

Fiche professeur

L'analyse spectrale : spectroscopies IR et RMN

Thème :

Observer, ondes et matières
Analyse spectrale

Type de ressource :

Documents de formation en spectroscopies IR et RMN, pistes d'activités

Notions et contenus :

Spectroscopie IR, Spectroscopie RMN

Résumé :

Les spectroscopies IR et RMN sont très utilisées dans les laboratoires comme outils d'analyse d'un milieu réactionnel obtenu à l'issue d'une synthèse en chimie organique. L'objectif de ce document est de présenter quelques bases théoriques ainsi que des exemples de spectres à analyser.

Plan du document :

- **Bibliographie et sitographie**
- **L'analyse spectroscopique au sein du programme de TS**
- **La spectroscopie infrarouge : un moyen de déterminer les groupes caractéristiques d'une molécule**
- **La spectroscopie RMN : un moyen de déterminer le squelette hydrogénécarboné d'une molécule**

Bibliographie, sites internet

Pour la théorie :

Vous y trouverez la théorie pour approfondir, ainsi que des exemples de spectres.

- HPrépa Chimie 2^{ème} année PC-PC* - André DURUPHTY
- Traite de chimie organique – VOLLHARDT (*théorie simplifiée*)
- Identification spectrométrique de composés organiques – SILVERSTEIN (*ouvrage très complet mais théorie complexe, de nombreux exemples*)

Bibliothèque de spectres IR et RMN :

- Spectral Database for Organic Compounds (SDBS) : http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi (*très utile pour les spectres IR, les spectres RMN sont analysés mais sont de mauvaise résolution*)
- Catalogue Sigma Aldrich® : <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/AdvancedSearchPage.do> (*spectres RMN de bonne résolution mais non analysés*)

Simulateur de spectres RMN :

- <http://www.nmrdb.org/predictor>

Base de données IR par fréquence :

- http://www.unice.fr/cdiac/animations/spectroscopie/infra_rouge/infra_rouge.htm

L'analyse spectroscopique en sein du programme de TS

➤ Dans quel but doit-on présenter cette partie ?

Extrait du programme : Observer – Analyse spectrale

Notions et contenus	Compétences exigibles
Spectres UV-visible Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption de substances organiques ou inorganiques.	<i>Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée.</i> Exploiter des spectres UV-visible.
Spectres IR Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques. Mise en évidence de la liaison hydrogène.	Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données ou de logiciels. Associer un groupe caractéristique à une fonction dans le cas des alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide. Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et des alcènes.
Spectres RMN du proton Identification de molécules organiques à l'aide : <ul style="list-style-type: none"> - du déplacement chimique ; - de l'intégration ; - de la multiplicité du signal : règle des (n+1)-uplets. 	Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels. Identifier les protons équivalents. Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins. Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.

Cette partie du programme n'a pas vocation à être traitée comme une partie indépendante se suffisant à elle-même.

La théorie associée aux différentes techniques spectroscopiques n'est pas présentée, on donne aux élèves les moyens d'analyser les spectres pour en extraire les informations nécessaires à la résolution d'un problème.

➤ Quelles sont les notions qui doivent être acquises préalablement ?

Extrait du programme : Comprendre – Structure et transformation de la matière

Notions et contenus	Compétences exigibles
Représentation spatiale des molécules Chiralité : définition, approche historique. Représentation de Cram. Carbone asymétrique. Chiralité des acides α -aminés. Énantiomérie, mélange racémique, diastéréoisomérisation (Z/E, deux atomes de carbone asymétriques). Conformation : rotation autour d'une liaison simple ; conformation la plus stable. Formule topologique des molécules organiques. Propriétés biologiques et stéréoisomérisation.	Reconnaître des espèces chirales à partir de leur représentation. Utiliser la représentation de Cram. Identifier les atomes de carbone asymétrique d'une molécule donnée. À partir d'un modèle moléculaire ou d'une représentation reconnaître si des molécules sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour mettre en évidence des propriétés différentes de diastéréoisomères.</i> Visualiser, à partir d'un modèle moléculaire ou d'un logiciel de simulation, les différentes conformations d'une molécule. Utiliser la représentation topologique des molécules organiques. Extraire et exploiter des informations sur : <ul style="list-style-type: none"> - les propriétés biologiques de stéréoisomères, - les conformations de molécules biologiques, pour mettre en évidence l'importance de la stéréoisomérisation dans la nature.

L'acquisition des formules topologiques au préalable peut être utile mais pas nécessaire, en revanche l'étude des conformations des molécules sera nécessaire pour l'analyse des spectres RMN.

Extrait du programme : Comprendre – Structure et transformation de la matière

Notions et contenus	Compétences exigibles
Transformation en chimie organique Aspect macroscopique : <ul style="list-style-type: none"> - Modification de chaîne, modification de groupe caractéristique. - Grandes catégories de réactions en chimie organique : substitution, addition, élimination. 	Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide. Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée. Distinguer une modification de chaîne d'une modification de groupe caractéristique. Déterminer la catégorie d'une réaction (substitution, addition, élimination) à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.

L'étude des spectres IR pourra être l'occasion de revenir sur les différentes fonctions associées aux groupes caractéristiques (cf. programme dans la partie analyse spectrale : « Associer un groupe caractéristique à une fonction dans le cas des alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide »).

➤ Quelles sont les notions en lien qui peuvent être présentées avant ou en parallèle ?

Extrait du programme : Comprendre – Energie, matière et rayonnement

Notions et contenus	Compétences exigibles
Transferts quantiques d'énergie Émission et absorption quantiques. Émission stimulée et amplification d'une onde lumineuse. Oscillateur optique : principe du laser.	Connaître le principe de l'émission stimulée et les principales propriétés du laser (directivité, monochromaticité, concentration spatiale et temporelle de l'énergie). <i>Mettre en œuvre un protocole expérimental utilisant un laser comme outil d'investigation ou pour transmettre de l'information.</i>
Transitions d'énergie : électroniques, vibratoires.	Associer un domaine spectral à la nature de la transition mise en jeu.

L'analyse des transitions d'énergie et du domaine spectrale mis en jeu, peut permettre d'éclairer la théorie de la spectroscopie infrarouge. Mais on peut étudier la spectroscopie IR avec les élèves et l'analyse des spectres sans pour autant avoir traité cette partie.

Extrait du programme : Agir – Synthétiser des molécules, fabriquer de nouveaux matériaux

Notions et contenus	Compétences exigibles
Stratégie de la synthèse organique Protocole de synthèse organique : <ul style="list-style-type: none"> - identification des réactifs, du solvant, du catalyseur, des produits ; - détermination des quantités des espèces mises en jeu, du réactif limitant ; - choix des paramètres expérimentaux : température, solvant, durée de la réaction, pH ; - choix du montage, de la technique de purification, de l'analyse du produit ; - calcul d'un rendement ; - aspects liés à la sécurité ; - coûts. 	Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les paramètres expérimentaux. Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées. Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.
Sélectivité en chimie organique Composé polyfonctionnel : réactif chimiosélectif, protection de fonctions.	Extraire et exploiter des informations : <ul style="list-style-type: none"> - sur l'utilisation de réactifs chimiosélectifs, - sur la protection d'une fonction dans le cas de la synthèse peptidique, pour mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction. <i>Pratiquer une démarche expérimentale pour synthétiser une molécule organique d'intérêt biologique à partir d'un protocole.</i> Identifier des réactifs et des produits à l'aide de spectres et de tables fournis.

On peut à l'occasion d'activités expérimentales réinvestir les connaissances acquises sur l'analyse des spectres, ou mieux, utiliser ces activités expérimentales pour introduire les analyses spectroscopiques comme outil de réponse à des problématiques telles que la sélectivité en chimie organique.

La spectroscopie infrarouge : un moyen de déterminer les groupes caractéristiques d'une molécule

I. Principe de la spectroscopie infrarouge

1. Interaction rayonnement-matière

De nombreux points de cette partie théorique ne sont pas utiles pour pouvoir analyser un spectre infrarouge et peuvent être traités dans la partie « Energie, matière, rayonnement », transferts quantiques d'énergie et dualité onde-corpuscule. Certains points (notés en *italique*) sont hors programme pour des élèves de TS et sont donnés au titre de l'information. Cette partie permet de justifier que la spectroscopie infrarouge est liée à des niveaux d'énergie vibrationnelle des molécules.

a. Description de la lumière

La lumière se comporte dans certains cas comme une onde électromagnétique

- La lumière est en général la superposition d'ondes électromagnétiques de différentes longueurs d'ondes
- Une lumière monochromatique est une onde sinusoïdale de fréquence bien déterminée.

Les élèves connaissent les grandeurs caractéristiques classiques d'une onde :

Grandeurs caractéristiques d'une onde monochromatique dans le vide

Période : T en s	Vitesse : c en m.s^{-1}
Fréquence : $f = 1/T$ en s^{-1} (notée aussi ν)	Longueur d'onde : $\lambda = cT = c/\nu$ en m

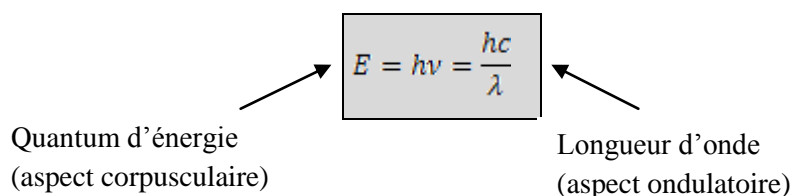
Une autre grandeur leur sera utile : le nombre d'onde en cm^{-1}

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

La lumière se comporte dans certains cas comme si elle était composée de corpuscules : les photons

- Le photon est un corpuscule de masse nulle
- Le photon se déplace à la vitesse de la lumière
- Le photon transporte un quantum d'énergie : $E = h\nu$ avec h la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

On parle de dualité onde-corpuscule :



b. Niveaux d'énergie d'une molécule

L'énergie propre d'une molécule peut en première approximation être décomposée en trois termes indépendants (*le troisième terme est hors programme, mais peut être compris par les élèves*) :

$$E = E_{\text{el}} + E_{\text{v}} + E_{\text{r}}$$

- E_{el} : énergie électronique.

- E_v : énergie vibrationnelle, associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre sans mouvement d'ensemble.
- E_r : énergie rotationnelle, associée aux mouvements de rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre d'inertie.

Toutes ces énergies sont quantifiées et la différence entre deux niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels ne sont pas du même ordre de grandeur : $\Delta E_r \ll \Delta E_v \ll \Delta E_{el}$

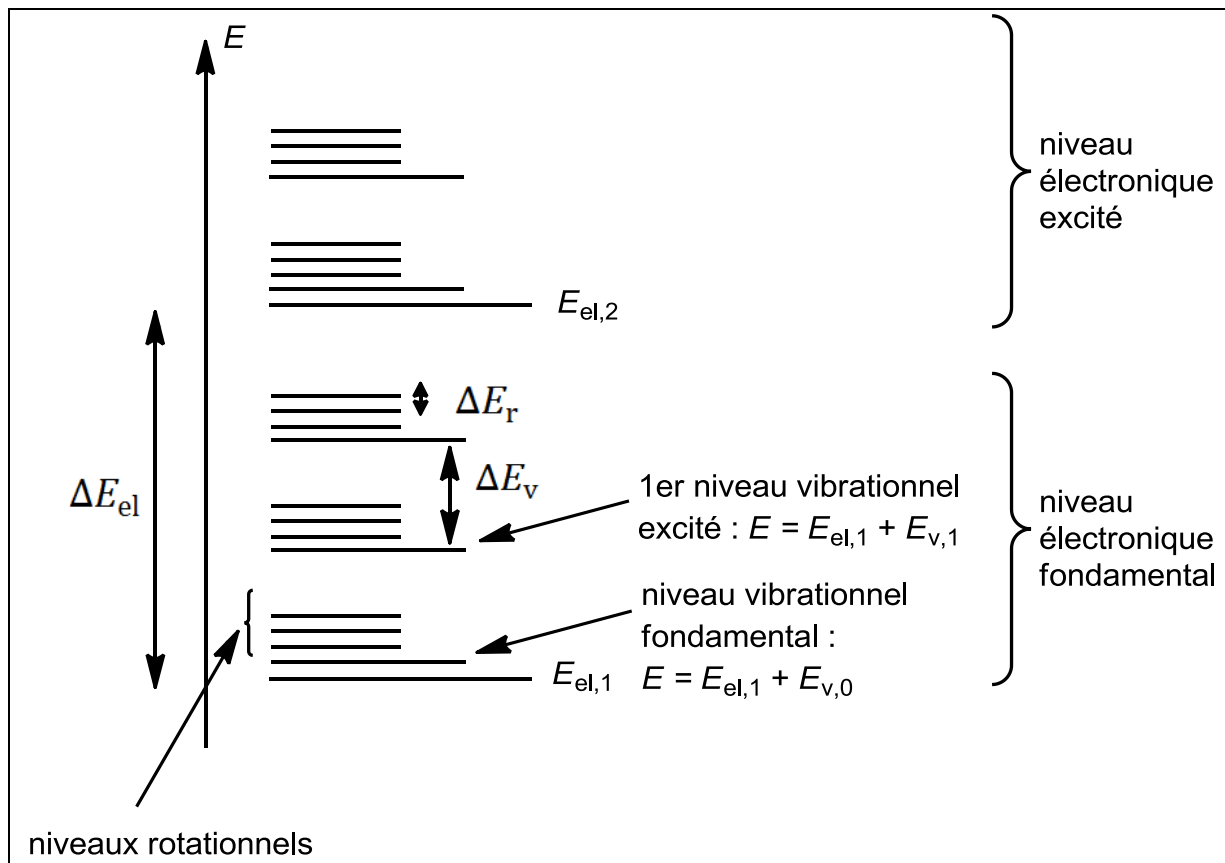


Figure 1 : Niveaux énergétiques

Ordres de grandeur :

- $\Delta E_{el} \approx 150 \text{ à } 2400 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta E_v \approx 5 \text{ à } 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $\Delta E_r \approx 1,2 \text{ J.mol}^{-1} \text{ à } 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

c. Transition de niveaux énergétiques et absorption de rayonnement électromagnétique

Une onde électromagnétique de fréquence ν_0 peut être absorbée par une molécule qui va ainsi passer d'un niveau énergétique à un autre. L'absorption n'est possible que si l'énergie de l'onde correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques :

$$E' - E = h\nu_0 = \frac{hc}{\lambda_0}$$

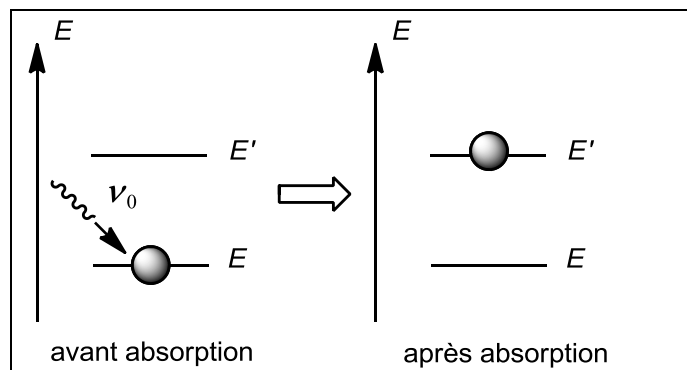


Figure 2 : Absorption de rayonnement électromagnétique

On peut déduire des ordres de grandeur précédents les fréquences des rayonnements électromagnétiques absorbés selon le type de transition, ainsi que les longueurs d'onde correspondantes :

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

$\nu_0 \approx 3,75 \cdot 10^{14}$ à $6 \cdot 10^{15}$ Hz soit, $\lambda_0 \approx 800$ nm à 50 nm

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

$\nu_0 \approx 1,25 \cdot 10^{13}$ à $3,75 \cdot 10^{14}$ Hz soit, $\lambda_0 \approx 20 \mu\text{m}$ à 800 nm

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

$\nu_0 \approx 3 \cdot 10^9$ à $1,25 \cdot 10^{13}$ Hz soit, $\lambda_0 \approx 10$ cm à $20 \mu\text{m}$

On peut remplir avec les élèves un document du type :

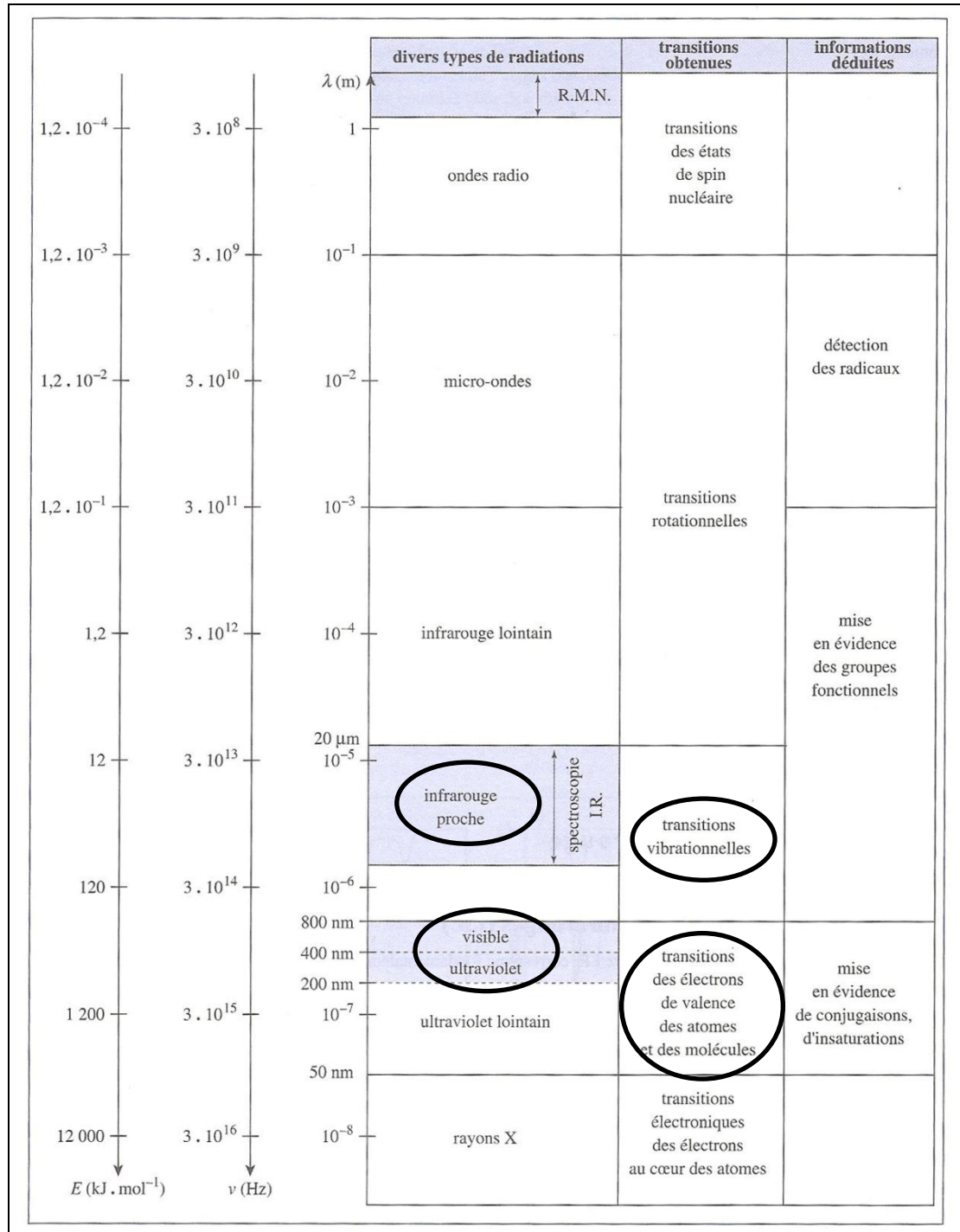


Figure 3 : Spectre électromagnétique et transitions associées (extrait du HPrépa PCSI 2^{ème} année)

d. Cas de la spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge met donc en œuvre des transitions entre les niveaux vibrationnels d'une molécule. La gamme en terme de nombre d'onde, associée à ces transitions est :

$\sigma_0 \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ à 12500 cm^{-1}

Le domaine qui nous intéressera dans le cadre des molécules organiques étudiées est plus restreint : $\sigma_0 \approx 500 \text{ cm} \text{ à } 4000 \text{ cm}$.

