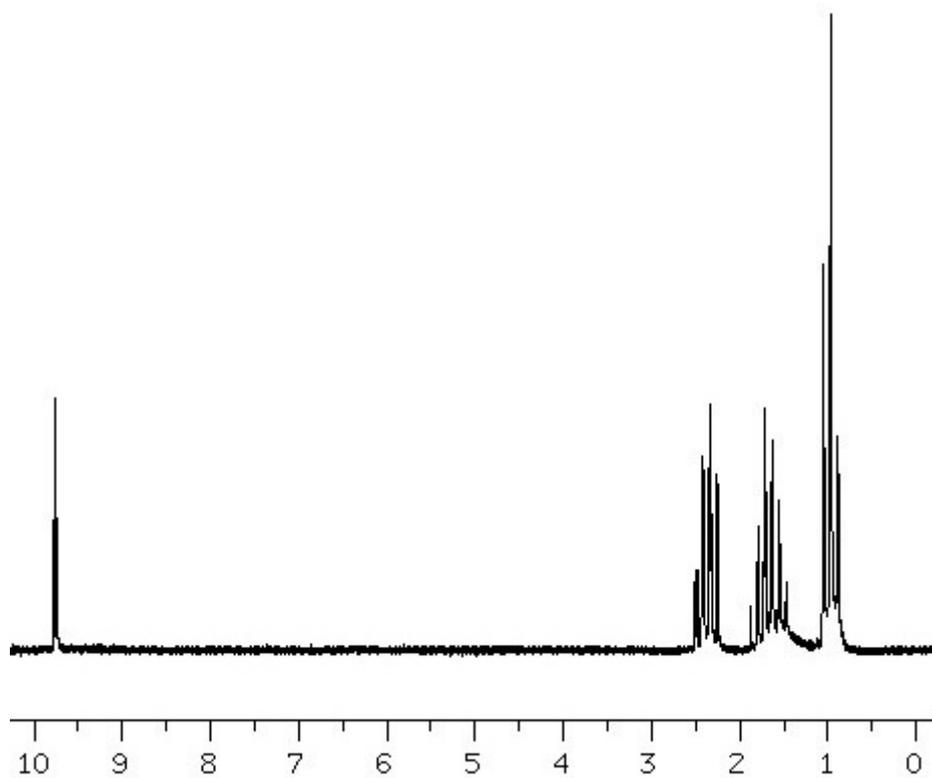
Attribuer les différents signaux des trois spectres suivant en fonction de leur déplacement chimique et des figures de couplage observée en justifiant votre raisonnement.

