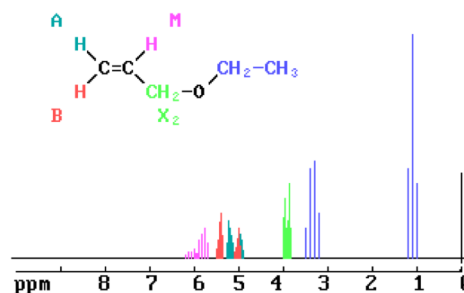


CHAP 02 : ANALYSES SPECTROSCOPIQUES

S'APPUIE LARGEMENT SUR DES RAPPELS
DE TS



Lu dans les rapports de jury

- En infrarouge, [...], le massif important et presque toujours présent dans le spectre IR dans la région des 2900-3000 cm^{-1} est attribué à toutes les elongations de liaison possible sauf celle de la liaison C-H ! **(X)**
- Il est nécessaire de réfléchir un tant soit peu pour l'attribution des bandes IR. Les tables fournissent des « fourchettes » de nombre d'onde observé. Il est possible de quitter ces « fourchettes » et d'observer des déplacements de nombre d'onde en raison notamment de fonctions conjuguées. **(CCP)**
- [En IR], de nombreux candidats sont sanctionnés lorsqu'ils attribuent une bande à un atome ou encore à un groupe d'atomes et non à une liaison diatomique. **(CCP)**
- La détermination des structures à l'aide de données spectroscopiques ne nécessite pas obligatoirement la lecture préliminaire des tables de RMN. L'analyse du nombre de signaux, de leur intensité puis de leur multiplicité est parfois plus révélatrice. **(Centrale)**
- [Pour la RMN], certains candidats irréductibles n'ont pas présenté leurs résultats sous la forme d'un tableau et sont donc sanctionnés. **(CCP)**
- [Certains] se perdent en commençant en RMN par étudier les déplacements chimiques de manière très précise par rapport aux tables de données fournies, sans regarder en premier lieu les multiplicités, ni même compter le nombre total de protons repérables sur les spectres, ou en IR par étudier de manière détaillée la région de l'empreinte digitale. **(ENS)**

Extrait du programme officiel

Spectroscopies d'absorption UV-visible et IR.

Spectroscopie de RMN du proton :

- notion de déplacement chimique et de constante de couplage ;
- analyse de spectres du premier ordre de type A_mX_p , $A_mM_pX_q$.

de stéréoisomères à sa composition.

Établir ou confirmer une structure à partir de tables de données spectroscopiques (nombres d'onde, déplacements chimiques, constantes de couplage).

Extraire d'un spectre les valeurs de déplacement chimique et les valeurs des constantes de couplage.

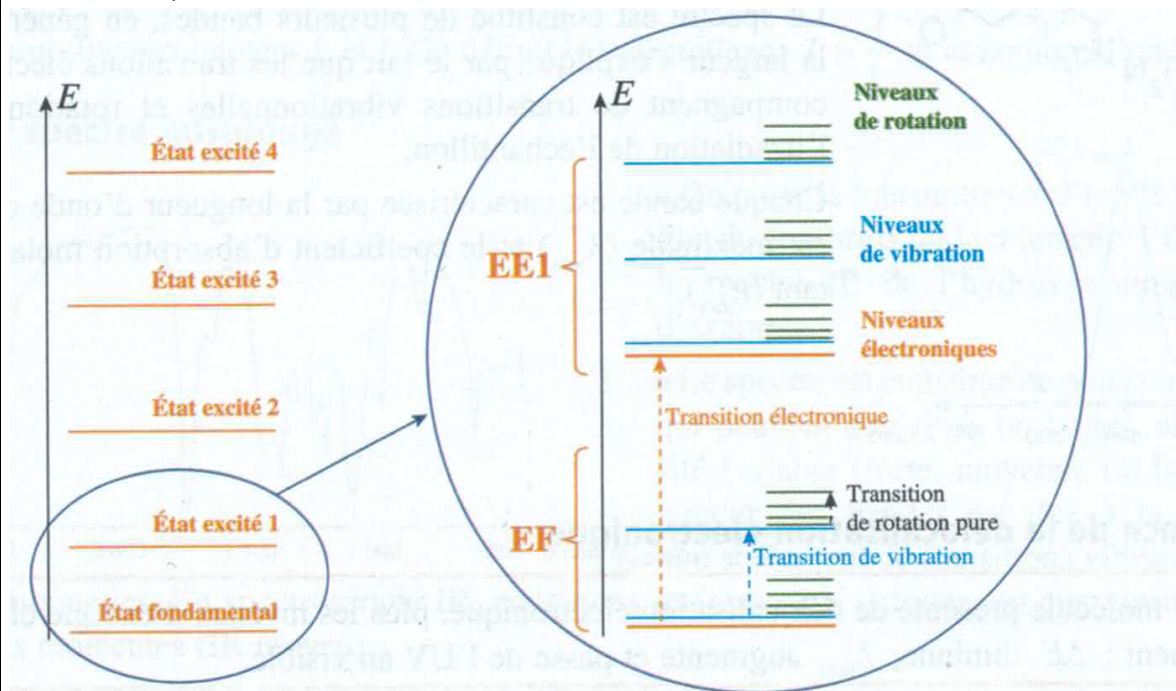
L'analyse fonctionnelle organique consiste à **déterminer la formule développée d'un produit**. On utilise pour cela des méthodes physiques, essentiellement des méthodes spectroscopiques. Elles présentent l'avantage d'être rapides et de ne nécessiter que quelques mg de produit. Cependant, elles utilisent souvent un matériel très coûteux.

Cette année, nous étudierons des spectroscopies radiatives c'est-à-dire basée sur l'interaction rayonnement/matière.

Niveaux d'énergie d'une molécule et transitions associées

Une molécule est constituée de plusieurs atomes, libres de mouvement de rotation et vibration.

Par comparaison avec le cas des atomes seuls, les niveaux d'énergie électroniques contiennent des sous-niveaux vibrationnels, qui eux-mêmes contiennent des sous-niveaux rotationnels.