Remarque : En réalité une transition entre niveaux vibrationnels s'accompagne d'un changement de niveau rotationnel, on devrait donc parler de spectres de rotation-vibration. Mais c'est pour cela que l'on ne parle jamais de pic d'absorption mais de bande d'absorption.

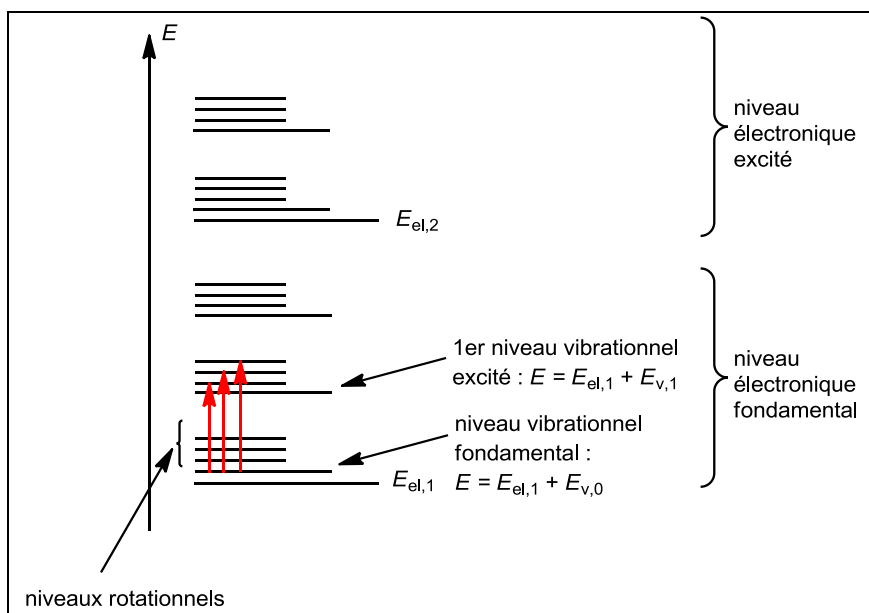


Figure 4 : transitions rotatio-vibrationnelles

2. Etude des vibrations d'une molécule

Cette partie s'attache à présenter les vibrations possibles d'une molécule. Avec les élèves on pourra se contenter de montrer que les liaisons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre et que pour des composés polyatomiques des modes de vibration existent.

a. Molécule diatomique : $A - B$

➤ **Modèle classique :** ce modèle peut être présenté aux élèves en parallèle de ce qui est vu en mécanique

On assimile les deux atomes A et B unis par une liaison covalente à deux masses m_A et m_B qui seraient reliées par un ressort de constante de raideur k . Les masses peuvent osciller autour de leur position d'équilibre avec une fréquence donnée par la loi de Hooke :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \text{ avec } \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \text{ (masse réduite du système)}$$

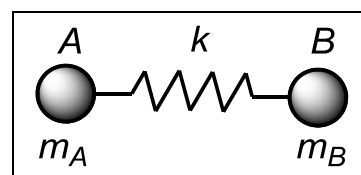


Figure 5 : modélisation de la liaison covalente

Lorsque cette molécule diatomique est soumise à l'action d'une onde électromagnétique caractérisée par la fréquence ν , il a absorption (phénomène de résonance) lorsque $\nu = \nu_0$.

On peut avoir un ordre de grandeur de la fréquence de résonance pour différentes liaisons classiques ainsi que le nombre d'onde associé.

liaison	C-C	C=C	C-O	C=O
$k \text{ (N.m}^{-1}\text{)}$	145 à 900	≈ 970	400 à 700	≈ 1200

μ (kg)	$9,96.10^{-27}$	$9,96.10^{-27}$	$1,14.10^{-26}$	$1,14.10^{-26}$
σ_0 (cm ⁻¹)	640 à 1600	≈ 1650	1000 à 1300	≈ 1720

Tableau 1 : ordres de grandeur des nombres d'onde associés à certaines liaisons covalente

Remarque : les constantes de raideur des liaisons vont dépendre légèrement du reste de la molécule, on obtient donc un ordre de grandeur. On pourra comparer ces valeurs à celles données dans les tables d'identification des bandes d'absorption des spectres infrarouge.

➤ **Modèle quantique** : Le modèle quantique permet aussi de justifier l'absorption de l'onde électromagnétique de fréquence $\nu = \nu_0$ car l'énergie vibrationnelle de la liaison est quantifiée et est donnée par la relation suivante :

$$E_\nu = h\nu_0 \left(\nu + \frac{1}{2} \right)$$

Avec :

ν_0 la fréquence donnée par la loi de Hooke

ν un entier positif ou nul appelé nombre quantique vibrationnel

La transition entre deux niveaux peut se faire si $\Delta\nu = +1$, on retrouve donc une transition possible si $\nu = \nu_0$ et la différence d'énergie entre les niveaux vaut bien $\Delta E = h\nu_0$.

b. Molécule polyatomique

La situation est beaucoup plus complexe : les différents oscillateurs constitués de deux atomes liés par une liaison covalente sont couplés. Des simplifications peuvent s'effectuer (la théorie quantique les justifie) : les vibrations complexes d'une molécule peuvent se décomposer en différents modes de vibration indépendants appelés modes normaux.

Types de modes normaux :

- Vibrations d'élongation ou de valence
- Vibrations de déformation angulaire



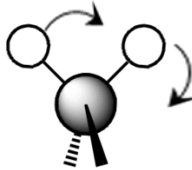
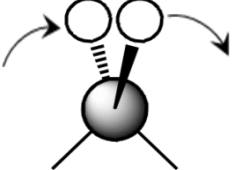

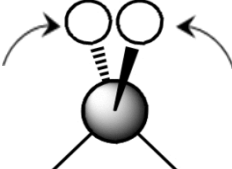
Vibration d'élongation (de valence)	
 symétrique	 asymétrique
Vibration de déformation	
Dans le plan	Hors du plan
 asymétrique (rotation plane)	 asymétrique (balancement)
 symétrique (cisaillement)	 symétrique (torsion)

Figure 5 : exemples des modes de vibration d'un groupement CH2

Chaque mode possède sa propre fréquence de résonance.

Remarque :

En réalité au sein d'une molécule toutes les liaisons ne donnent pas lieu à une absorption dans l'infrarouge : il existe une règle de sélection : pour qu'il y ait absorption il faut que le moment dipolaire de la molécule varie lors de la vibration.

- cela justifie les faibles absorptions dues aux doubles liaisons $C=C$
- cela justifie l'absence de certains modes de vibration de certaines molécules

Exemple : CO_2

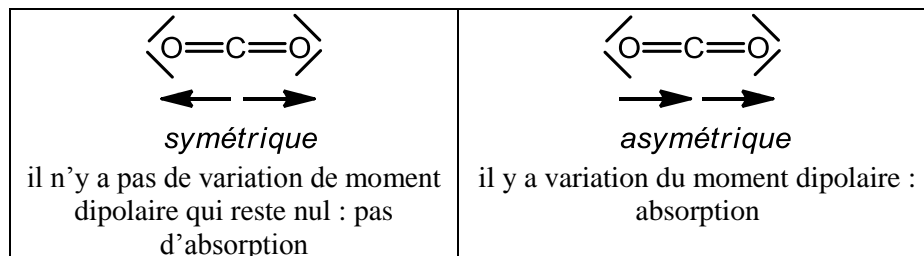


Figure 6 : exemples des modes de vibration d'élongation de CO_2

c.

En conclusion

- Les fréquences de vibration de la plupart des groupes d'atomes caractéristiques des molécules dépendent peu du reste de la molécule : ainsi, les nombres d'onde d'absorption permettent alors simplement la reconnaissance de certaines liaisons ou groupes caractéristiques et donc de certaines fonctions chimiques.
- Les spectres infrarouge peuvent parfois être très complexes à cause de l'apparition de bandes supplémentaires dues à des harmoniques des fréquences fondamentales d'absorption ou à des combinaisons de certaines fréquences. Mais il n'est pas nécessaire d'être capable d'analyser toutes les bandes apparaissant sur un spectre pour en extraire les informations essentielles et utiles.

II. Analyse de spectres et bandes d'absorption classiques

1. Allure d'un spectre d'absorption infrarouge

a. Axes

Voici le spectre d'absorption infrarouge de la 5-hydroxypentan-2-one :

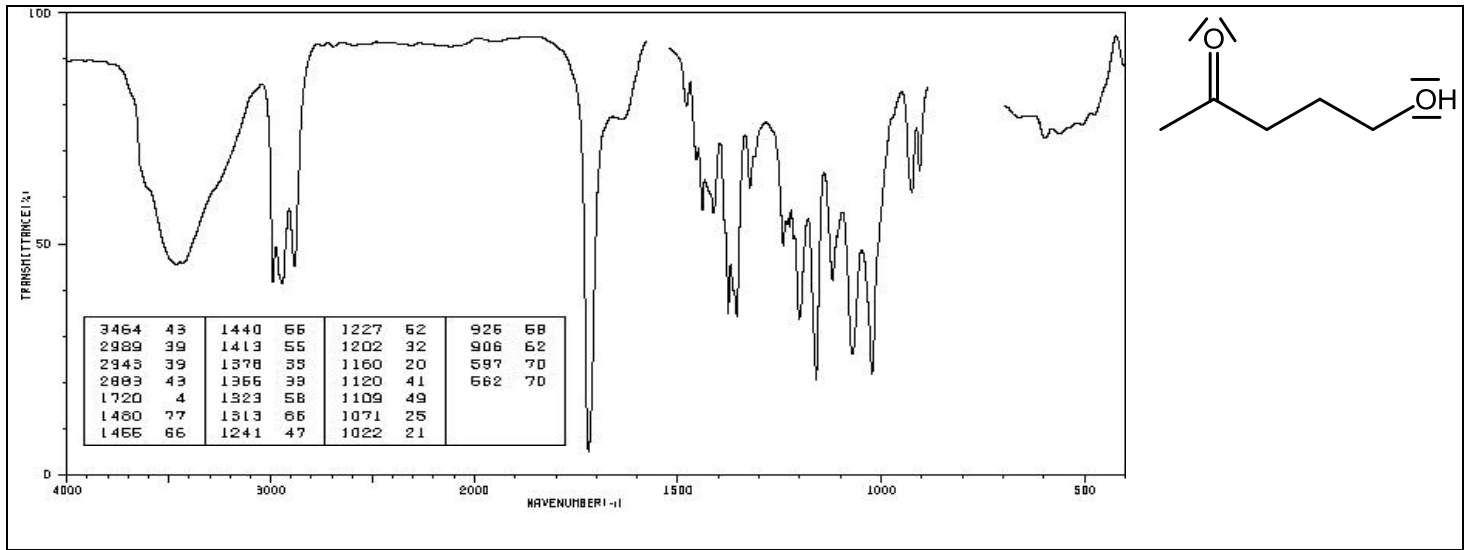


Figure 7 : Exemple de spectre d'absorption IR

- L'axe des abscisses représente le nombre d'onde en cm^{-1} , l'axe est orienté de la droite vers la gauche (de 500 à 4000 cm^{-1})
- L'axe des ordonnées est orienté vers le haut et représente la transmittance en %

Remarques :

- Les élèves connaissent l'absorbance grâce à l'étude des spectres UV-visible, on définira la transmittance plus loin, mais on peut dire aux élèves que l'absorbance est en lien direct avec l'intensité lumineuse absorbée tandis que la transmittance est en lien avec l'intensité transmise (qui n'a pas été absorbée). Ainsi plus la valeur est basse, plus l'intensité lumineuse transmise est faible et donc plus l'absorption a été importante.
- On trouve parfois dans la littérature le tableau de valeurs des maxima d'absorption (minima de transmittance) correspondant au spectre.

b. Zones d'absorption

Il existe deux zones à analyser différemment au sein d'un spectre d'absorption infrarouge.

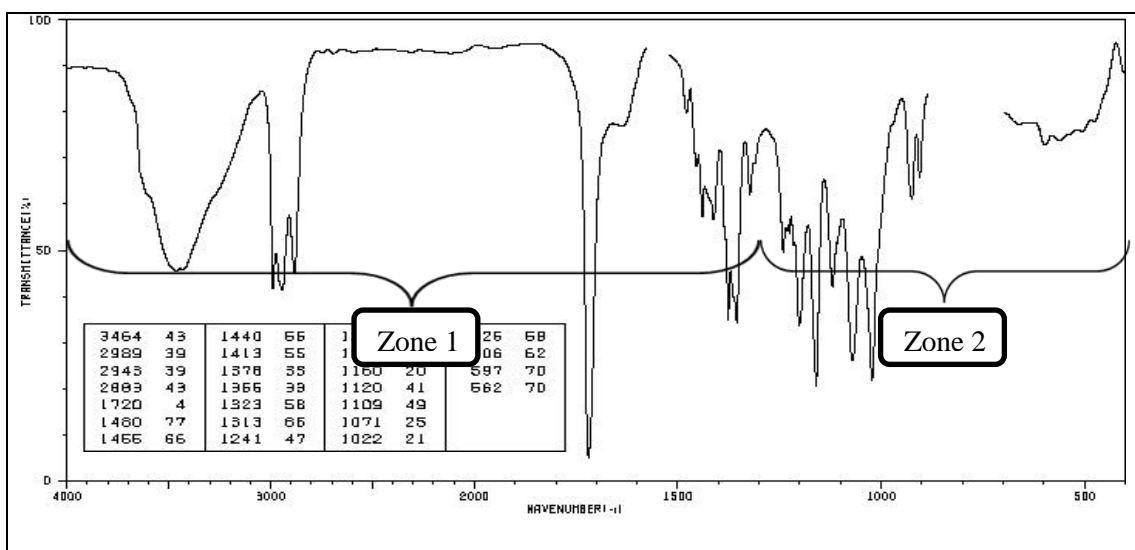


Figure 8 : Exemple de spectre d'absorption IR

- Zone 1 (entre 4000 et 1300 cm^{-1}) : on y trouve la plupart des bandes de vibration d'élongation

- Zone 2 (entre 1300 et 600 cm^{-1}) : on y trouve la plupart des bandes de vibration de déformation (zone souvent difficile à analyser, appelée zone des empreintes digitales)

2. Bandes d'absorption classiques

La présentation aux élèves des bandes d'absorption des groupes caractéristiques classiques peut se faire de différentes manières. On peut par exemple leur présenter plusieurs spectres associés à des formules développées de molécules différentes, de manière à ce qu'ils en déduisent les positions des bandes d'absorption des groupes caractéristiques associés aux fonctions classiques. On établira ainsi avec eux une table simplifiée que l'on pourra ensuite comparer aux tables trouvées dans la littérature. Nous allons montrer quelques exemples.