Butanone



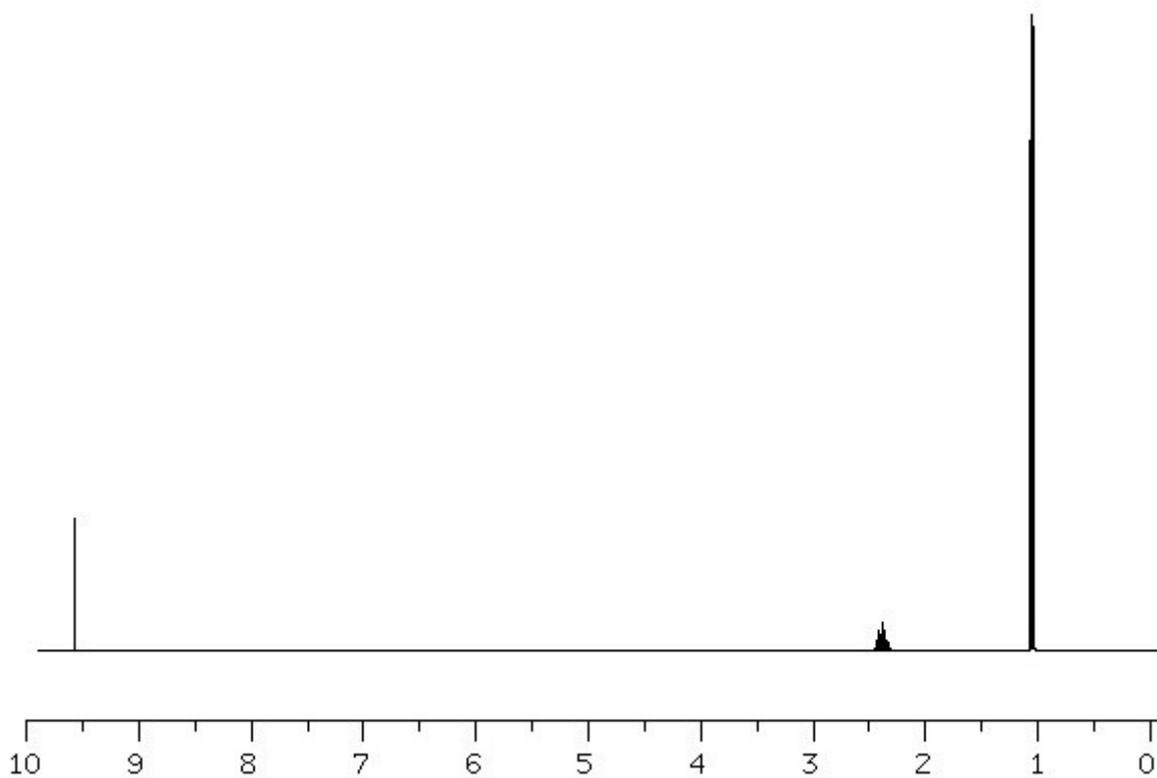
H(A) : 2,45 ppm quadruplet ; H(B) : 2,14 ppm singulet ; H(C) : 1,06 ppm triplet

butanal



H(A) : 9,76 ppm triplet ; H(B) : 2,37 ppm multiplet ;
H(C) : 1,64 ppm multiplet ; H(D) : 0,97 ppm triplet