Les techniques spectroscopiques consistent à étudier l'influence de l'interaction entre un rayonnement électromagnétique et la matière. Lors de l'absorption d'un photon $h\nu$ par la matière, il y aura transition entre deux niveaux d'énergie avec $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$

Suivant le type de transition mise en jeu, la gamme d'énergie du faisceau incident sera différente :

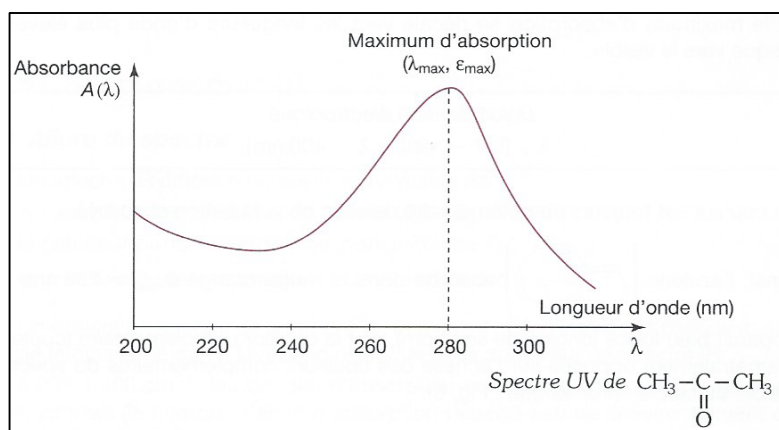
Rayonnement	rayons X	UV-lointain	UV-visible	proche IR	IR lointain	micro-ondes	ondes radio
ΔE (kJ.mol ⁻¹)	> 2400	2400 - 800	800 - 150	150 - 5	10 ⁻¹	10 ⁻⁴	10 ⁻⁶
λ	< 50 nm	50 - 150 nm	150 - 800 nm	0,8 - 20 μ m	20 μ m - 1 mm	1 - 100 mm	100 mm - 1 m

I. SPECTROSCOPIES D'ABSORPTION UV/VISIBLE ET IR

1. Spectroscopie UV/Visible

Une solution homogène, pas trop concentrée, suit la loi de Beer-Lambert (voir fiche TP).

Allure du spectre d'absorption : Dans le visible, la couleur est toujours complémentaire de celle de la radiation absorbée.



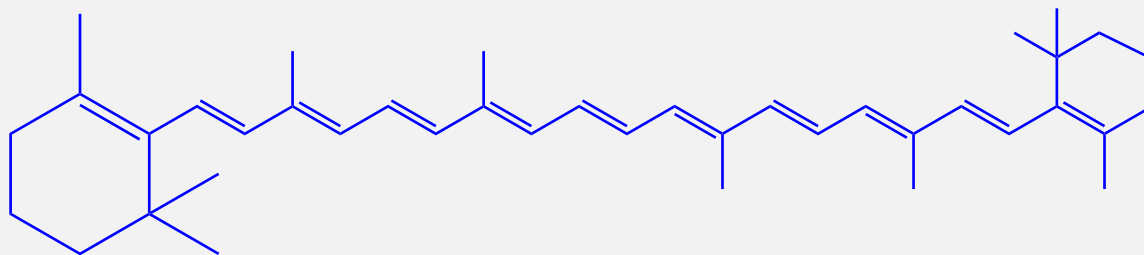
Le couple ($\lambda_{\max}$, $\epsilon_{\max}$) associé au maximum correspond à une donnée spectro UV, appelée chromophore.

A retenir :

Ceci est à l'origine de la couleur de nombreux composés.

Exemple : le carotène, très conjugué

$\lambda_{\max} = 478 \text{ nm} \rightarrow \text{orange}$



2. Spectroscopie IR

L'absorption d'un rayonnement **infra-rouge** correspond à des transitions entre niveaux d'énergie **vibrationnels** d'un composé.

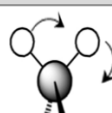
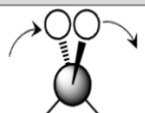
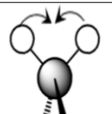
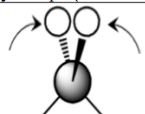


avec : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ et $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Grandeurs caractéristiques de cette radiation (les unités usuelles sont indiquées entre parenthèses) :

- énergie E (kJ.mol⁻¹ ou eV)
- fréquence ν (Hz)
- longueur d'onde λ (nm)
- nombre d'onde σ (cm⁻¹)

Sur un spectre IR, on visualise des **bandes** ou des **pics d'absorption**. Chaque bande est associée à la vibration d'une liaison chimique entre deux atomes (une onde électromagnétique infrarouge va être absorbée par une liaison chimique, et va la faire vibrer). On pourra **identifier** des **groupes caractéristiques**.

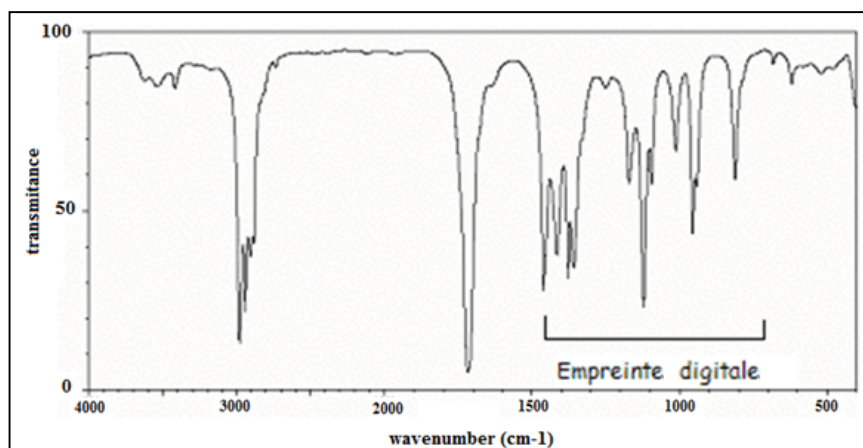
Vibration d'élongation (de valence)	
 symétrique	 asymétrique
Vibration de déformation	
Dans le plan	Hors du plan
 asymétrique (rotation plane)	 asymétrique (balancement)
 symétrique (cisaillement)	 symétrique (torsion)

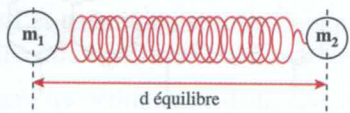
a. Présentation d'un spectre IR



Les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent donc vers le bas.