a. La chaîne carbonée

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

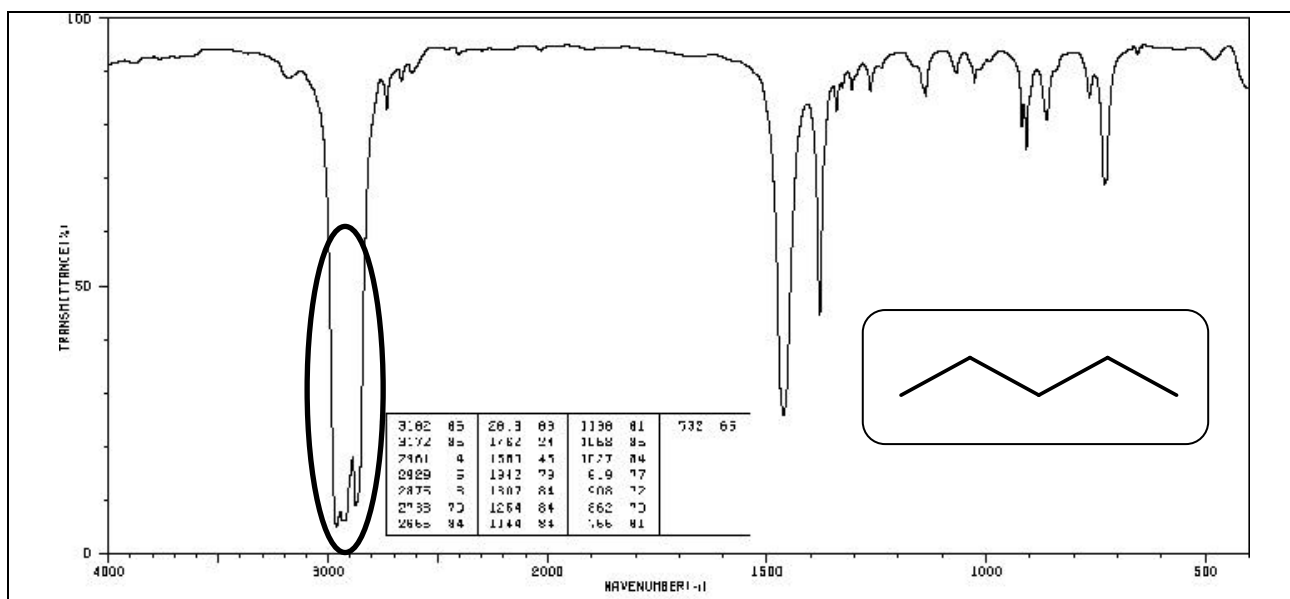


Figure 9 : Spectre d'absorption IR du pentane

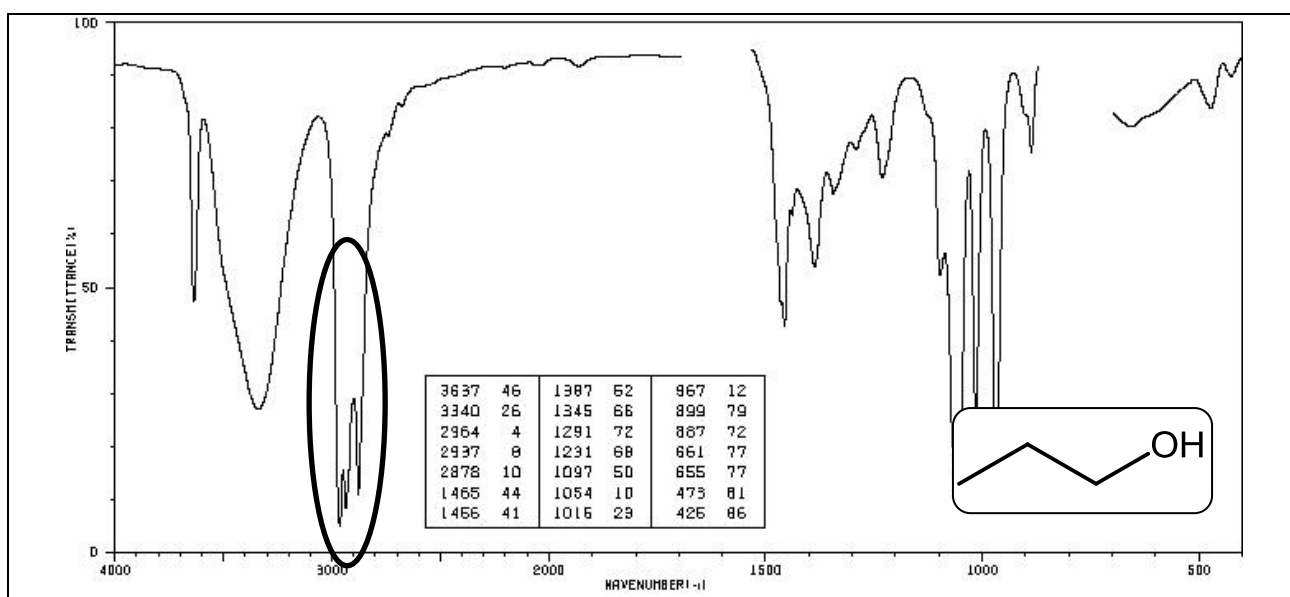


Figure 10 : Spectre d'absorption IR du propan-1-ol

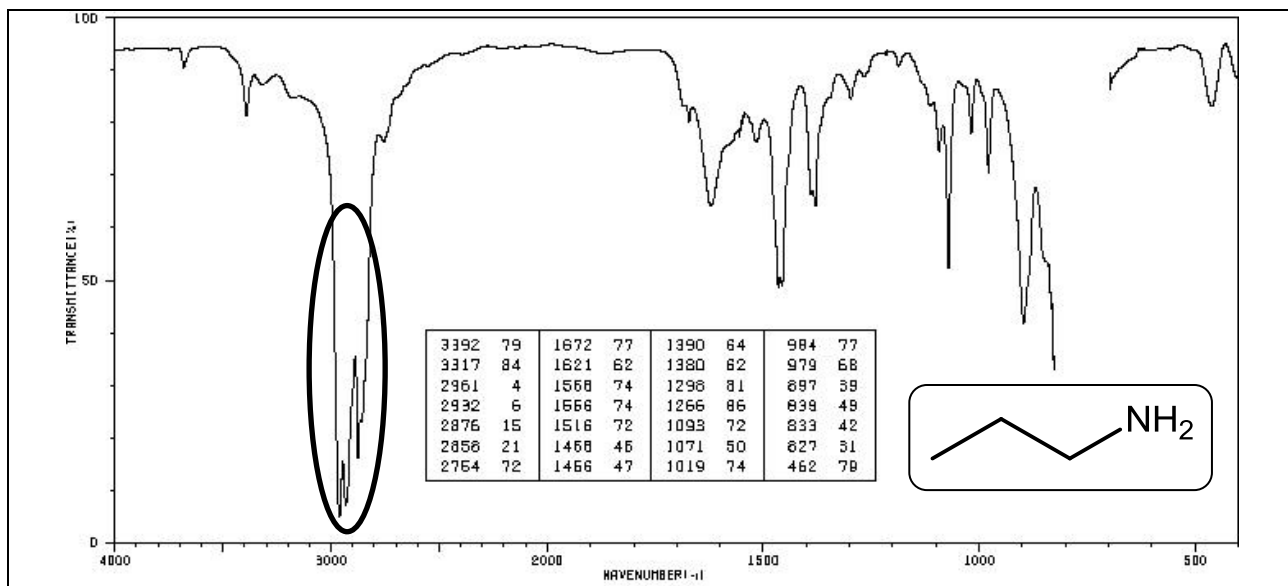


Figure 11 : Spectre d'absorption IR du propan-1-amine

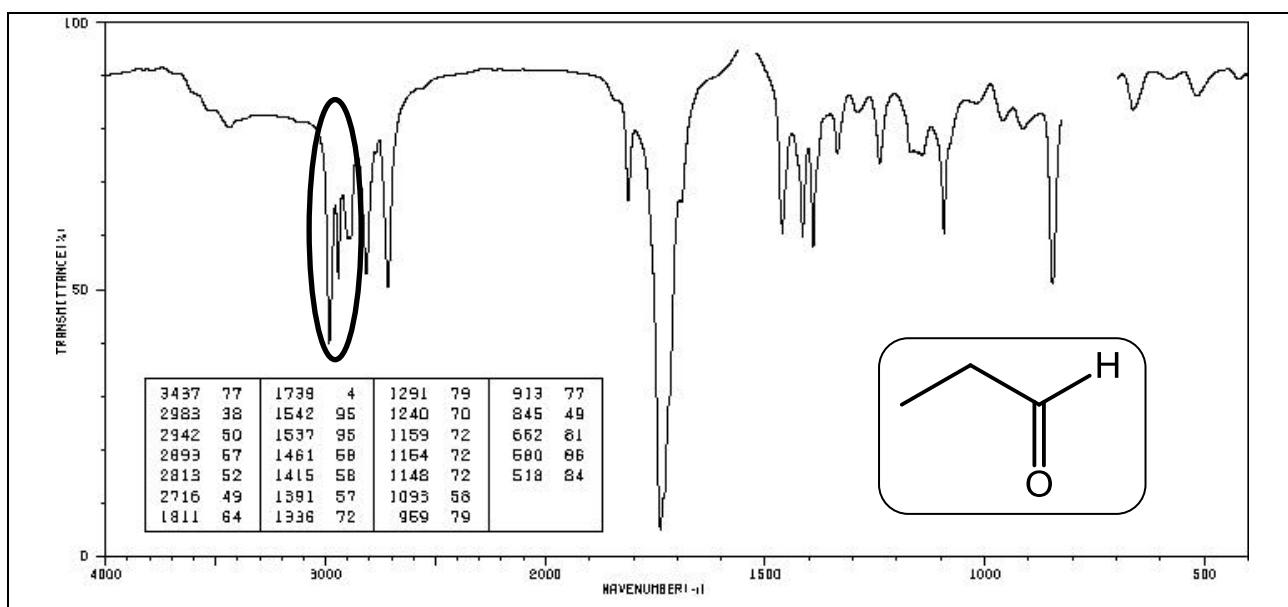


Figure 12 : Spectre d'absorption IR du propanal

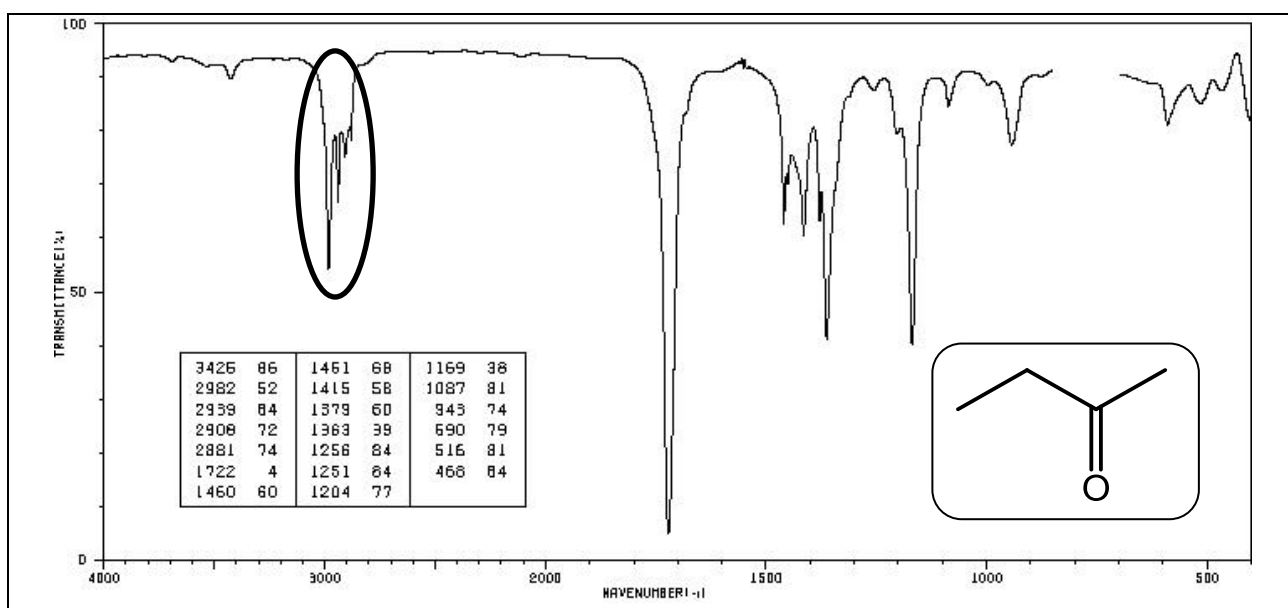


Figure 13 : Spectre d'absorption IR du butan-2-one

Point commun à tous les spectres : bandes d'absorption multiples entre 2900 et 3000 cm^{-1} .

Dans la littérature :

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C(tétraédrique) – H	élongation	2800 – 3000	Forte, multiple (correspondant à différents modes de vibration, symétriques et antisymétriques des groupes CH_2 et CH_3)
C(tétraédrique) – H	déformation	1425 – 1470	Forte
C(tétraédrique) – H (CH_3)	déformation	1365 – 1385	Forte, 2 bandes
C – C	élongation	1000 – 1250	Forte

Tableau 2

Seules les vibrations d'élongation de la liaison **C – H** restent bien identifiables d'un spectre à l'autre. Comme il a été dit précédemment les vibrations de déformation sont souvent dans la zone des empreintes digitales et difficilement analysables.

b.

Groupement caractéristique hydroxyle : fonction alcool

On peut présenter le spectre d'un alcane puis différents spectres d'alcools pour identifier les bandes supplémentaires qui leur sont communes.

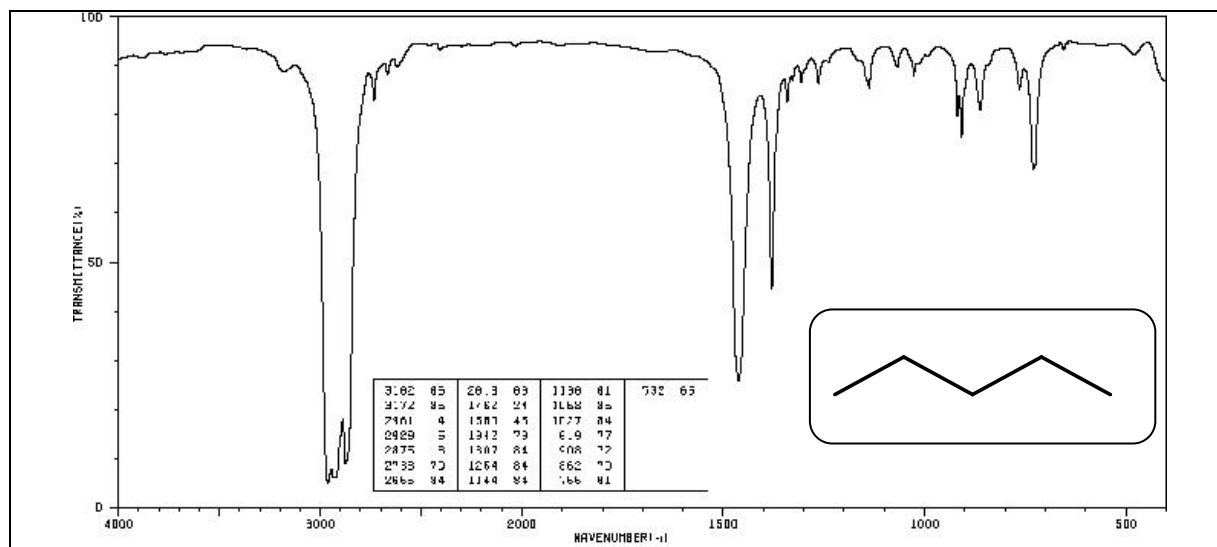


Figure 14 : Spectre d'absorption IR du pentane

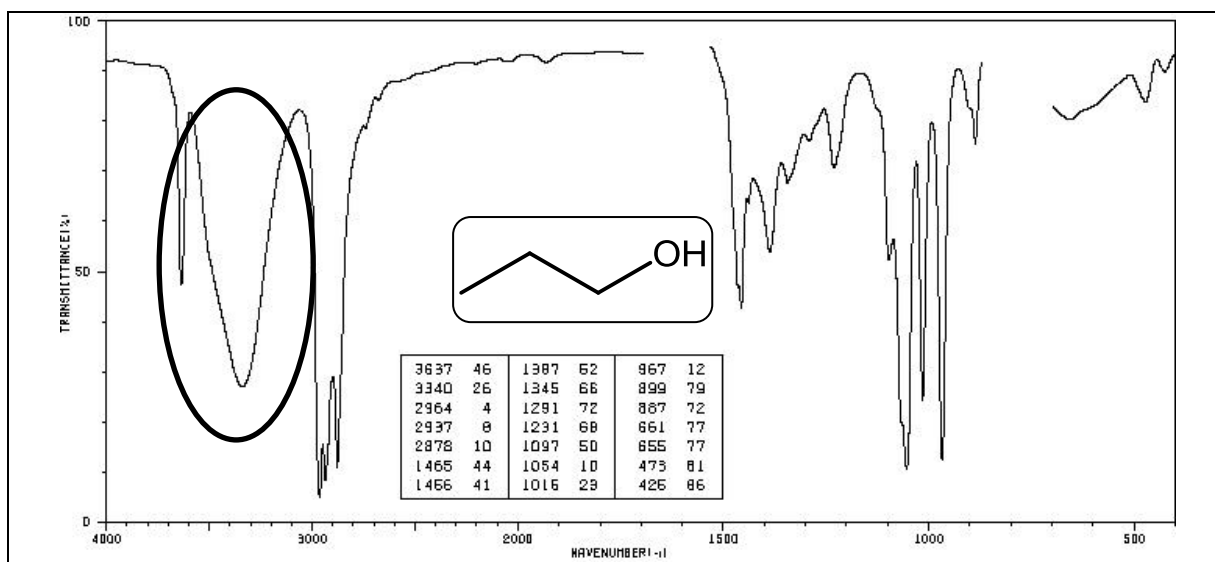


Figure 15 : Spectre d'absorption IR du propan-1-ol

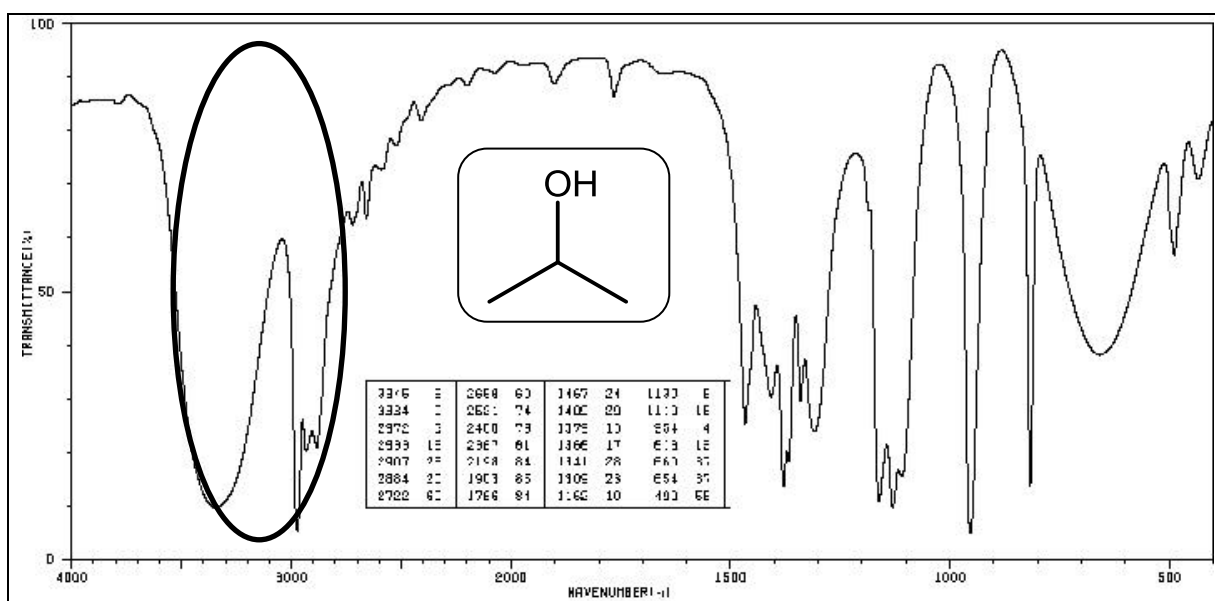


Figure 16 : Spectre d'absorption IR du propan-2-ol

Point commun visible à tous les spectres : bande d'absorption très large entre 3000 et 3500 cm^{-1} .