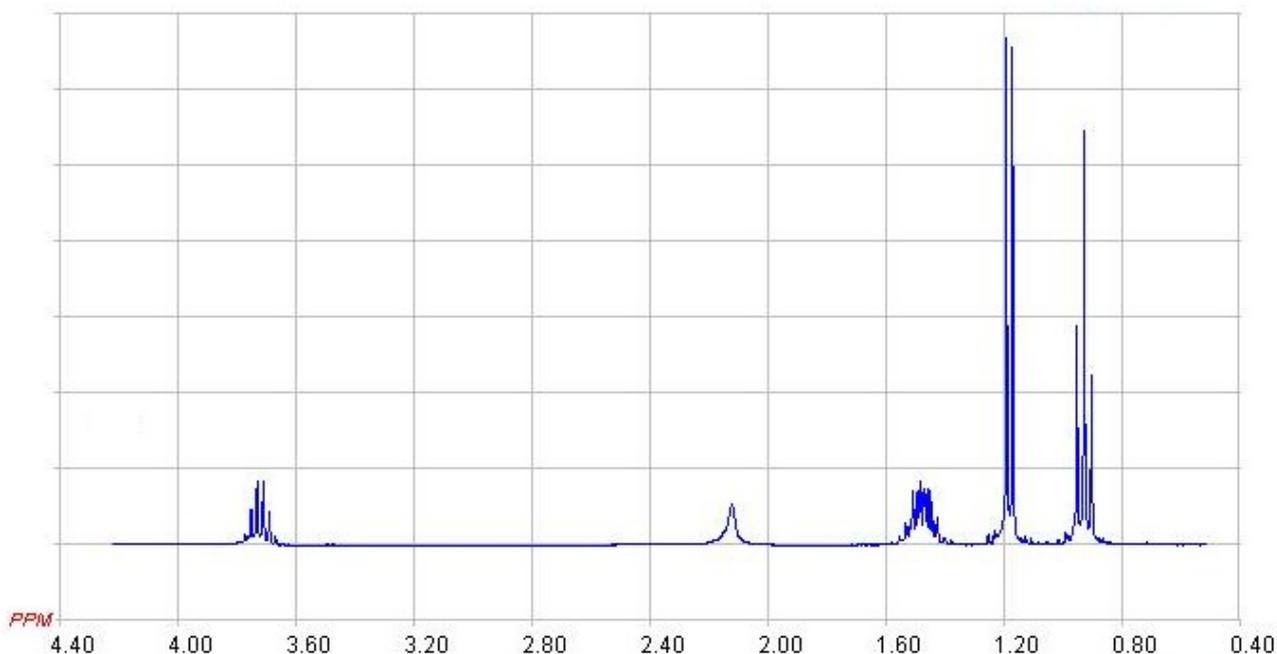
2-méthylpropanal



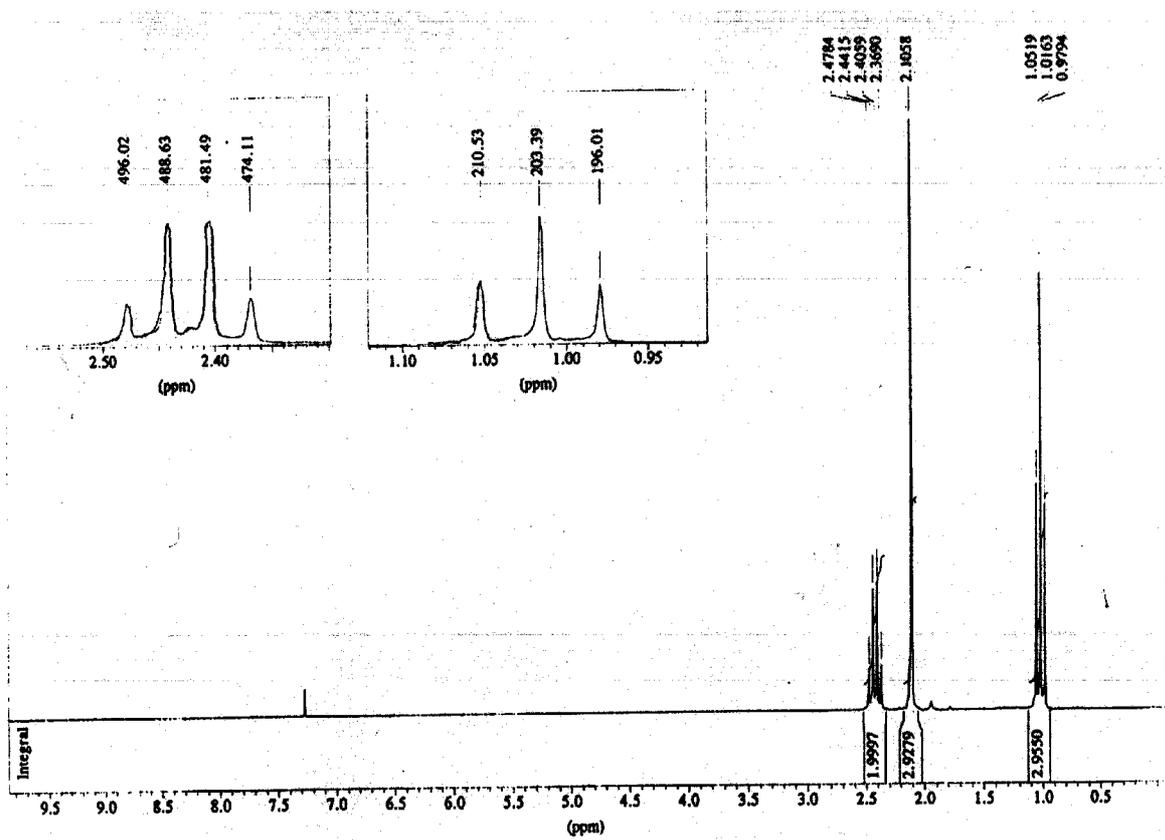
H(A) : 2,39 ppm multiplet ; H(B) : 1,06 ppm doublet ; H(C) : 9,57 ppm doublet

activité S2PC2.4 Spectroscopie RMN

1°) Le spectre ci-dessous est celui d'un des isomères du butanol : justifier les signaux observés (déplacement chimique, nature des massifs, couplages des protons, nombre d'hydrogène équivalent) et déterminer l'isomère étudié.