Exemple de spectre IR : spectre de la pentan-3-one $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$:





Chaque liaison présente dans la molécule est modélisée par un ressort de constante de raideur k reliant 2 masses m_1 et m_2 (voir figure ci-contre). La fréquence propre ν de cet oscillateur considéré harmonique s'écrit : $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ avec μ la masse réduite : $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

En spectroscopie d'absorption IR, un photon sera absorbé si sa fréquence est égale à la fréquence propre de l'une des liaisons de la molécule. On en déduit alors la **loi de Hooke** :

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

en cm^{-1}

en N.m^{-1}

en kg

en cm.s^{-1}

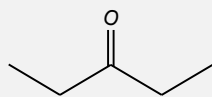
A retenir :

Exemples : $\sigma(\text{C}=\text{C}) = 1650 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma(\text{CC triple}) = 2200 \text{ cm}^{-1}$

b. Analyse d'un spectre IR

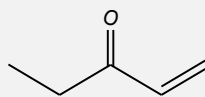
Entre 4000 cm^{-1} et 1500 cm^{-1} : Zone « utile » du spectre	Entre 1500 et 500 cm^{-1} : Empreinte digitale

□ Influence de la conjugaison :



Pentan-3-one

$$\sigma_{(C=O)} = 1715 \text{ cm}^{-1}$$

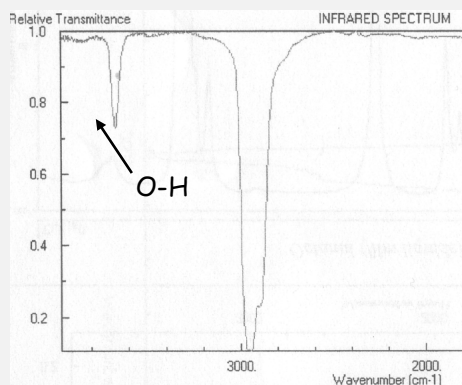


Pent-1-en-3-one

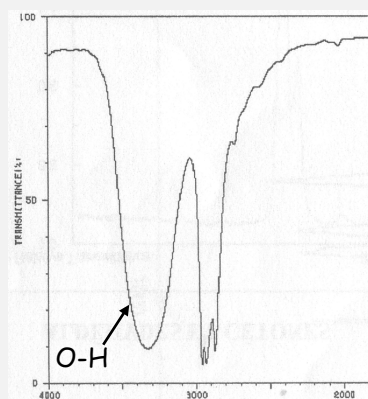
$$\sigma_{(C=O)} = 1690 \text{ cm}^{-1}$$



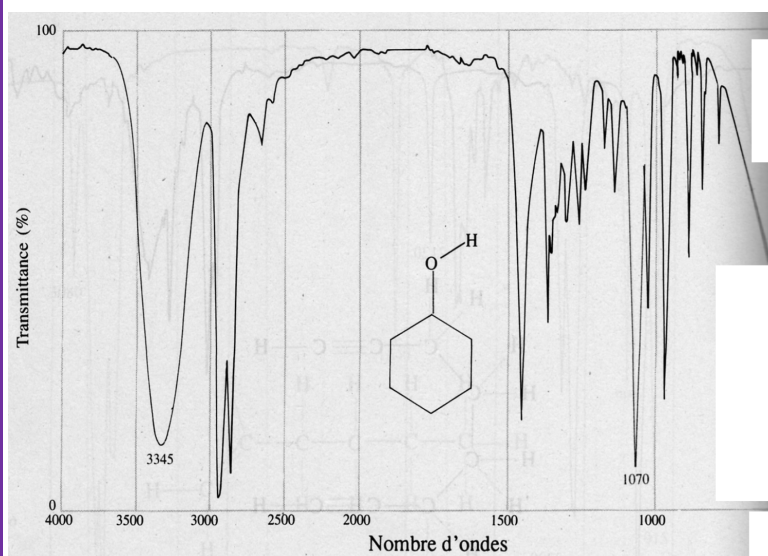
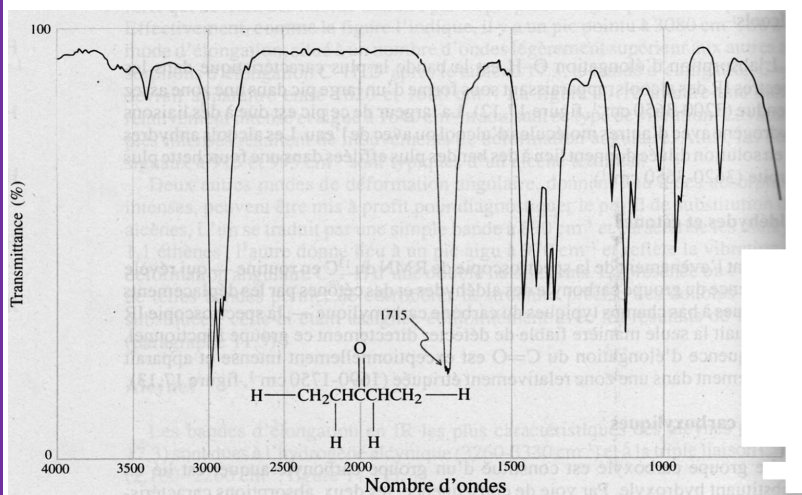
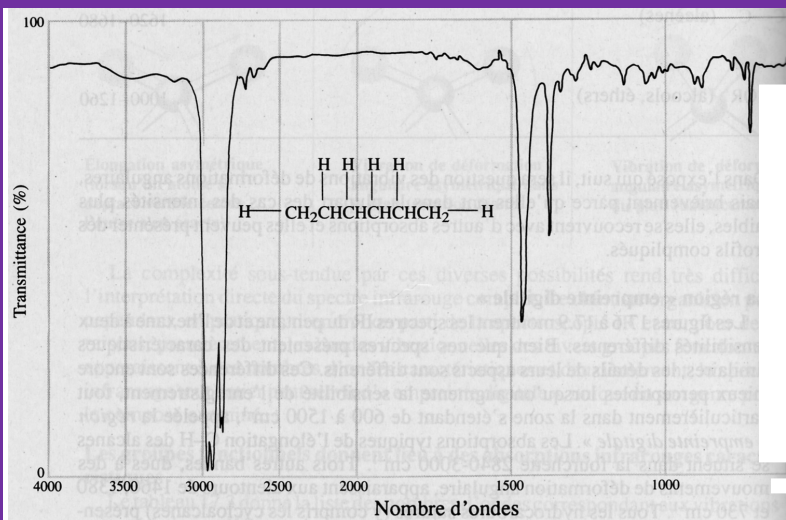
□ Mise en évidence de la liaison hydrogène :



Butan-1-ol en phase gazeuse : pas de liaison H
 $\sigma \approx 3600 \text{ cm}^{-1}$; bande fine



Butan-1-ol en film liquide : présence de liaisons H
 $\sigma \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$; bande large

On s'entraîne !!!