Dans la littérature :

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O – H (alcool libre)	élongation	3580 – 3670	Forte, fine
O – H (alcool lié)	élongation	3200 – 3400	Forte, large
C – O	élongation	1050 – 1450	Forte

Tableau 3

Remarque :

Sur le spectre du propan-1-ol on voit apparaître une bande fine au-delà de 3500 cm^{-1} qui correspond à ce que l'on appelle « alcool libre » dans les tables. En effet en l'absence de liaison hydrogène la liaison O – H absorbe à une fréquence relativement précise, d'où une bande fine. En revanche, en présence de liaisons hydrogène la liaison O – H est plus ou moins affaiblie, ce qui a pour conséquence de diminuer la constante de raideur de la liaison et le nombre d'onde du rayonnement absorbé. On observe alors une bande large car le groupement OH de chaque molécule dans l'échantillon à analyser sera plus ou moins lié par liaison hydrogène.

On peut voir apparaître à la fois la bande de l'alcool libre et celle de l'alcool liée sur un même spectre, si l'alcool considéré est très dilué dans l'échantillon à analyser.

c.

Groupement caractéristique carbonyle

On peut présenter le spectre d'un alcane puis différents spectres d'aldéhyde puis de cétone.

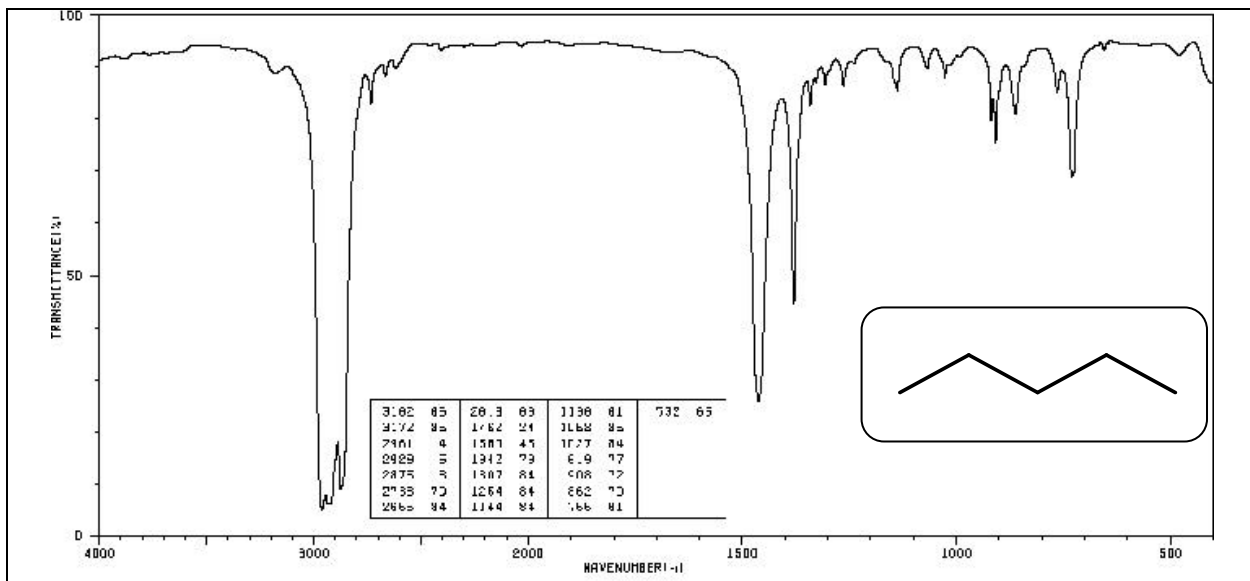


Figure 17 : Spectre d'absorption IR du pentane

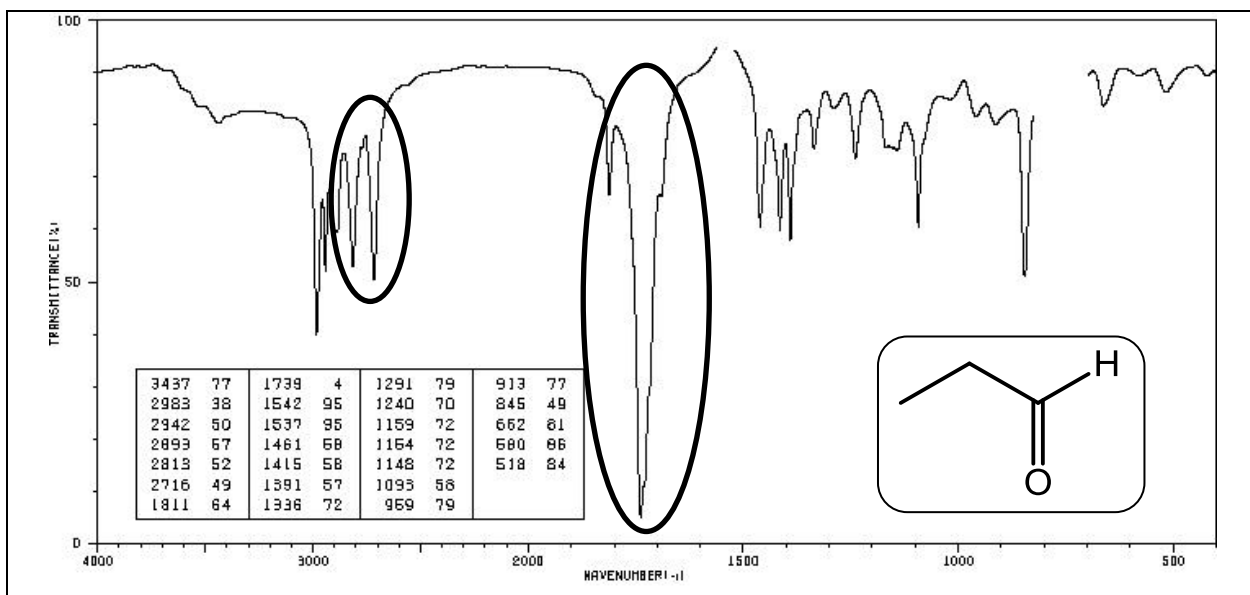


Figure 18 : Spectre d'absorption IR du propanal

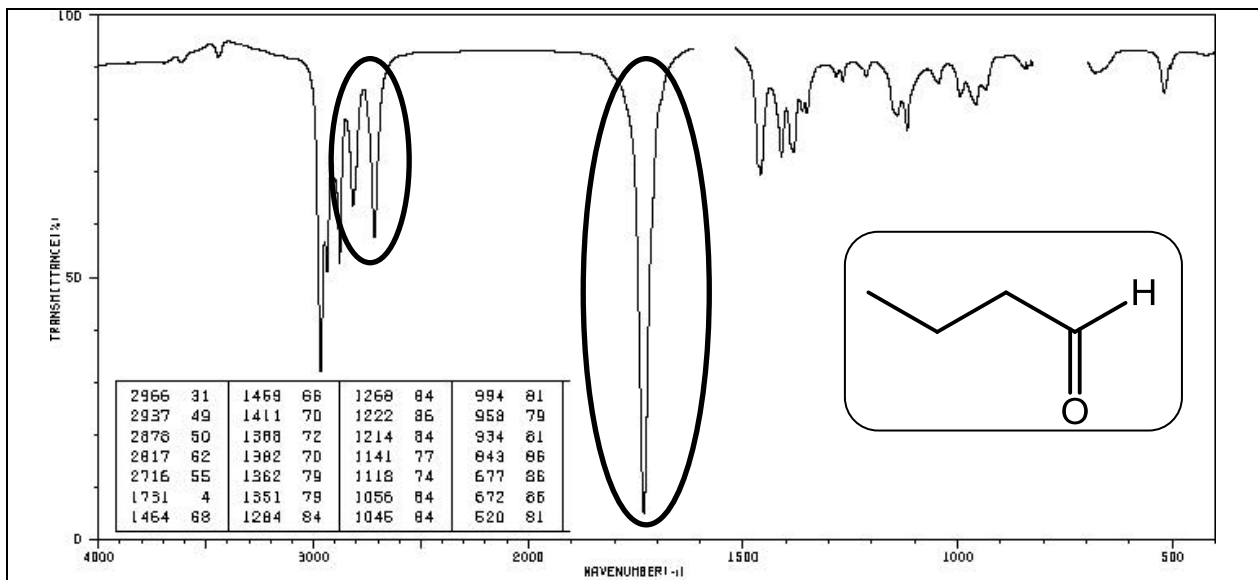


Figure 19 : Spectre d'absorption IR du butanal

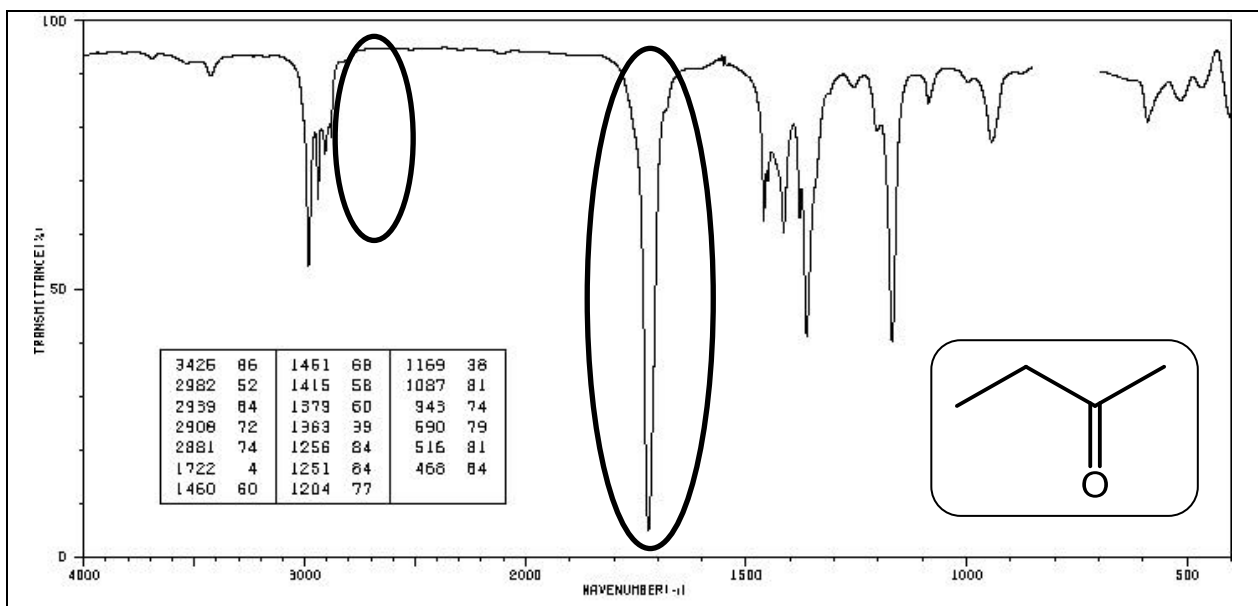


Figure 20 : Spectre d'absorption IR du butan-2-one

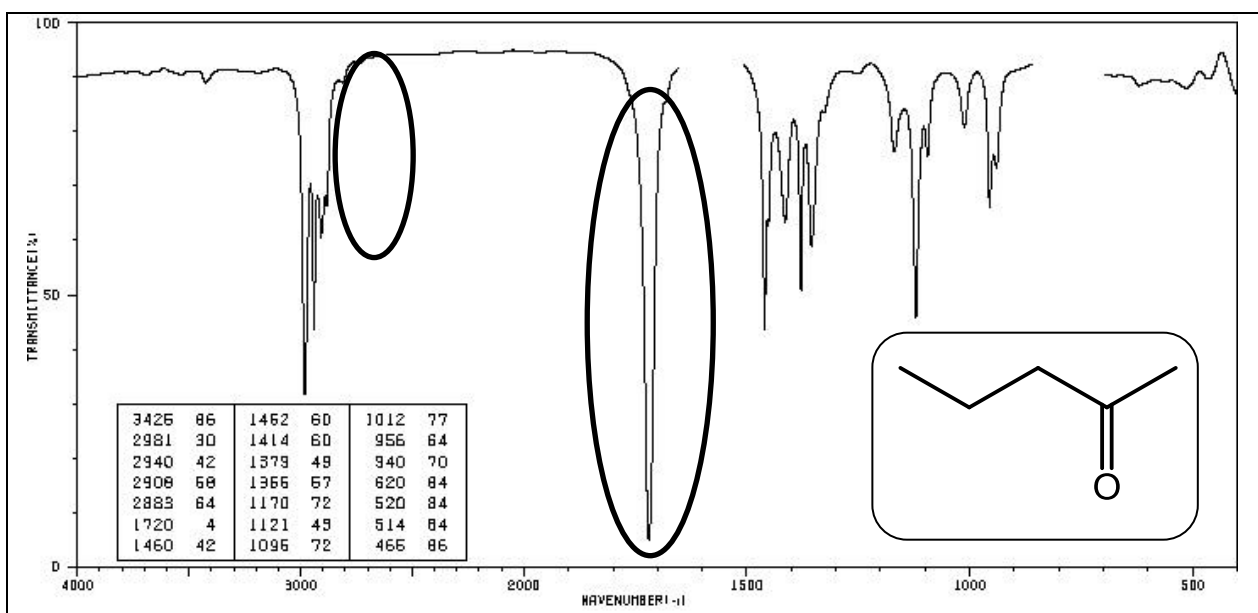


Figure 21 : Spectre d'absorption IR du pentan-2-one

Point commun visible à tous les spectres : bande d'absorption fine vers $1720 - 1740 \text{ cm}^{-1}$, deux bandes proches entre 2700 et 2900 cm^{-1} pour les aldéhydes uniquement.

Dans la littérature :

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C – H (aldéhyde)	élongation	2700 – 2800 2800 – 2900	Moyenne, 2 pics
C = O (aldéhyde et cétone)	élongation	1650 – 1730	Forte
C – O	élongation	1050 – 1450	Forte

Tableau 4

Remarque :

Si la double liaison participe à une délocalisation, elle est affaiblie et le nombre d'onde de la vibration d'élongation (ou de valence) est abaissé.