2°) Le spectre ci-dessous est celui de la butanone : attribuer les différents massifs, calculer la constante de couplage des H non équivalents en Hz et en ppm. Quelle était la fréquence de travail de l'appareil de spectroscopie RMN ^1H qui a permis de faire ce spectre ?



activité S2PC2.5 Prédiction de spectres RMN et IR

On s'aidera des tables fournies précédemment pour donner les déplacements chimiques.

1°) Proposer l'allure des spectres RMN 1H des produits suivants :



2°) Quels signaux seraient détectables dans leurs spectres IR ?

Tableaux des déplacements chimiques des atomes d'hydrogène en ppm (référence : TMS) :

CH ₃ -		-CH ₂ -		-C<	
proton	δ	proton	δ	proton	δ
CH ₃ -C	0,9	-C-CH ₂ -C	1,3	-C-CHC	1,5
CH ₃ C-C-C=C	1,1	-C-CH ₂ -C-C=C	1,7	-C-CH-C-O	2,0
CH ₃ -C-O	1,4	-C-CH ₂ -C-O	1,9	-CH-Ar	3,0
CH ₃ -C=C	1,6	-C-CH ₂ -C=C	2,3	-C-CH-CO-R	2,7
CH ₃ -Ar	2,3	-C-CH ₂ -Ar	2,7	-C-CH-O-R	3,7
CH ₃ -CO-R	2,2	-C-CH ₂ -CO-R	2,4	-C-CH-O-H	3,9
CH ₃ -CO-Ar	2,6	-C-CH ₂ -CO-O-R	2,2	-C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ -CO-O-R	2,0	-C-CH ₂ -O-R	3,4	-C-CH-N	2,8
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4	-C-CH ₂ -O-H	3,6	-C-CH-NO ₂	4,7
CH ₃ -CO-N-R	2,0	-C-CH ₂ -O-Ar	4,3	-C-CH-Cl	4,0
CH ₃ -O-R	3,3	-C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	-C-CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -OH	3,4	-C-CH ₂ -N	2,5	-C-CH-Br	3,6
CH ₃ -O-Ar	3,8	-C-CH ₂ -S	2,4	-C-CH-C-Br	1,7
CH ₃ -O-CO-R	3,7	-C-CH ₂ -NO ₂	4,4	-C-CH-I	4,2
CH ₃ -N	2,3	-C-CH ₂ -C-NO ₂	2,1	-C-CH-C-I	1,9
CH ₃ N ⁺	3,3	-C-CH ₂ -C=C-CO	2,4	-C-CH-CN	2,7
CH ₃ S	2,1	-C=C(CH ₂)-CO	2,4		
CH ₃ -C-NO ₂	1,6	-C-CH ₂ -Cl	3,4		
CH ₃ -C=C-CO	2,0	-C-CH ₂ -C-Cl	1,7		
-C=C(CH ₃)-CO	1,8	-C-CH ₂ -Br	3,3		
CH ₃ -Cl	3,0	-C-CH ₂ -C-Br	1,7		
CH ₃ -C-Cl	1,5	-C-CH ₂ -I	3,1		
CH ₃ -Br	2,7	-C-CH ₂ -C-I	1,8		
CH ₃ -C-Br	1,7	-C-CH ₂ -CN	2,3		
CH ₃ -I	2,2	-CO-CH ₂ -Ar	3,8		
CH ₃ -C-I	1,9				
CH ₃ -CN	2,0				