II. SPECTROSCOPIE DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU PROTON (RMN)

La spectroscopie RMN est une **spectroscopie de résonance** qui complète l'analyse spectrale. **Avec l'analyse infrarouge, elle est une aide précieuse pour déterminer une structure moléculaire.**

Remarque : Le terme *proton* est substituable ici à *hydrogène* ou ^1H dans un contexte de RMN, même si les atomes d'hydrogène sont liés de manière covalente (et pas sous forme ionique H^+). Ceci n'est pas rigoureusement exact, mais il est courant d'utiliser ce terme.

Important à savoir calculer : le nombre d'insaturation :

Il correspond au nombre de paires d'atomes d'hydrogène manquants par rapport au composé saturé possédant le même nombre d'atomes de carbone et d'azote.

➔ **Une double liaison ou un cycle correspond à une insaturation. Une triple liaison correspond à 2 insaturations.**

A vous de jouer ! 😊

Donner le nombre d'insaturations du cyclohexane :

du buta-1,3-diène :

♥ Calcul du nombre d'insaturations à partir de la formule brute :

$$i = \frac{2.n_{IV} + 2 + n_{III} - n_I}{2}$$

avec : n_{IV} : nombre d'atomes tétravalents (C, Si, ...); n_{III} : nombre d'atomes trivalents (N, P, ...); n_I : nombre d'atomes monovalents (H)

☺ **Astuce :** si vous ne vous rappelez plus de cette formule.....

- vous regardez le nombre de carbone présents
- vous établissez la formule brute de l'alcane qui posséderait le même nombre de carbone
- vous comparez le nombre d'hydrogène entre les deux
- la différence donne le nombre d'hydrogène manquant....vous divisez par deux pour avoir i !

A vous de jouer ! 😊

Calculer le nombre d'insaturations du cyclohexane (C_6H_{12}) :

de l'éthane (C_2H_6) :

de la carvone ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$) :

Pour information : Principe de la RMN**1) Notion de spin nucléaire**

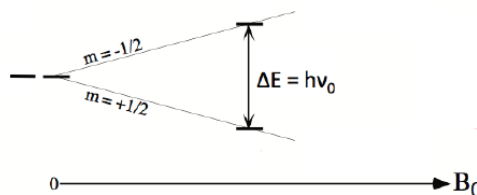
Tout comme les électrons, les protons et les neutrons qui composent le noyau ont un moment de spin. On peut donc définir un **spin du noyau**. Comme pour le spin électronique, le spin nucléaire est quantifié par un nombre quantique de spin m_s . Pour l'atome d'hydrogène ^1H : $m_s = \pm \frac{1}{2}$

2) Interaction spin-champ magnétique extérieur – principe de la RMN

En l'absence de champ magnétique extérieur, les deux orientations possibles du spin du proton ^1H sont équiprobables et donc ont la même énergie. Les deux états sont dits **dégénérés**.

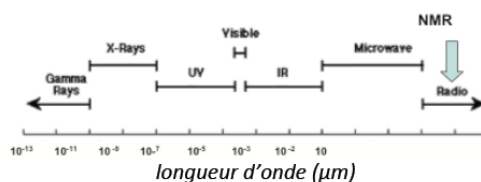
Cette **dégénérescence est levée** uniquement en présence d'un **champ magnétique** $\vec{B}_0$: deux états d'énergie apparaissent, selon que le spin est orienté dans le sens de $\vec{B}_0$ (énergie la plus basse) ou dans le sens contraire (énergie la plus haute). L'écart entre les deux niveaux est d'autant plus grand que le champ $\vec{B}_0$ est fort.

La levée de dégénérescence est caractérisée par l'écart en énergie ΔE apparaissant entre les deux valeurs possible de m_s .



La fréquence associée à la levée de dégénérescence est appelée **fréquence de résonance de Larmor**, notée ν_0 (Hertz) et est proportionnelle à B_0 .

La fréquence ν_0 s'exprime en Hertz. Pour un champ magnétique $\vec{B}_0$ de 11 Tesla, elle est de l'ordre de 500 MHz et se situe dans la gamme des radiofréquences. La longueur d'onde correspondante est de 60 cm.



Remarque : Actuellement (année 2013), le champ le plus fort au monde est de 23,5 Tesla et est appliqué dans un spectromètre de l'ENS Lyon.

La **résonance magnétique nucléaire**, notée RMN, consiste à **détecter** la fréquence de résonance ν_0 entre les deux niveaux d'énergie créés suite à l'application d'un champ extérieur fixe $\vec{B}_0$.

3) Blindage, déblindage

Dans une molécule, tous les protons ^1H ne résonnent pas à la même fréquence (et heureusement ! sinon la RMN n'aurait pas d'intérêt...).

Cette différence vient du fait que le champ magnétique B ressenti par chaque proton diffère légèrement de B_0 .

Influence des électrons :

Les électrons forment une « cage » qui protège le noyau de l'influence du champ extérieur B_0 . Plus la densité électronique autour d'un H est importante, moins le champ B ressenti par le proton est important. On parle « d'écrantage ».

Notion de blindage/déblindage :

- **H enrichi en électron** : fort écrantage, champ ressenti faible et fréquence de résonance ν faible. On dit que ce proton est blindé.
- **H appauvri en électron** : faible écrantage, champ ressenti fort et fréquence de résonance ν forte. On dit que ce proton est déblindé.

Certains composés présentent un très fort blindage : ils serviront de référence au spectre RMN (cf TMS).