d. Groupement caractéristique carboxyle

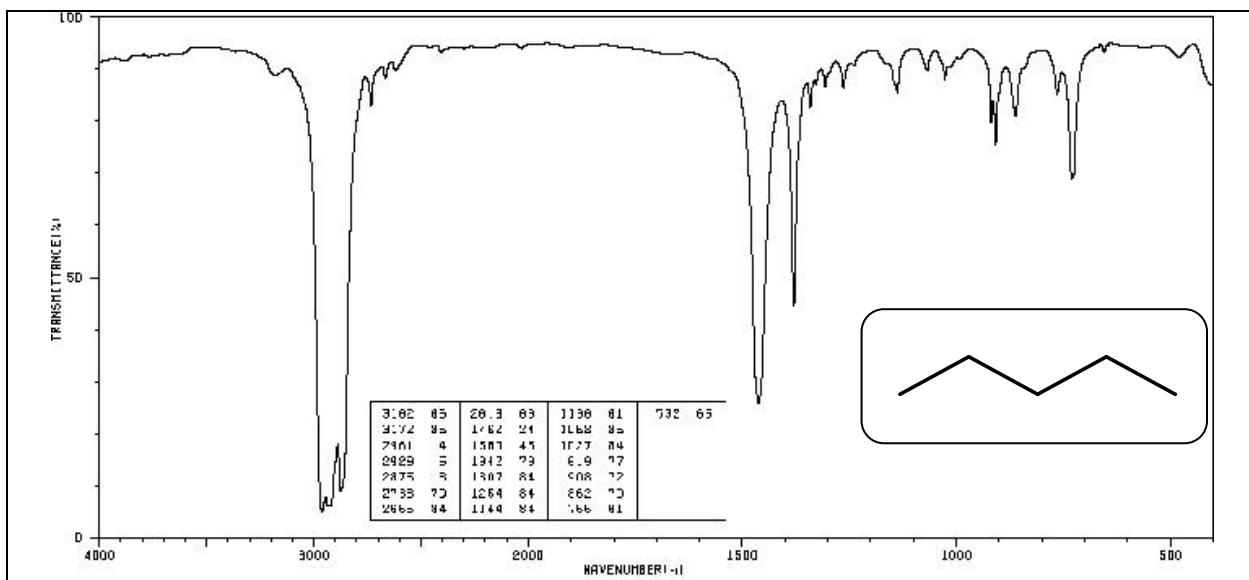


Figure 22 : Spectre d'absorption IR du pentane

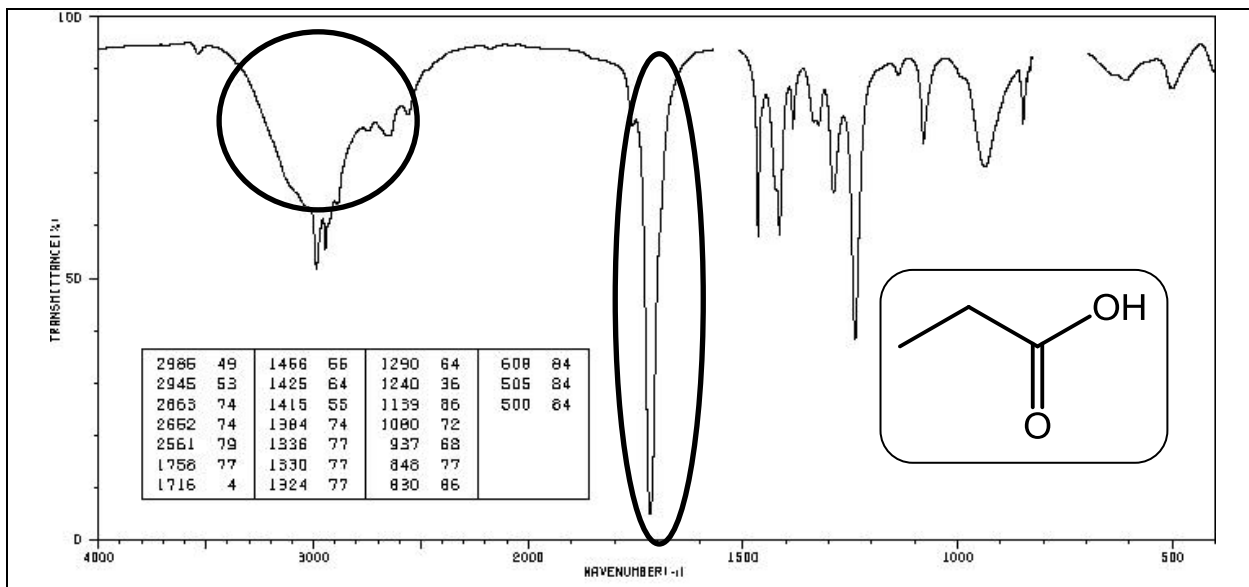


Figure 23 : Spectre d'absorption IR de l'acide propanoïque

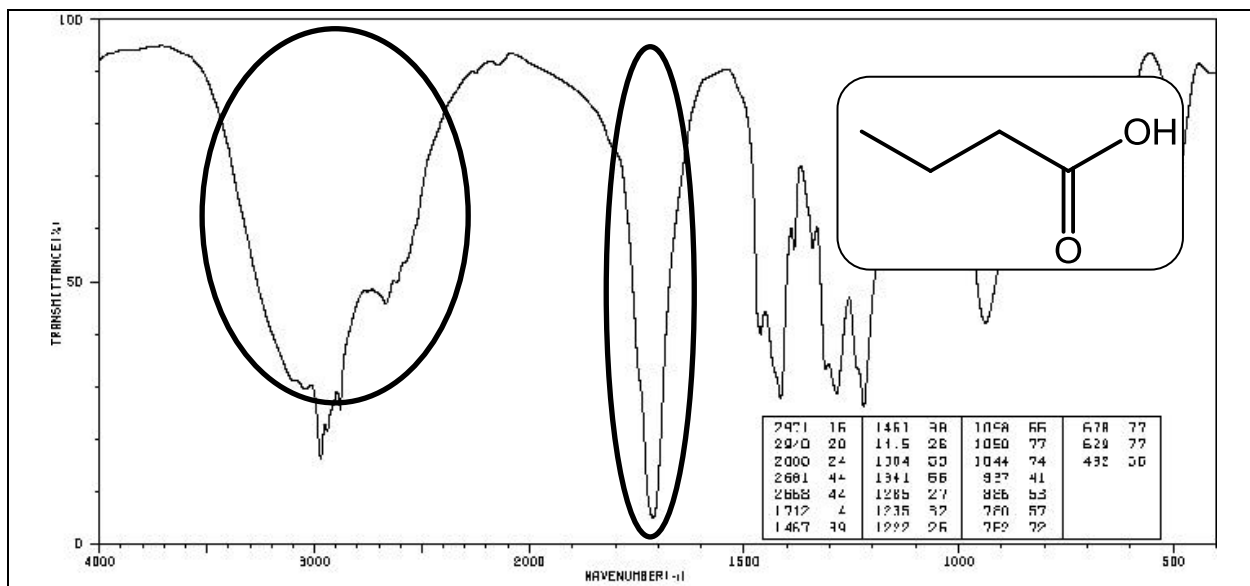


Figure 24 : Spectre d'absorption IR de l'acide butanoïque

Point commun visible à tous les spectres : bande d'absorption large entre $2500 - 3500 \text{ cm}^{-1}$, bande fine vers 1715 cm^{-1} .

Dans la littérature :

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O - H (acide carboxylique)	élongation	2500 - 3200	Forte à moyenne, large
C = O (acide carboxylique)	élongation	1680 - 1710	Forte
C - O	élongation	1050 - 1450	Forte

Tableau 5

Remarque :

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

Ainsi on peut montrer aux élèves qu'une même liaison ne se comporte pas de la même manière selon son environnement, d'où la distinction que l'on fait entre différents groupements caractéristiques.

e.

La double liaison C = C



Alcènes

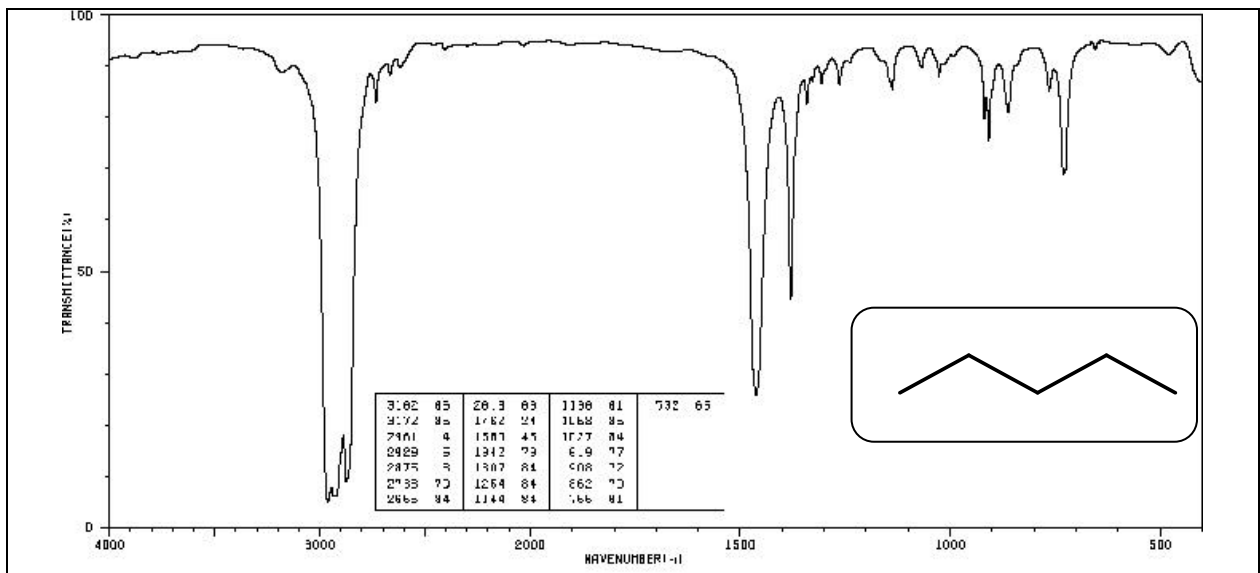


Figure 25 : Spectre d'absorption IR du pentane

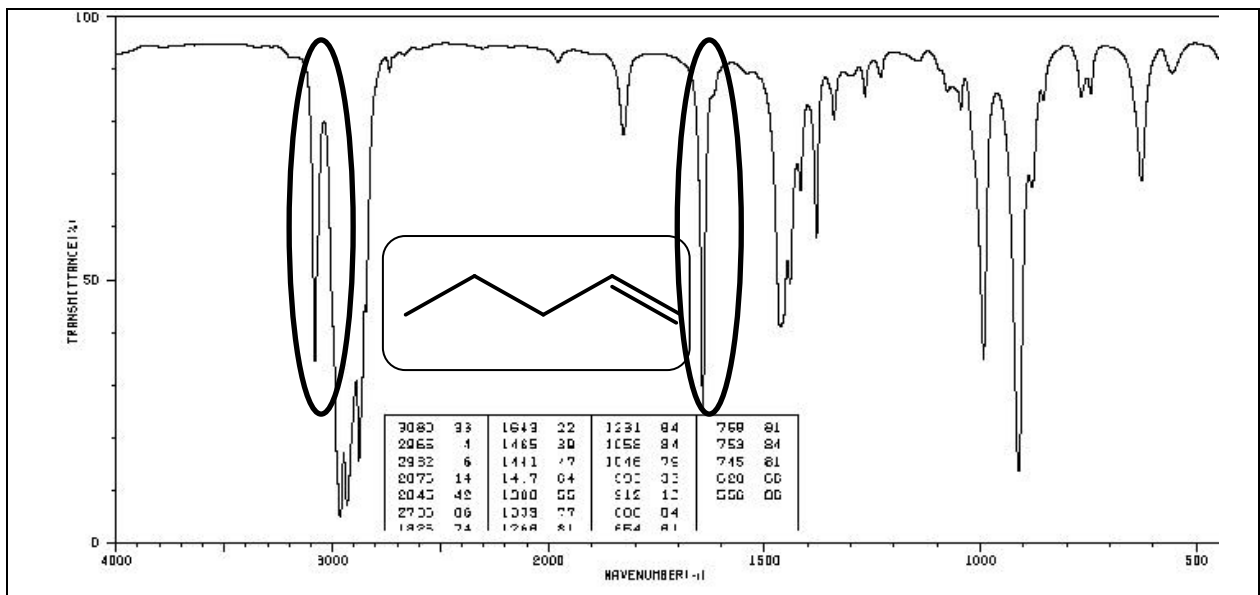


Figure 26 : Spectre d'absorption IR du pent-1-ène

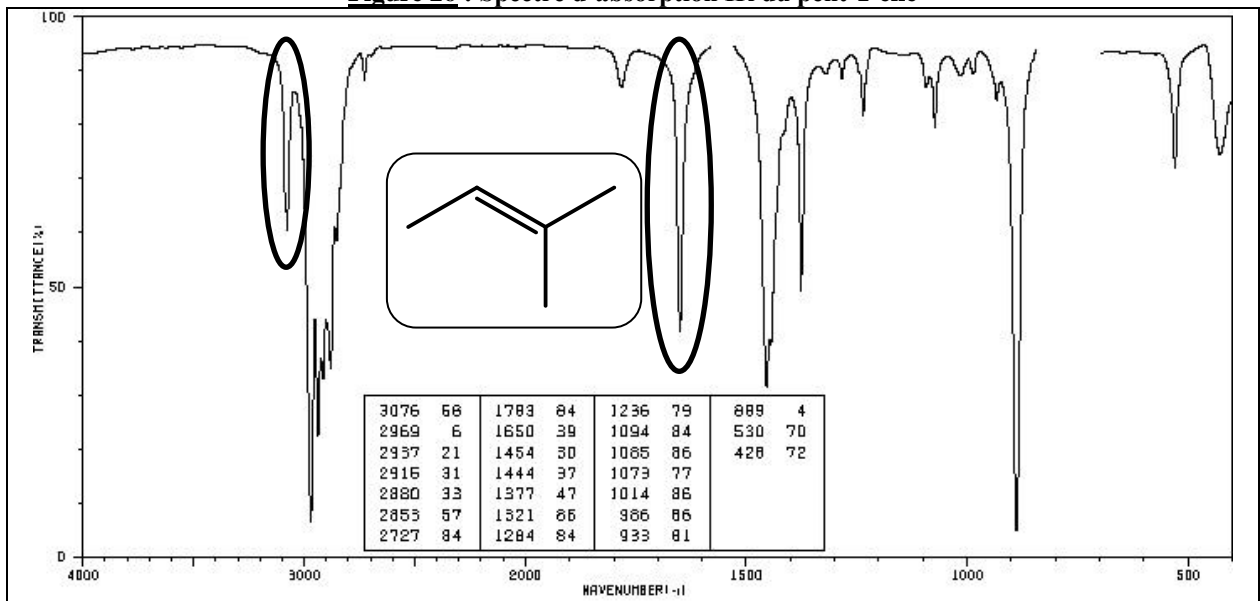


Figure 27 : Spectre d'absorption IR du 2-méthylbut-2-ène

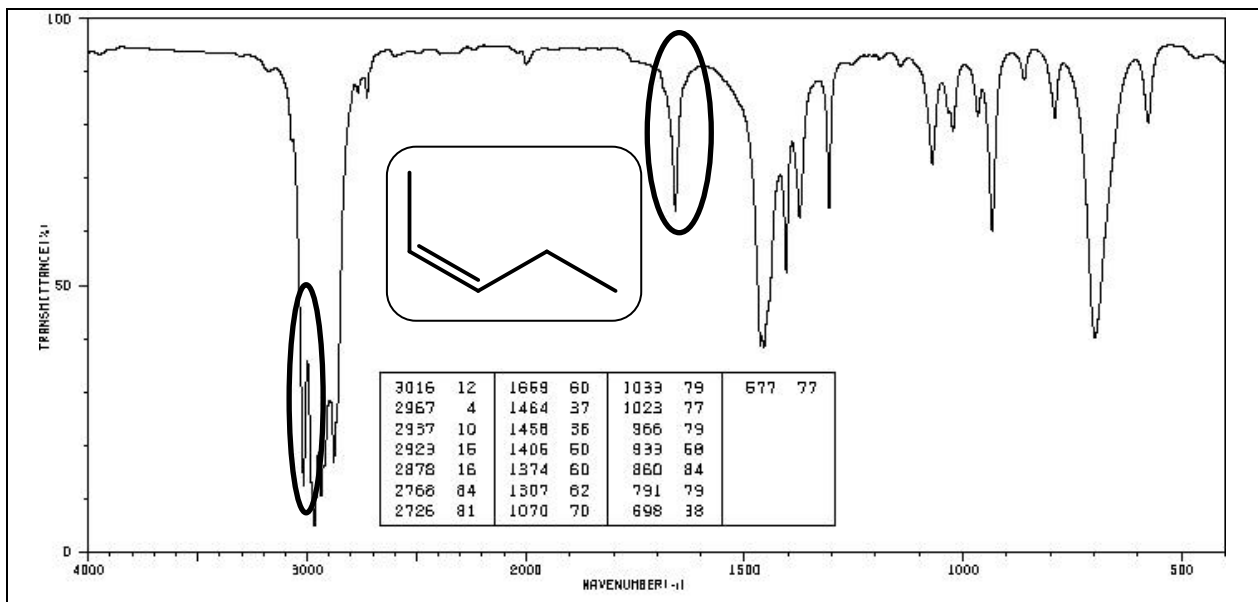


Figure 28 : Spectre d'absorption IR du (Z)-pent-2-ène

Point commun visible à tous les spectres : bande d'absorption fine entre $1640\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$, bande d'absorption fine entre $3000\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$

Dans la littérature :

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C(trigonal) – H (alcène)	élongation	3000 – 3100	moyenne
C = C (alcène)	élongation	1625 – 1685	moyenne
C(trigonal) – H (alcène)	déformation	1250 – 1450	moyenne

Tableau 5

Remarques :

- Sur certains spectres on voit apparaître une bande supplémentaire vers 1800 cm^{-1} , dans la plupart des tables elle n'est pas indiquée. C'est une harmonique des bandes de vibration de déformation de la liaison C – H qui possèdent un nombre d'onde inférieur à 1000 cm^{-1} .
- Si l'alcène est symétrique, la bande de vibration d'élongation de la liaison C = C n'apparaît pas car la vibration n'entraîne pas de variation de moment dipolaire (ex. figure 29).