La RMN est donc un moyen pertinent de distinguer des noyaux dans des environnements différents, donc de mettre en évidence des fonctions chimiques et des enchaînements de fonctions chimiques.

Il faut pour cela accéder à la fréquence de résonance de chacun des protons d'une molécule.

4) Acquisition d'un spectre ; mise en œuvre

- **Source de B_0 :**

On utilise un électroaimant formé à partir d'une bobine supraconductrice. Elle est en générale constituée par un alliage niobium/cuivre/titane, supraconducteur à très basse température. Pour maintenir une très basse température, la bobine est plongée dans un bain d'hélium liquide (à 4K, renouvelé plusieurs fois par an), lui-même entouré d'un bain d'azote liquide (à 77K, renouvelé toutes les semaines), entouré d'un vide poussé.



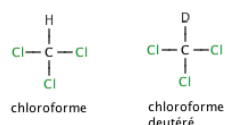
L'électroaimant est alors stable pour plusieurs années dans l'apport d'énergie extérieur si le froid est maintenu.

- **Echantillon** : dissous (en général) et placé dans un tube RMN au centre du spectromètre (à température ambiante)

- **Choix du solvant** : on utilise en général des solvants deutérés

Définition : Un solvant « deutéré » est un solvant dans lequel les atomes d'hydrogène ont été remplacés par le deutérium, un isotope de l'hydrogène ($D = {}^2H$).

Par exemple, le chloroforme deutéré est l'espèce suivante :



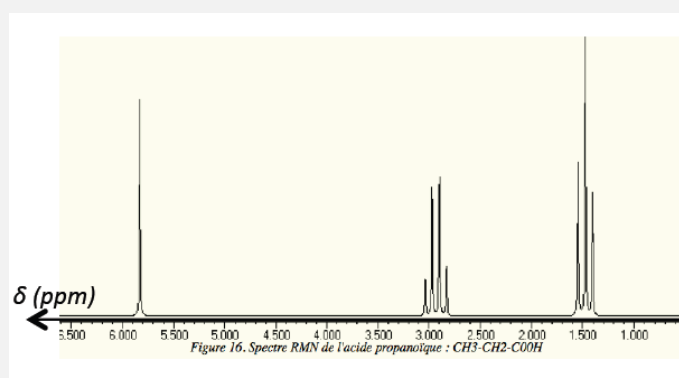
Tubes RMN

Le deutérium ne provoque aucun signal en RMN 1H (spin nucléaire nul)

L'intérêt d'utiliser ce type de solvant est qu'ils ne provoqueront aucun signal en RMN, donc permettront une meilleure lecture des spectres des espèces en solution.



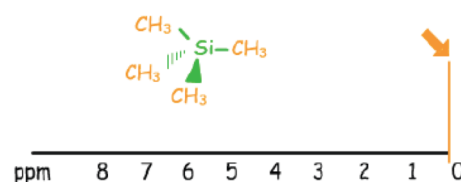
METHODE



1. Le déplacement chimique δ (à retenir !!!)

Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, chaque signal correspondant à la résonance d'un ou plusieurs protons.

Pour des raisons pratiques, on ne repère pas un H par sa fréquence ν de résonance (**qui dépend de B_0 donc de l'appareil utilisé**) mais par son **déplacement chimique δ** :



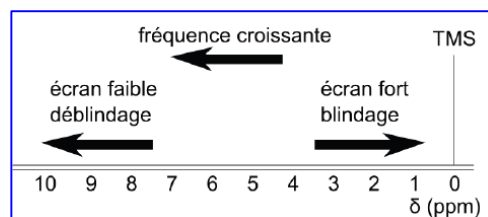
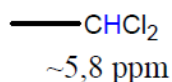
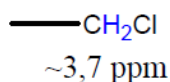
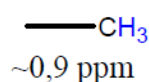
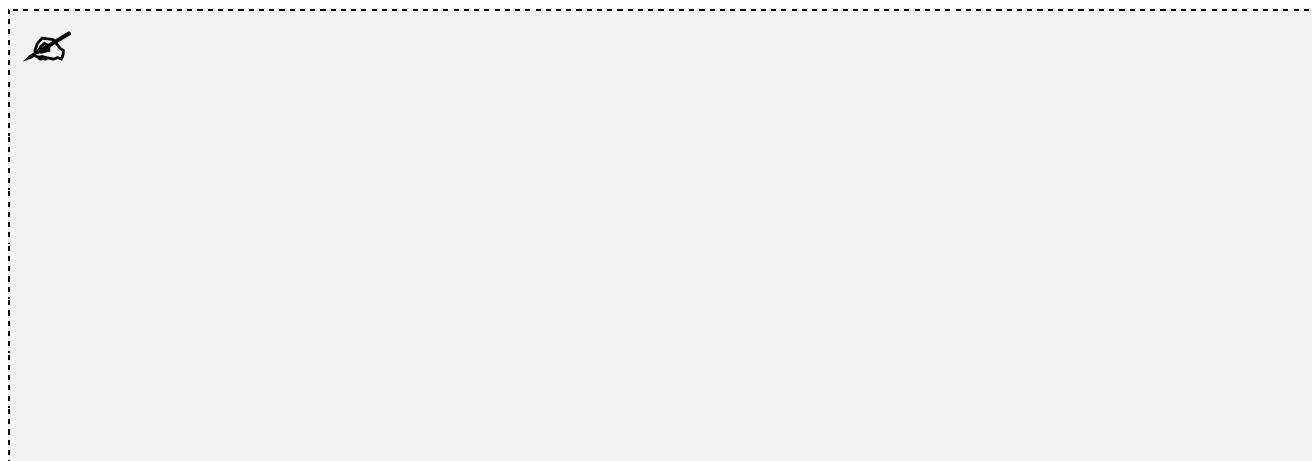
Les pics correspondant aux signaux apparaissent sur une échelle de déplacement chimique graduée, par convention, de la droite vers la gauche.



Position des pics :

Le déplacement chimique δ :

1. dépend de l'environnement du proton au sein de la molécule :



Effet de substituants :

• Tout atome électronégatif ou groupement attracteur à proximité du proton diminue la densité électronique et entraîne un déblindage (donc une augmentation du déplacement chimique). Cet effet diminue avec la distance.