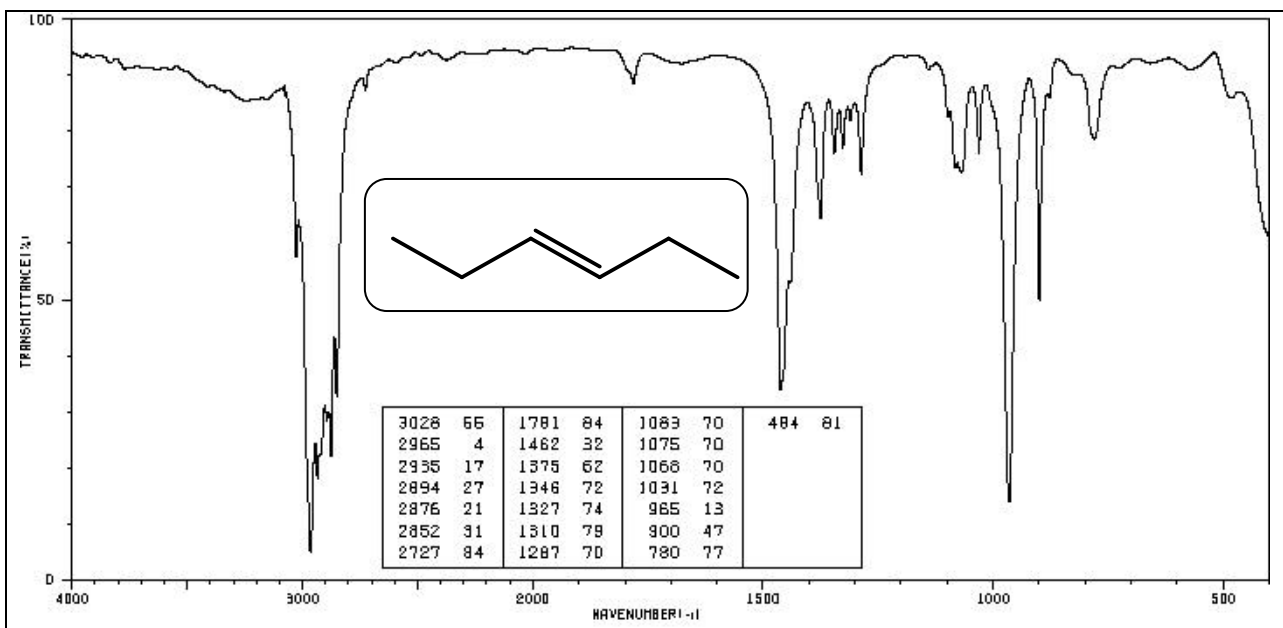


Figure 29 : Spectre d'absorption IR du (E)-hex-3-ène

➤ Cycle aromatique

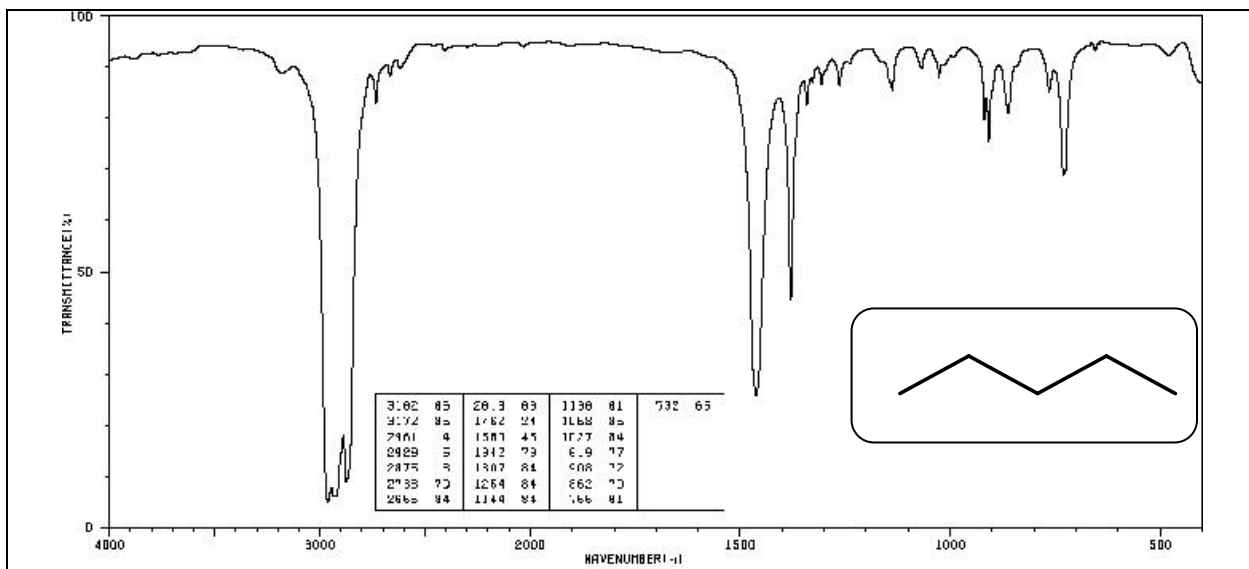


Figure 30 : Spectre d'absorption IR du pentane

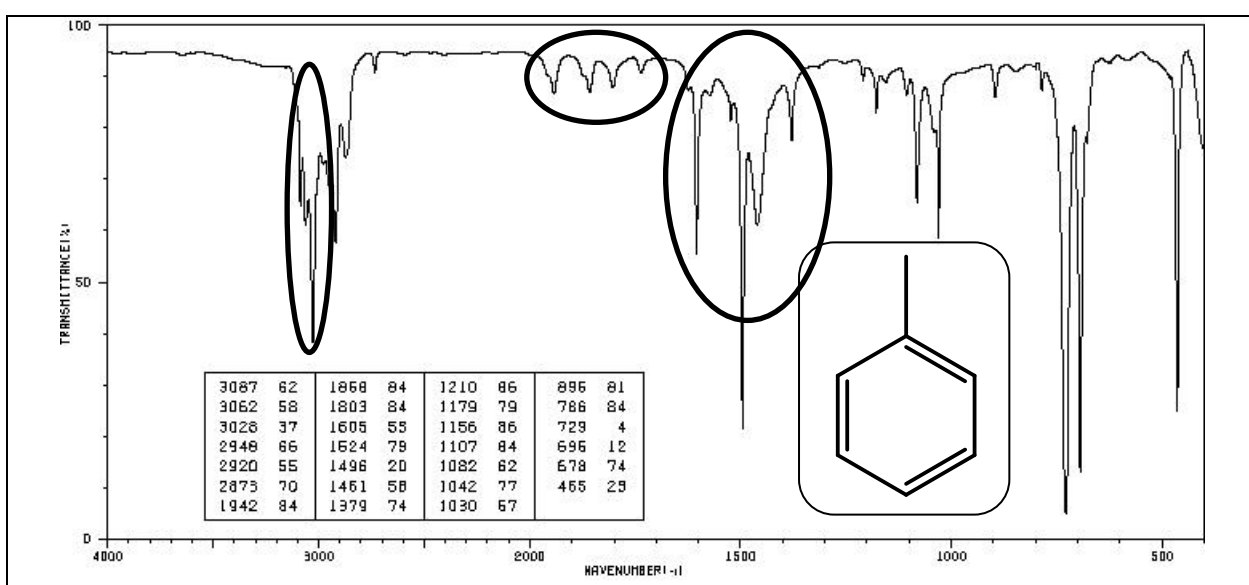


Figure 31 : Spectre d'absorption IR du toluène

Dans la littérature :

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C(trigonal) – H (aromatique)	élongation	3030 – 3080	Moyenne
C = C (aromatique)	élongation	1450 – 1600	Variables, 3 ou 4 bandes
C(trigonal) – H (aromatique)	déformation	700 – 800	Intensité et nombre variables, caractéristique du nombre et de la position des substituants sur le cycle

Tableau 6

Les bandes caractéristiques des composés aromatiques sont difficiles à identifier car elles se situent dans des zones proches des bandes des chaînes carbonées saturées. Cependant on peut rapidement les identifier grâce à des bandes harmoniques (de nombre et de forme variables) entre 1700 et 2000 cm^{-1} car elles sont dans une zone où peu de liaisons apparaissent. Leur forme et leur nombre donnent des indications sur le nombre de substituants portés par le cycle.

3.

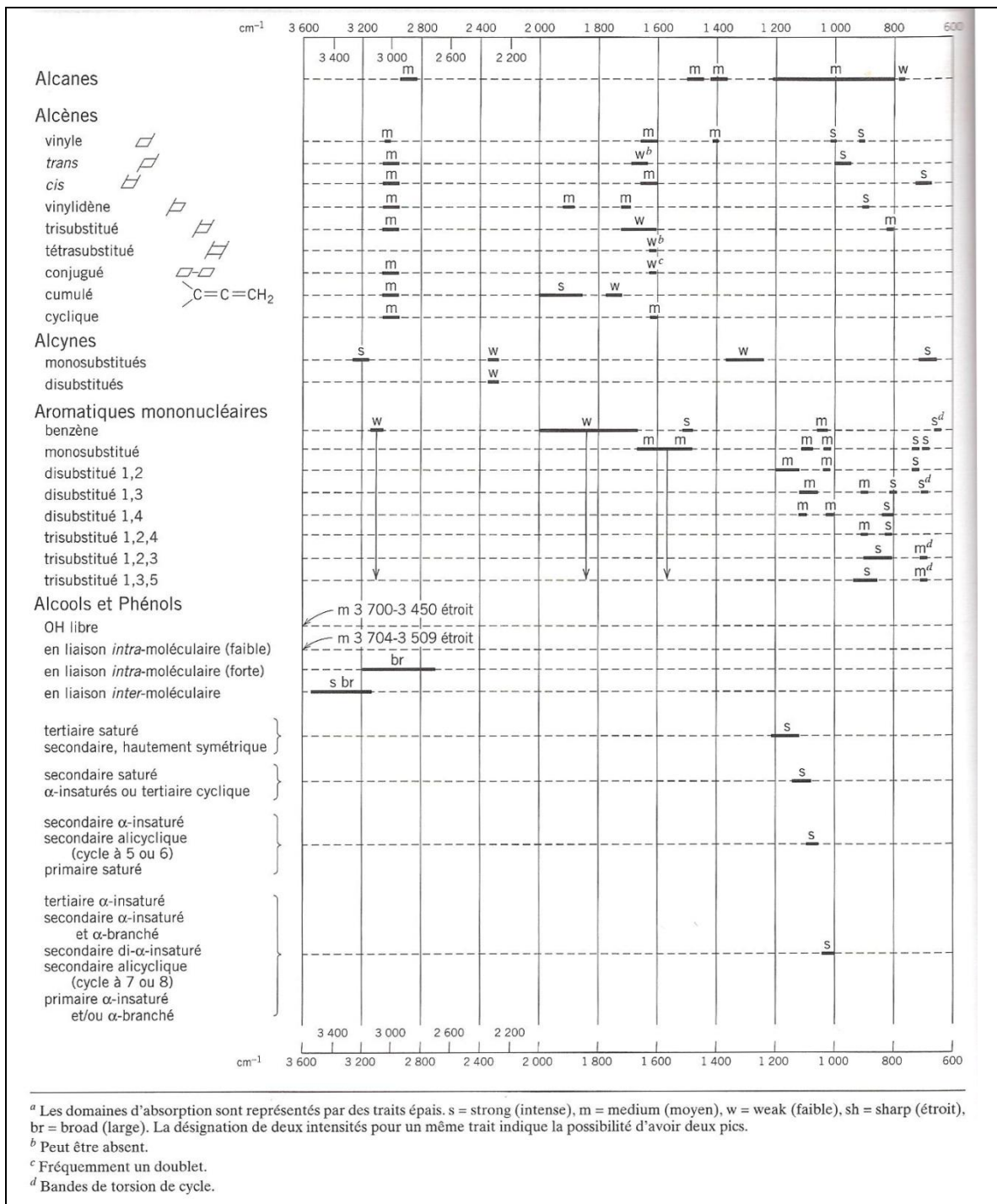
Exemples de tables de la littérature

On trouve des tables plus ou moins précises dans la littérature, on peut bien sûr s'en inspirer pour en construire d'autres avec uniquement les informations nécessaires aux élèves.

liaison	nature	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
O-H alcool libre	valence	3 580 – 3 670	F ; fine
O-H alcool lié	valence	3 200 – 3 400	F ; large
N-H amine	valence	3 100 – 3 500	m
imine			
N-H amide	valence	3 100 – 3 500	F
C _{di} -H	valence	3 300 – 3 310	m ou f
C _{tri} -H	valence	3 000 – 3 100	m
C _{tri} -H aromatique	valence	3 030 – 3 080	m
C _{tét} -H	valence	2 800 – 3 000	F
C _{tri} -H aldéhyde	valence	2 750 – 2 900	m
O-H acide carboxylique	valence	2 500 – 3 200	F à m ; large
C≡C	valence	2 100 – 2 250	f
C≡N	valence	2 120 – 2 260	F ou m
C=O anhydride	valence	1 700 – 1 840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	valence	1 770 – 1 820	F
C=O ester	valence	1 700 – 1 740	F
C=O aldéhyde et cétone	valence	1 650 – 1 730	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹	
		si conjugaison	
C=O acide	valence	1 680 – 1 710	F
C=C	valence	1 625 – 1 685	m
C=C aromatique	valence	1 450 – 1 600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	valence	1 510 – 1 580	F ; 2 bandes
		1 325 – 1 365	
C=N	valence	1 600 – 1 680	F
N-H amine ou amide	déformation	1 560 – 1 640	F ou m
C _{tét} -H	déformation	1 415 – 1 470	F
C _{tét} -H (CH ₃)	déformation	1 365 – 1 385	F ; 2 bandes
C-O	valence	1 050 – 1 450	F
C-C	valence	1 000 – 1 250	F
C-F	valence	1 000 – 1 040	F
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	déformation	730 – 770	F ; 2 bandes
		690 – 770	
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué	déformation	735 – 770	F
m-disubstitué	déformation	750 – 810	F et m ; 2 bandes
		680 – 725	
p-disubstitué	déformation	800 – 860	F
C _{tri} -H aromatique trisubstitué	déformation	770 – 800	F et m ; 2 bandes
1,2,3		685 – 720	
1,2,4	déformation	860 – 900	F et m ; 2 bandes
		800 – 860	
1,3,5	déformation	810 – 865	F ; 2 bandes
		675 – 730	
C-Cl	valence	700 – 800	F
C-Br	valence	600 – 750	F
C-I	valence	500 – 600	F

F : fort ; m : moyen ; f : faible

Figure 32 : exemple de table, d'après les sujets de chimie du BTS chimiste



III. Exemples d'applications

1. Pour faire la distinction entre différents groupes caractéristiques proches

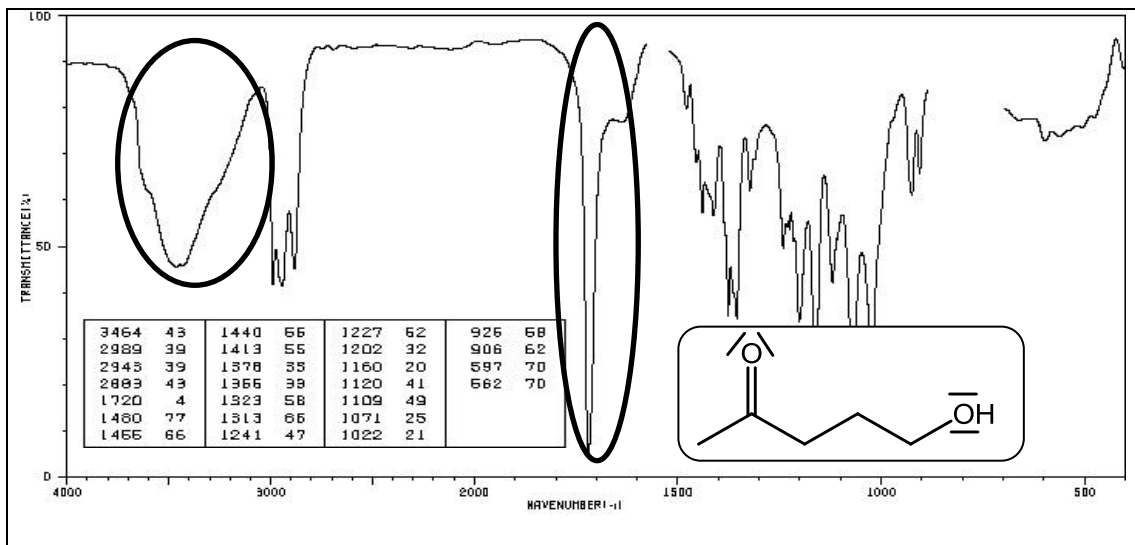


Figure 34 : Spectre d'absorption IR de la 5-hydroxypentan-2-one

Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité et forme
3000 – 3800	Moyenne, large
1720	Forte, fine

Tableau 7

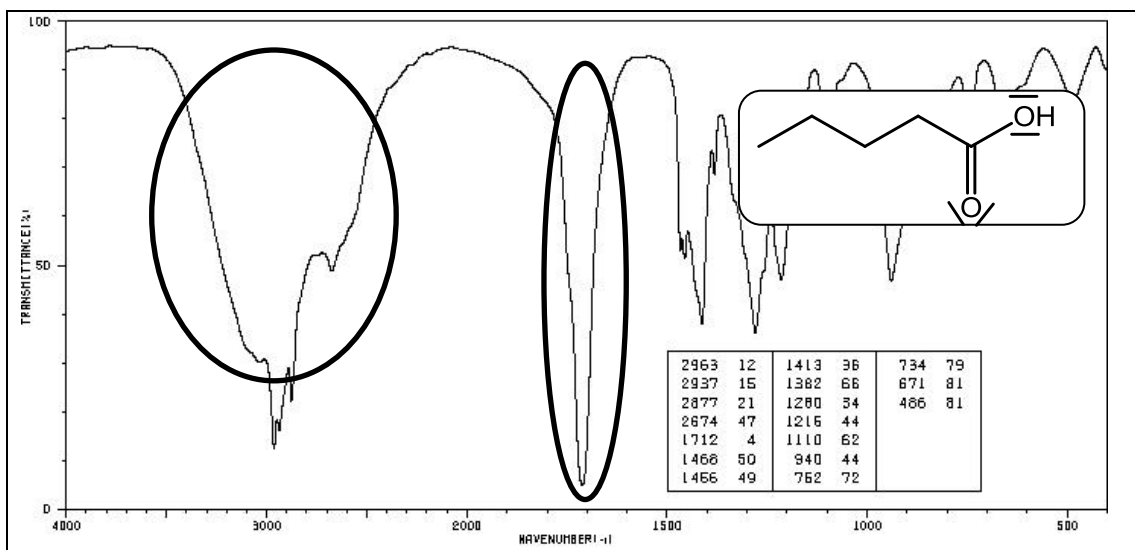


Figure 35 : Spectre d'absorption IR de l'acide pentanoïque

Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité et forme
2500 – 3400	Moyenne, large
1712	Forte, fine

Tableau 8

Dans la littérature :

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O – H (acide carboxylique)	élongation	2500 – 3200	Forte à moyenne, large
O – H (alcool)	élongation	3200 – 3400	Forte à moyenne, large
C = O (acide carboxylique)	élongation	1680 – 1710	Forte, fine
C = O (carbonyle)	élongation	1650 – 1730	Forte, fine

Tableau 9

Il ne faut pas analyser les valeurs des tables de la littérature en les considérant comme des valeurs exactes, mais en les considérant comme des ordres de grandeur. Ainsi la liaison O – H du groupe caractéristique hydroxyle donne une bande de vibration très largement plus haute en nombre d'onde que celle du groupe carboxylique, de même la liaison C = O du groupe carbonyle donne une bande de vibration très légèrement plus haute en nombre d'onde que celle du groupe carboxylique. On identifie donc le premier spectre comme étant celui d'un composé contenant un groupe hydroxyle d'un alcool et un groupe carbonyle d'une cétone (on ne retrouve pas les deux bandes caractéristique de la fonction aldéhyde entre 2700 et 2800 cm^{-1}) et le deuxième spectre comme étant celui d'un acide carboxylique.

2.

Etude de la sélectivité d'une réaction

Considérons la molécule suivante (figure 36), deux fonctions peuvent être réduites dans cette molécule : la fonction aldéhyde (en alcool) et la double liaison (en alcane). Le dihydrogène en présence d'un catalyseur réduirait les deux, qu'en est-il du tétraborohydride de sodium, NaBH_4 ?