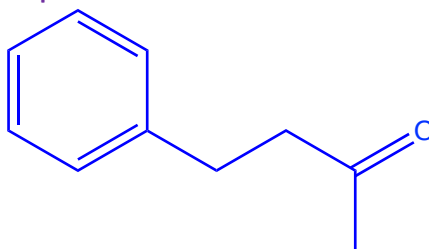
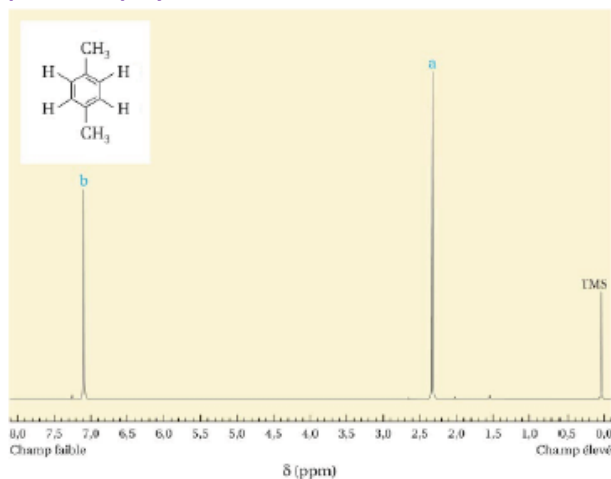
Ex : CH₃ - CH₂ - CH₂ - Br δ en ppm de gauche à droite : 1,03 ; 1,87 ; 3,39

• Les protons portés par une liaison C=C sont très déblindés (vers 5 ppm). Leur signal apparaît vers 7 ppm s'il s'agit de protons benzéniques.

• Les protons portés par O, N, S ont des déplacements chimiques difficilement prévisibles car ce sont des protons labiles (=acides). Si le solvant est protique (qui possède des H labiles), ils peuvent s'échanger avec les protons du solvant.

Conséquence :

- Le déplacement chimique de ces H est difficilement prévisible.
- Les signaux peuvent être « aplatis ».
- Si le solvant est deutéré, les H labiles vont être rapidement remplacés par des atomes de deutérium. Les signaux correspondant vont donc disparaître.

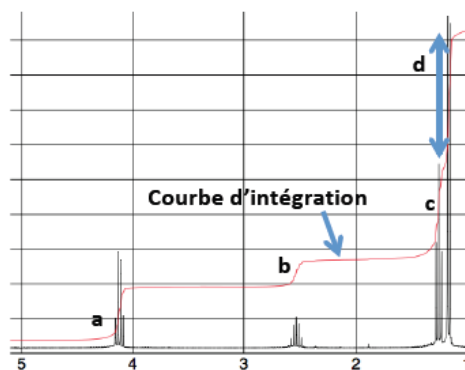
2. est le même pour tous les protons équivalents de la molécule*On s'entraîne !!!*☐ Combien verra-t-on de signaux pour le spectre RMN de la molécule suivante ?☐ Spectre du p-xylène

Pourquoi n'y a-t-il que deux signaux ?

2. Intensité des signaux : la courbe d'intégration



Exemple : Composé de formule $C_6H_{12}O_2$



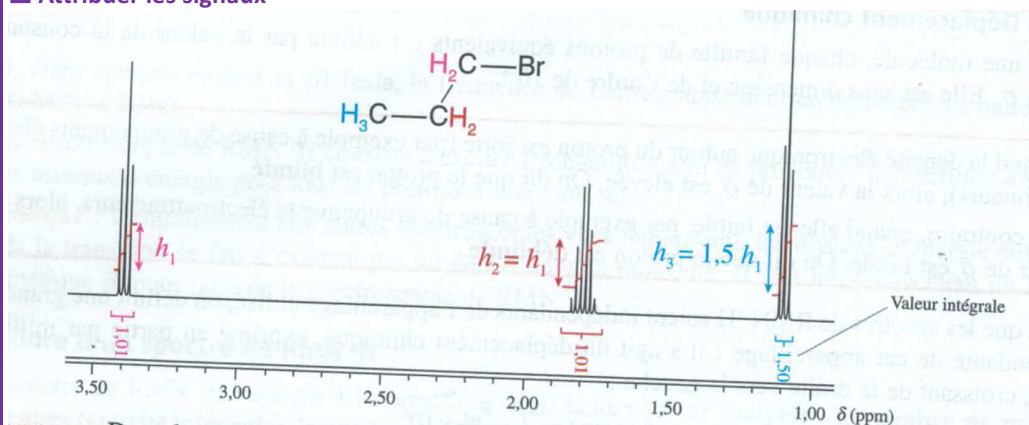
Hauteur d'un pallier proportionnelle au nombre de protons concernés par le motif.

Comment exploiter l'intégration ? En utilisant la proportionnalité entre hauteur du pallier d'intégration et nombre de protons concernés.



On s'entraîne !!!

□ Attribuer les signaux



3. Multiplicité ; constante de couplage

Dans de nombreux spectres RMN, on observe **une démultiplication en plusieurs pics de certains signaux**.

Cette démultiplication est due aux effets des protons sur les autres ; on parle de **couplage**.

La force de cette interaction entre protons est mesurée par **une constante de couplage J** exprimée en Hertz.

Soient deux protons H_A et H_X non magnétiquement équivalents et séparés par x liaisons. On note $^xJ_{AX}$ **la constante de couplage entre ces deux protons**.



A retenir !

☐ Cas AX*On s'entraîne !!!*

Le spectre RMN du 3-chloropropènenitrile, enregistré à 300 MHz, est constitué de deux doublets à 5,80 ppm et 5,95 ppm. L'écart entre les deux composantes d'un doublet est de 0,05 ppm. Expliquer l'allure du spectre et calculer la valeur de la constante de couplage.

☐ Cas A_mX_n 

n H voisins	n + 1 pics	Intensités relatives
0	1 (singulet)	
1	2 (doublet)	
2	3 (triplet)	
3	4 (quadruplet)	
4	5 (quintuplet)	
5	6 (sextuplet)	
6	7 (heptuplet)	

Remarque : La règle précédente ne s'applique correctement que si les déplacements chimiques des protons H_A et H_X sont nettement différents.

Si les déplacements chimiques sont trop proches, on observe des massifs mal résolus qui résultent du chevauchement des multiplets.

Cas particulier :

Les protons portés par des hétéroatomes (OH, NH₂, NH, COOH, etc...) ne sont généralement pas couplés avec d'autres protons, car ils sont acides et en échange rapide par rapport à l'échelle de temps de l'expérience de RMN. Ils apparaissent donc comme des signaux larges sans structure fine.



METHODE

Comment mesurer une constante de couplage dans un massif ?

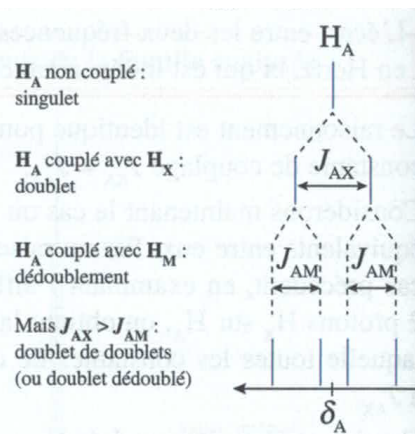
- Dessiner le schéma de couplage du massif étudié pour localiser la constante J_{AX} à mesurer.
- Lire l'écart $\Delta\delta$ entre les deux pics identifiés (en ppm).
- Calculer $J_{AX} = \frac{\nu_0}{10^6} \cdot \Delta\delta$

□ Cas $A_m M_p X_n$

Dans le cas plus complexe de protons H_A couplés à deux familles différentes (p protons H_M et n protons H_X) non équivalentes entre-elles, on ne peut plus appliquer la règle précédente des « $n + 1$ ».

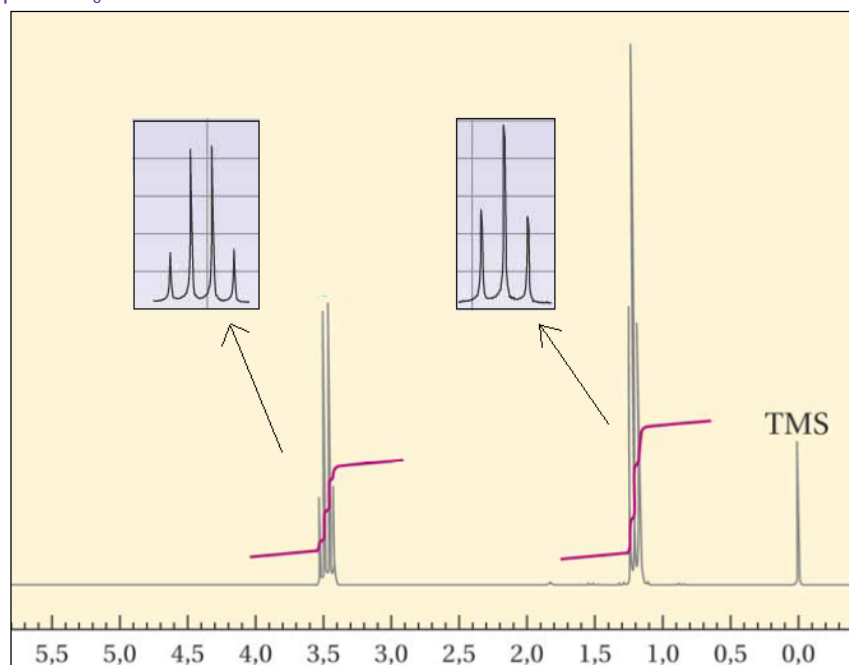
Pour comprendre comment traiter ce cas, examinons la situation la plus simple où 1 proton H_A est couplé avec 2 protons H_X et H_M non équivalents (*voir ci-contre*). On a donc $J_{AX} \neq J_{AM}$. Le signal obtenu est un doublet de doublets (ou doublet dédoublé).

Si les couplages étaient identiques, on retrouverait un triplet caractéristique du système $A_m X_2$.

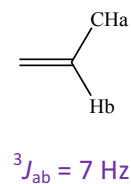
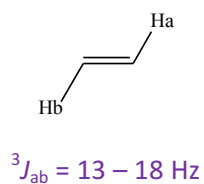
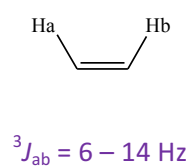
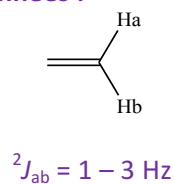


*On s'entraîne !!!***Structure A : $C_4H_{10}O$**

On donne pour cette molécule le spectre RMN 1H (ainsi qu'un agrandissement des signaux observés) enregistré à l'aide d'un appareil de fréquence $\nu_0 = 200$ MHz.