Source : 400 Manipulations commentées de chimie organique – volume 1 – J-B. BAYLE – p. 266

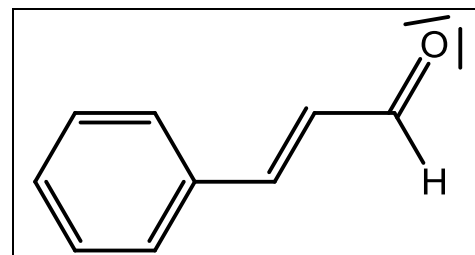


Figure 36 : molécule étudiée



Faire écrire aux élèves les différents produits possibles

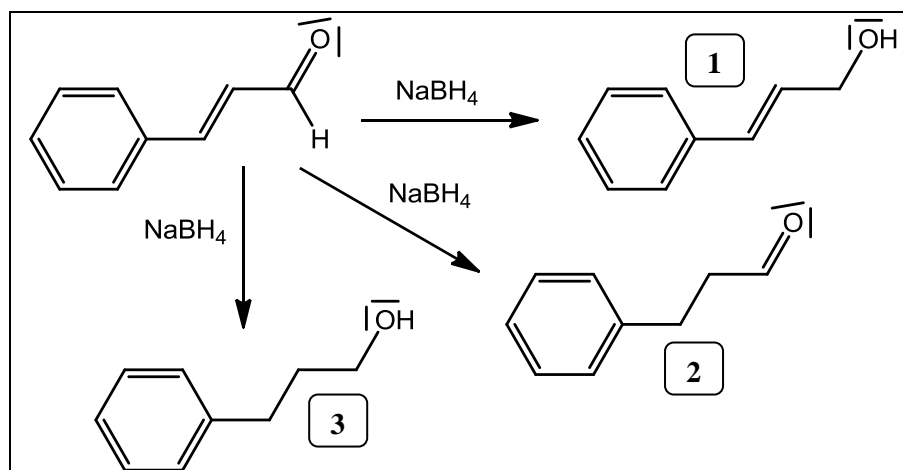


Figure 37 : produits possibles



Donner aux élèves le spectre du réactif : ils devront repérer les bandes principales



Donner aux élèves les spectres des produits possibles en leur indiquant celui du produit réellement obtenu : ils devront repérer quelles bandes présentes sur le spectre du réactif ont disparu et quelles nouvelles bandes sont apparues pour ensuite attribuer chaque spectre à chaque produit possible.

Il ne s'agit pas d'analyser l'ensemble des bandes, mais uniquement celles qui permettent de répondre à la problématique.

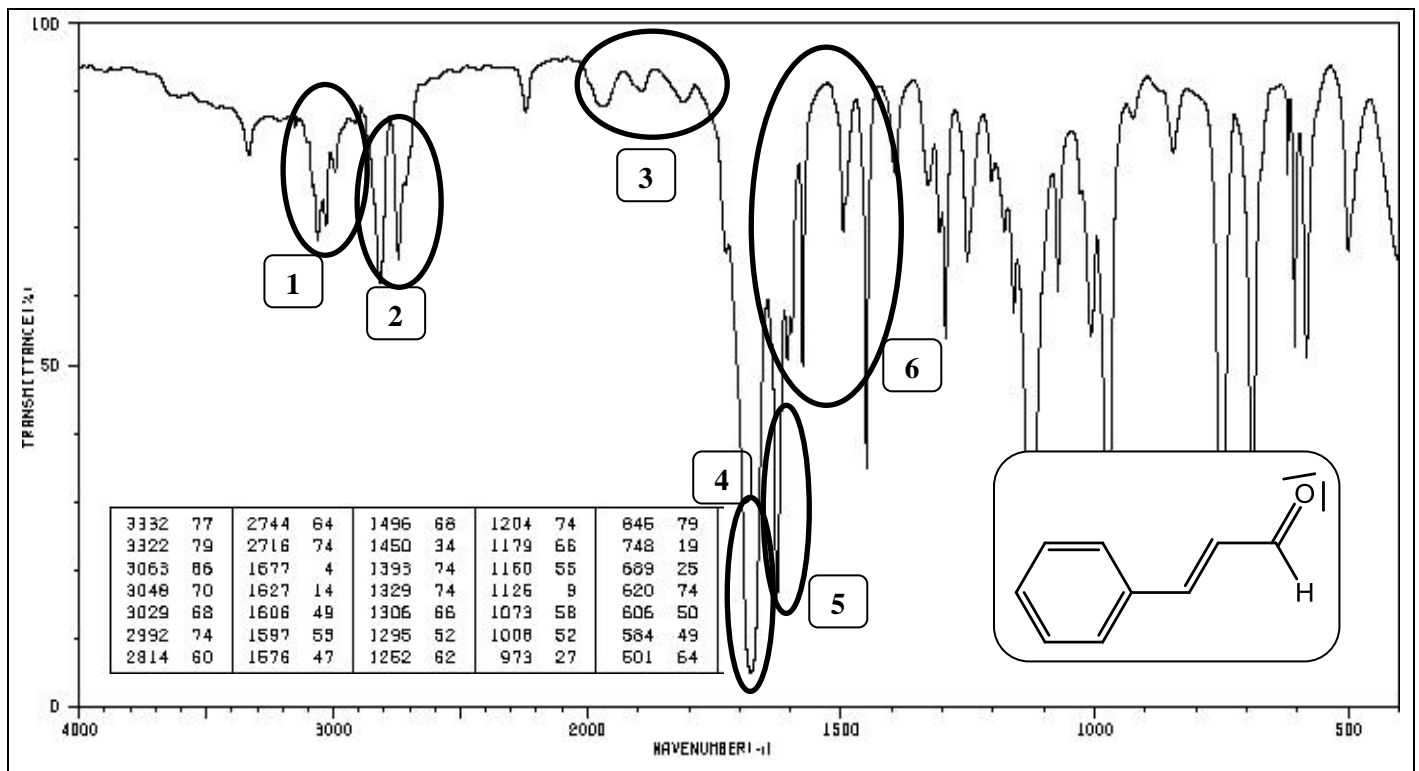


Figure 38 : Spectre d'absorption IR du réactif

Analyse du spectre :

	Nombre d'onde (cm^{-1})	Liaison	Nature de la vibration
1	3000 – 3200	C(tri) – H (aromatique et alcène)	élongation
2	2700 – 2800	C – H (aldéhyde)	élongation
3	1700 – 2000	Harmoniques des vibrations du cycle aromatique	
4	1677	C = O (carbonyle) abaissé car conjugué	élongation
5	1627	C = C (alcène)	élongation
6	1400 – 1600	C = C (aromatique)	élongation

Tableau 10

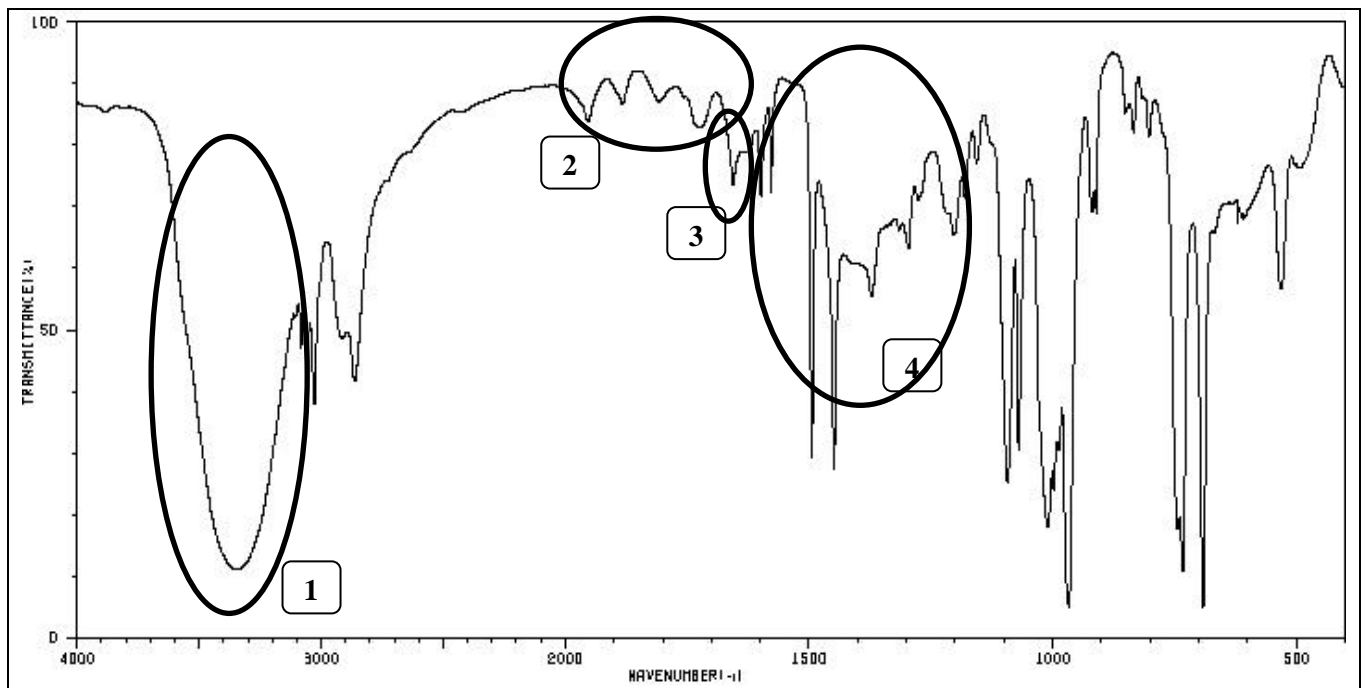


Figure 39 : Spectre d'absorption IR du produit obtenu

Observations :

- apparition d'une bande caractéristique du groupement hydroxyle (1) : preuve de la réduction de l'aldéhyde
- disparition de la bande caractéristique du groupement carbonyle : preuve de la réduction de l'aldéhyde
- présences des bandes caractéristiques du noyau aromatique (2 et 4)
- petite bande d'absorption (3) : liaison C = C ?

Conclusion :

Le produit est soit le composé 1 soit le 3.

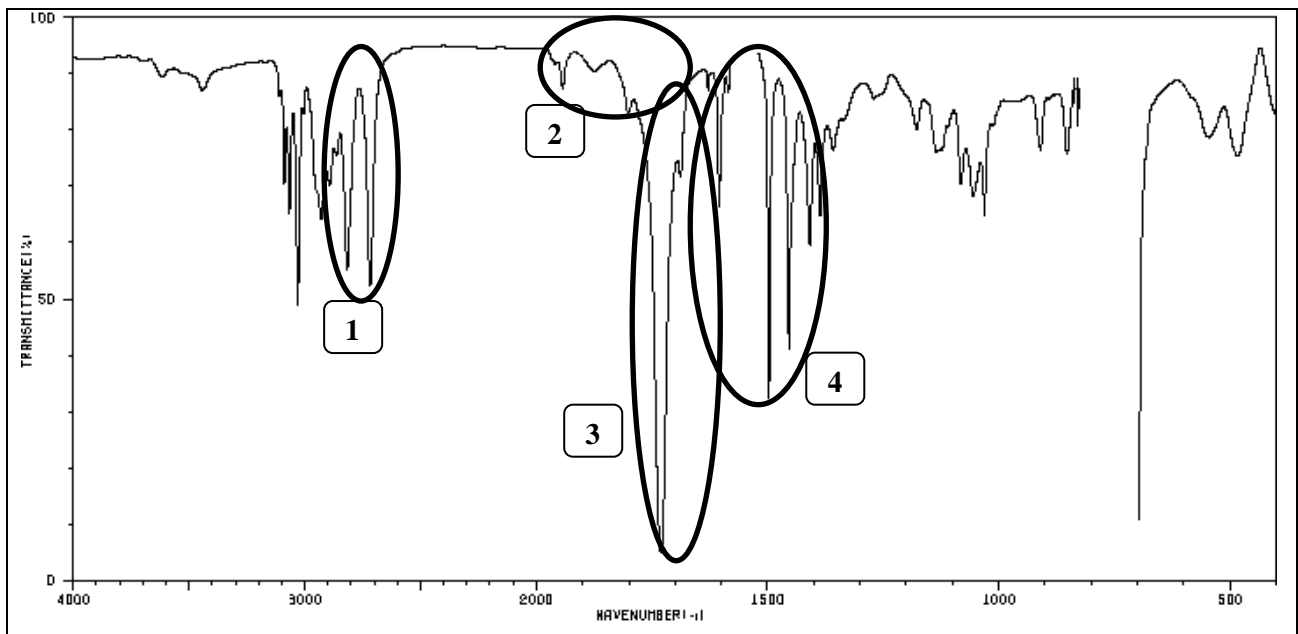


Figure 40 : Spectre d'absorption IR d'un des deux autres produits possibles mais non obtenus

Observations :

- Présence des bandes caractéristiques de la fonction aldéhyde (1 et 3)
- Présence des bandes caractéristiques du noyau aromatique (2 et 4)
- Absence de la bande caractéristique de la liaison C = C (la bande 5 de la figure 38)

Conclusion :

Ce spectre est celui du composé 2.

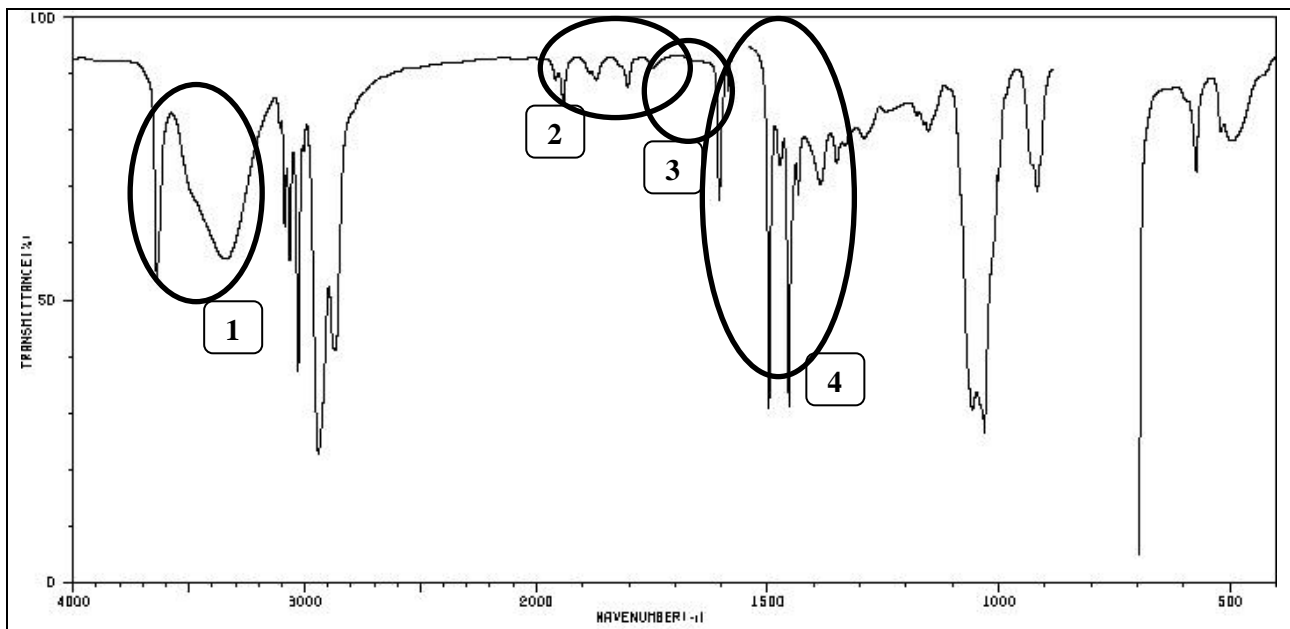


Figure 41 : Spectre d'absorption IR de l'autre produit possible mais non obtenu

Observations :

- Apparition de la bande caractéristique du groupement hydroxyle (alcool lié et libre) (1)
- Présence des bandes caractéristiques du noyau aromatique (2 et 4)
- Rien dans la zone $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$: zone des bandes $\text{C} = \text{C}$ et $\text{C} = \text{O}$ (3) : les deux fonctions ont été réduites

Conclusion :

Ce spectre est celui du composé 3.

Conclusion générale :

Le produit obtenu est le composé 1, ainsi le tétraborohydrure de sodium est sélectif : seul la fonction aldéhyde a été réduite.

IV. Appareillage

1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre

Le principe du spectrophotomètre IR est le même que celui utilisé en UV-visible : l'appareil envoie des radiations de fréquences bien déterminées modifiées progressivement : balayage en fréquence dans le domaine du proche infra rouge.

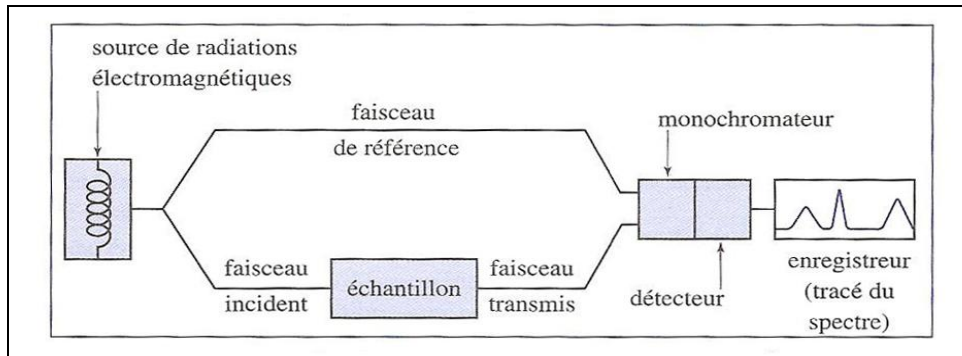


Figure 42 : Schéma du principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre IR

On obtient des spectres qui mesurent la transmittance en fonction du nombre d'onde et non l'absorbance (d'où l'allure des spectres inversés) :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Avec :

I : intensité du faisceau transmis (après passage dans l'échantillon)

I_0 : intensité du faisceau incident (faisceau de référence)

Remarques :

- La loi de Beer-Lambert est aussi valable en spectroscopie IR :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon_\lambda \ell c$$

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon_\lambda \ell c}$$

- Actuellement on utilise des spectrophotomètres infrarouge à transformée de Fourier, ce qui permet d'obtenir toutes les fréquences en même temps sans effectuer un balayage. On obtient les spectres plus rapidement.

2. Préparation de l'échantillon

La préparation dépend de l'appareil utilisé : on peut soit analyser directement le composé pur soit le solubiliser dans un solvant (pour un liquide) ou le disperser dans un solide (pour un solide) avant l'analyse.

- Analyse du composé pur :

On place quelques gouttes (pour un liquide) ou une pointe de spatule (pour un solide) entre des plaques faites d'un sel qui n'absorbe pas dans le domaine de l'infrarouge (NaCl, KBr, AgCl)

- Analyse du composé dilué ou dispersé :

Pour les solides, on prépare une pastille de bromure de potassium (KBr) à l'aide d'une presse dans laquelle on a dispersé le composé à analyser.