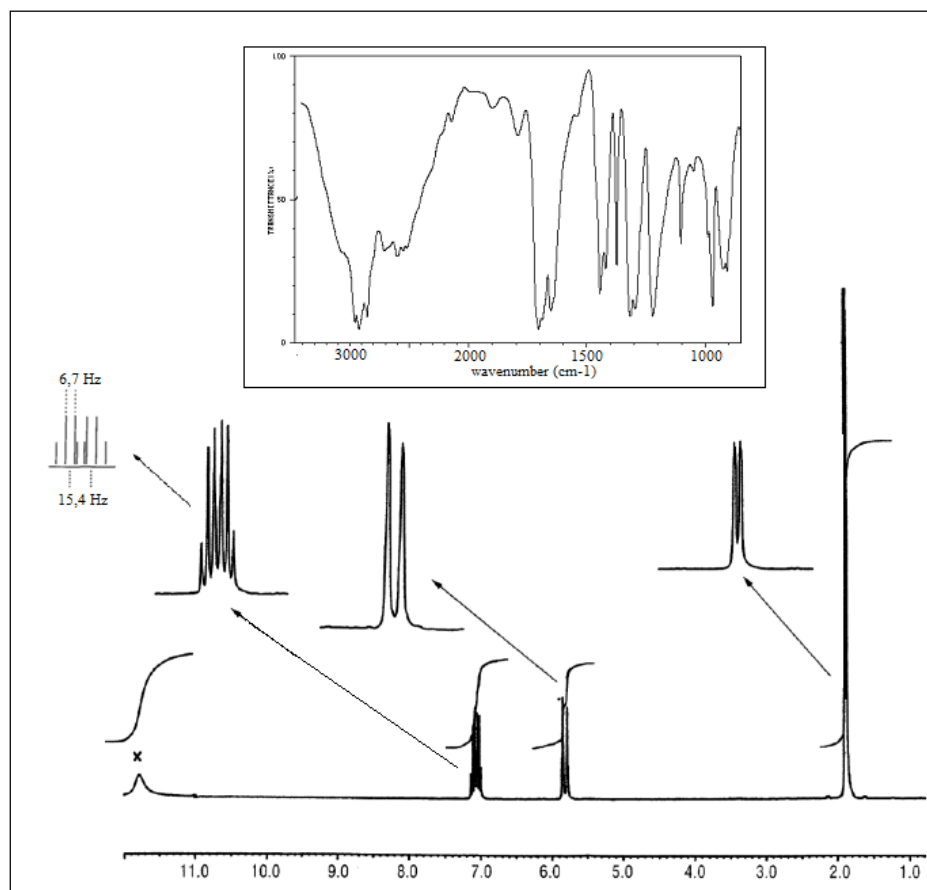


- A1. Calculer le nombre d'insaturations de la molécule **A**.
- A2. Effectuer une interprétation complète des signaux de RMN.
- A3. Donner la formule de **A**.
- A4. Pour le signal situé vers 3,5 ppm, les deux pics les plus éloignés sont séparés de 0,105 ppm. Déterminer la valeur de la constante J (en Hz) correspondant à ce couplage.

Struture B : $C_4H_6O_2$ **Données :**

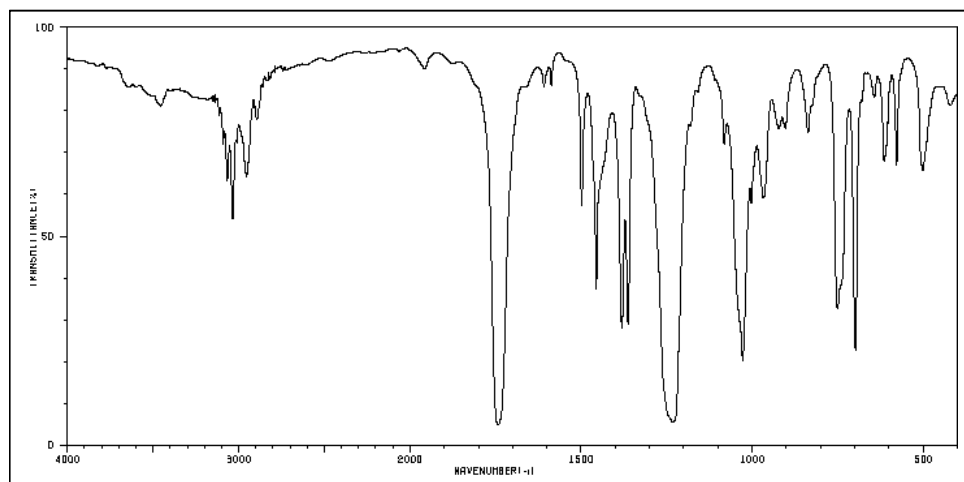
On donne ci-contre les spectres IR et RMN 1H obtenus pour **B**. Pour le spectre RMN, on donne un certain nombre d'agrandissements des signaux observés.

- B1. Calculer le nombre d'insaturations de la molécule **B**.
- B2. Déterminer la ou les fonctions particulières que possède la molécule **B**.
- B3. Effectuer une interprétation complète des signaux de RMN. Attention, les agrandissements étant fournis, on veillera à être précis dans la colonne « multiplicité », c'est-à-dire qu'on s'interdira d'indiquer « massif ».

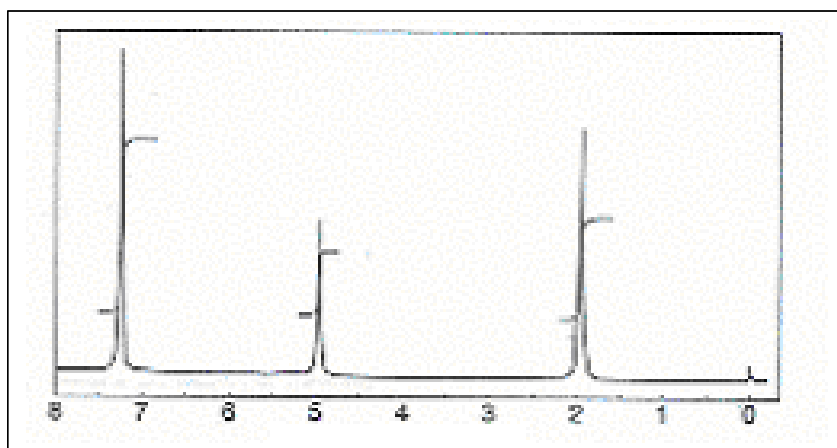


B4. Donner la formule de **B**, en justifiant précisément votre réponse.

□ Identifier le composé de formule brute $C_9H_{10}O_2$.



Spectre IR



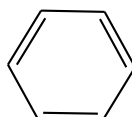
III. FICHE METHODE A RETENIR: COMMENT DETERMINER UNE STRUCTURE ?????

1. Calculer le nombre d'insaturations de la molécule organique :

⇒ Renseigne sur le nombre de cycles ou de liaisons multiples :

liaison double = : 1 insaturation ; liaison triple $\equiv$: 2 insaturations ; cycle : 1 insaturation

Exemple : noyau benzénique : 4 insaturations



⇒ si $N_i \geq 4$, regarder s'il y a des signaux RMN vers 7-8 ppm (H aromatiques)

2. Si on dispose du spectre IR

⇒ Chercher les bandes des grandes fonctions caractéristiques dans la région $1500\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$.

3. Interprétation du spectre RMN

⇒ La courbe d'intégration renseigne sur le nombre de H correspondant à un signal donné

⇒ La multiplicité du signal renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié.

⇒ La valeur du déplacement chimique permet de connaître l'environnement (blindé ou déblindé) du H concerné.

⇒ Pour faire une synthèse plus facile, il convient de regrouper les résultats dans un tableau :

δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Nbre de voisins	Attribution

☐ Attention : ne pas se précipiter sur les tables de déplacements chimiques qui vous seront données !!

Quelques déplacements caractéristiques à connaître :