Pour les liquides, on mélange le composé à un solvant inerte (le plus souvent le tétrachlorure de carbone). Ce solvant absorbe dans l'infrarouge, mais on peut s'affranchir de ce problème en plaçant une cellule de compensation contenant le solvant pur sur le trajet du faisceau de référence.

La spectroscopie RMN : un moyen de déterminer le squelette hydrogéné-carboné d'une molécule

Signification :

Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire

À la différence des spectroscopies IR et UV-visible, la RMN n'est pas une spectroscopie d'absorption mais de résonance. L'explication n'est pas à la portée des élèves de TS mais elle n'est pas nécessaire pour étudier les spectres.

Il existe différentes spectroscopie RMN selon l'atome étudié. Nous n'étudierons que l'atome d'hydrogène.

I. Principe simplifié

Le principe de la RMN n'est absolument pas nécessaire pour l'analyse des spectres. Il est exposé dans la partie suivante de manière simplifiée uniquement pour information.

1. Propriétés magnétiques du noyau de l'atome d'hydrogène

Le proton se comporte comme un petit aimant :

Le noyau de l'atome d'hydrogène possède des propriétés magnétiques dues à une grandeur typiquement quantique appelé le spin. (On peut se représenter le noyau comme une toupie en rotation)

Un aimant possède un moment magnétique que l'on peut symboliser par un vecteur. En l'absence de champ magnétique les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire (figure 41).

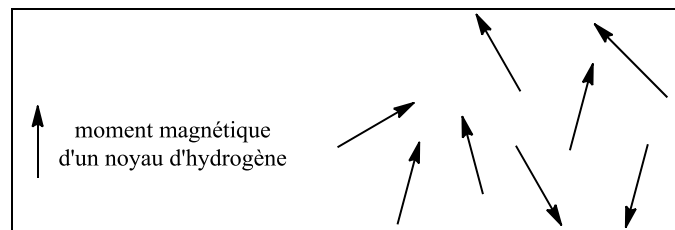


Figure 43 : moments magnétiques orientés aléatoirement

Soumis à un champ magnétique les moments magnétiques des noyaux s'orientent. Deux orientations sont possibles : parallèlement au champ magnétique ou anti-parallèlement (figure 42).

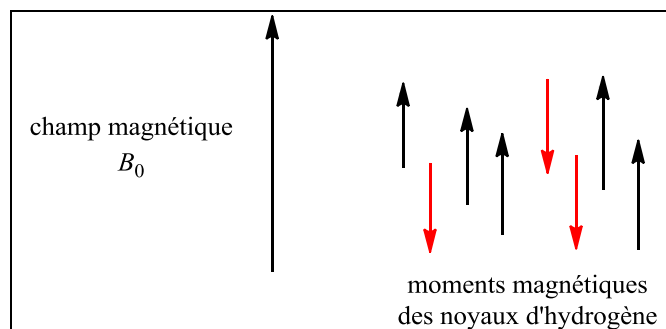


Figure 44 : en présence d'un champ magnétique extérieur

Chaque orientation possède sa propre énergie (on parle de levée de dégénérescence) :

$$E = E_{\text{initiale}} - m_I \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

Avec :

E_{initiale} : l'énergie du proton sans interaction avec un champ magnétique

γ : constante appelée rapport gyromagnétique

h : constante de Planck

B_0 : valeur du champ magnétique extérieur

m_I : nombre quantique de spin $m_I = \pm 1/2$

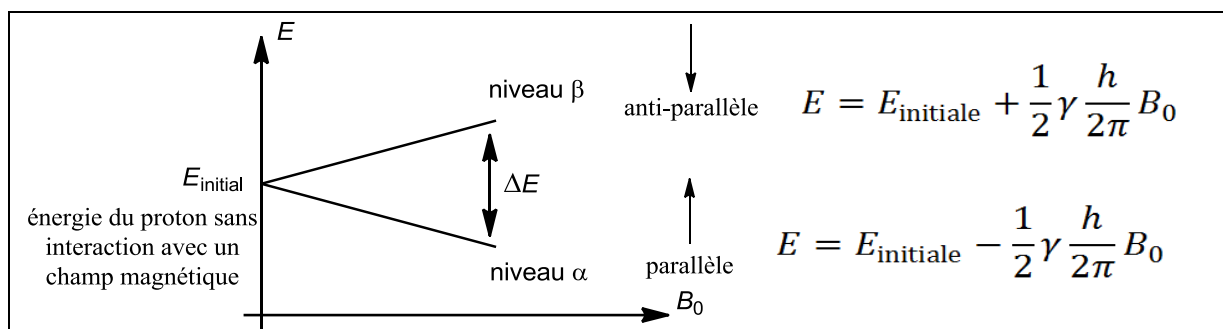


Figure 45 : Levée de dégénérescence en présence d'un champ magnétique extérieur

2. Transition de spin

Une onde électromagnétique de fréquence ν_0 permet d'effectuer une transition de spin : retournement de moment magnétique (figure 46).

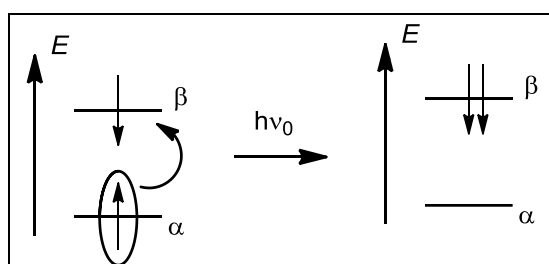


Figure 46 : absorption d'une onde électromagnétique et retournement de spin

L'onde absorbée doit posséder une énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux soit :

$$\Delta E = \frac{\gamma h}{2\pi} B_0$$

Cette fréquence de résonance est appelé fréquence de Larmor et vaut :

$$\nu_0 = \frac{\gamma}{2\pi} B_0$$

Cette fréquence dépend du champ magnétique appliqué. Selon les spectromètres RMN utilisés la fréquence de résonance du proton ne sera donc pas la même. L'ordre de grandeur reste pourtant le même : celui des fréquences des ondes radio.

Champ B_0	1,4 T	2,1 T	4,7 T	11,7 T	17,55 T
Fréquence de résonance	60 MHz	90 MHz	200 MHz	500 MHz	750 MHz

Tableau 11

Pour donner une indication sur la puissance d'un spectromètre RMN on indique non pas le champ magnétique qu'il permet d'atteindre mais la fréquence de Larmor du proton correspondante.

3. Modification de la fréquence de transition de spin

Le proton au sein de la molécule ne vas pas « voir » le champ B_0 mais un champ légèrement plus faible (écrané), appelé champ effectif : B_{eff} . La fréquence de résonance sera donc légèrement différente :

$$\nu_i = \frac{\gamma}{2\pi} B_{\text{eff}} = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 (1 - \sigma_i)$$

Avec σ_i la constante d'écran.

4. Principe de la spectroscopie RMN

Le but de la spectroscopie RMN est de déterminer les fréquences qui permettent de retourner le moment magnétique de chaque noyau d'hydrogène de la molécule dans le champ B_0 , pour ensuite déterminer le type d'atome d'hydrogène présent dans la molécule.

Remarque :

En pratique on n'envoie pas une onde électromagnétique sur l'échantillon pour qu'il y ait absorption, on ne parle donc pas de spectrophotométrie d'absorption, mais de résonance. La théorie plus complète permet de le justifier.

II. Allure générale d'un spectre RMN

Voici un exemple de spectre RMN :

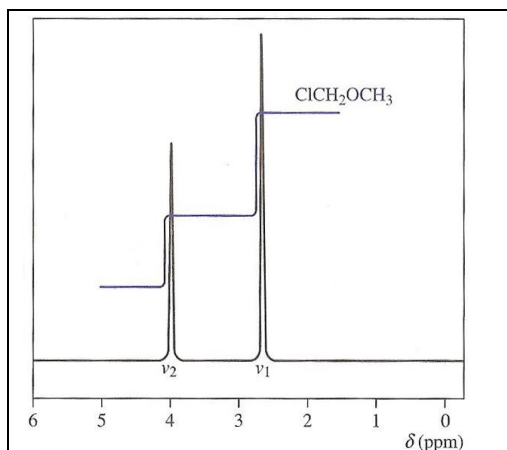


Figure 47 : exemple de spectre RMN

L'axe des ordonnées représente l'intensité du signal RMN en unités arbitraires, l'axe des abscisses représente une grandeur liée à la fréquence de résonance des protons : le déplacement chimique, en partie par million (ppm).

1. Déplacement chimique

Les spectres ne sont pas gradués en fonction de la fréquence de résonance car la fréquence de résonance de chaque proton dépend du champ magnétique appliqué B_0 , qui dépend de l'appareil utilisé.

Pour avoir des spectres universels il faut une grandeur qui ne dépend pas de B_0 . Cette grandeur est le déplacement chimique :

$$\delta = 10^6 \frac{\nu_i - \nu_{\text{réf}}}{\nu_0}$$

Avec :

ν_0 : fréquence de résonance du proton isolé

ν_i : fréquence de résonance du proton considéré dans la molécule

$\nu_{\text{réf}}$: fréquence de résonance du proton dans une molécule de référence (tétraméthylsilane : TMS)

10^6 : un facteur qui permet d'avoir des valeurs sans puissance de 10

Remarques :

- Le zéro du spectre est donc indiqué par le pic des protons du TMS
- Intérêt du tétraméthylsilane : on obtient un pic intense même à faible dose (12 protons ayant le même environnement chimique), la plupart des protons des molécules classiques possèdent une fréquence de résonance supérieure à celle du TMS, le pic est donc bien séparé des autres, à droite du spectre.

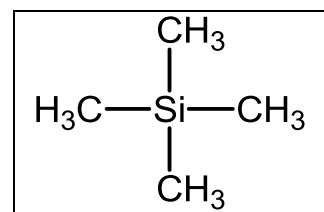


Figure 48 : TMS

2. Courbe d'intégration

Associée à la plupart des spectres on peut trouver une courbe appelée courbe d'intégration : la hauteur de cette courbe est proportionnelle à l'aire se trouvant sous les pics du spectre. Elle donne une information concernant le nombre d'hydrogène résonnant à chaque fréquence car l'aire sous un pic est proportionnelle aux nombres de protons résonnants.

Méthode :

- on mesure la hauteur de chaque pic de la courbe d'intégration
- en connaissant le nombre total d'atomes d'hydrogène au sein de la molécule on remonte au nombre d'atomes d'hydrogène correspondant à chaque pic

On attribue ainsi dans l'exemple le pic à 2,7 ppm au groupement CH_3 , et le pic à 4 ppm au groupement CH_2 .

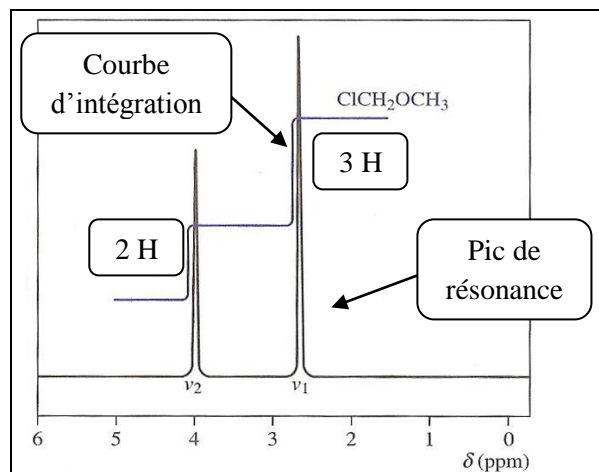


Figure 49 : exemple de spectre RMN

3. Notion de H équivalents

Equivalence magnétique :

Deux hydrogènes sont dits magnétiquement équivalents s'ils résonnent rigoureusement à la même fréquence (même déplacement chimique)

Comment reconnaître des atomes d'hydrogène magnétiquement équivalents en regardant la structure moléculaire ?

Ils doivent être chimiquement équivalents (*condition nécessaire mais pas suffisante en réalité*)

Equivalence chimique :

Deux atomes d'hydrogène sont chimiquement équivalents s'ils ont le même environnement chimique. Il faut qu'il existe une opération de symétrie qui permet de les échanger.

On pourra travailler avec les modèles moléculaires pour que les élèves identifient les atomes équivalents.

➤ Symétrie moléculaire :

Si une molécule possède un plan de symétrie il est très facile d'identifier les atomes équivalents, exemples figure 50.

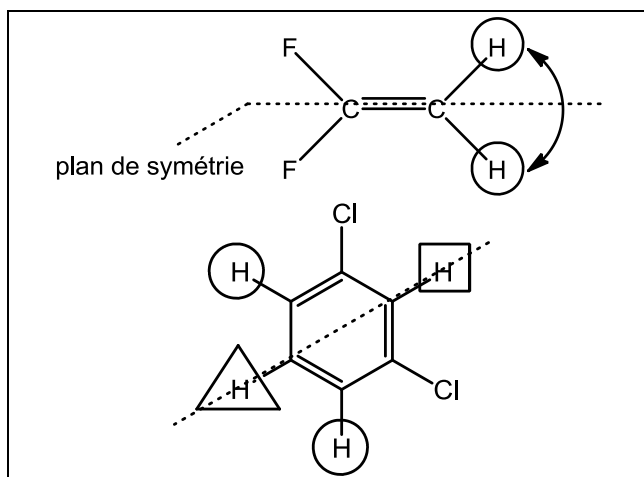


Figure 50 : exemple d'atomes d'hydrogène équivalent chimiquement

➤ Symétrie moyenne liée à une rotation rapide autour des liaisons

Une molécule peut ne pas posséder de plan de symétrie et pourtant certains atomes d'hydrogène peuvent être chimiquement équivalents. Grâce à la rotation autour des liaisons simples certains atomes auront en moyenne le même environnement chimique.

L'exemple le plus simple à voir avec les élèves est le cas du groupement CH_3 , et c'est l'occasion de travailler sur la notion de conformation qui est au programme :

Les atomes d'hydrogène d'un groupement CH_3 sont toujours chimiquement équivalents : la rotation autour de la liaison $\text{C} - \text{C}$ entraîne une infinité de conformations pour la molécule, chaque atome d'hydrogène en moyenne aura le même environnement que les autres. On pourra travailler uniquement sur les conformations particulières à l'aide des modèles moléculaires :

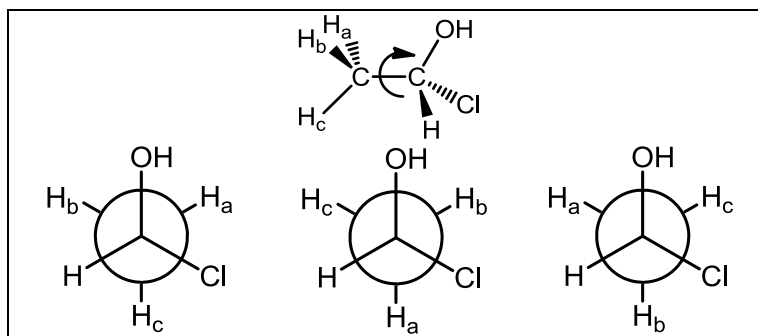


Figure 51 : rotation autour de la liaison $\text{C} - \text{C}$ et trois conformations particulières (les projections de Newman sont hors programme mais permettent une meilleure visualisation)

➤ **Cas particulier des groupements CH_2 :**

Les groupements CH_2 ne sont pas toujours équivalents, l'explication n'a pas à être donnée aux élèves (bien que seule la notion de carbone asymétrique est nécessaire).

Règle :

Deux hydrogène d'un groupement CH_2 sont équivalent chimiquement sauf en présence d'un atome de carbone asymétrique.

Il est bien de connaître cette règle même si l'on n'en parle pas aux élèves car cela permettra de comprendre pourquoi certaines molécules ne donnent pas le spectre RMN attendu.

Justification à l'aide de deux exemples :

- **$\text{RH}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OH}$: H chimiquement équivalents**

En représentant les trois conformations décalées on s'aperçoit qu'en moyenne chaque hydrogène possède le même environnement chimique.

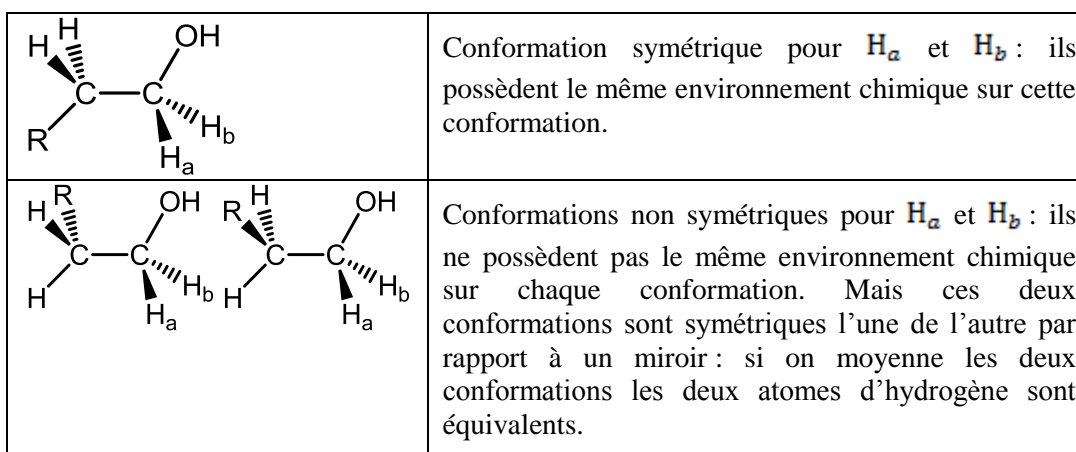


Figure 52 : trois conformations particulières qui justifie l'équivalence chimique de H_a et H_b

- **$\text{R}_1\text{R}_2\text{HC} - \text{CH}_2 - \text{OH}$: H non chimiquement équivalents**

En représentant les trois conformations décalées on s'aperçoit que même en les moyennant les atomes d'hydrogène du groupement CH_2 n'ont pas le même environnement chimique. Ceci est du au fait que le carbone de droite est lié à quatre groupements différents : il est asymétrique

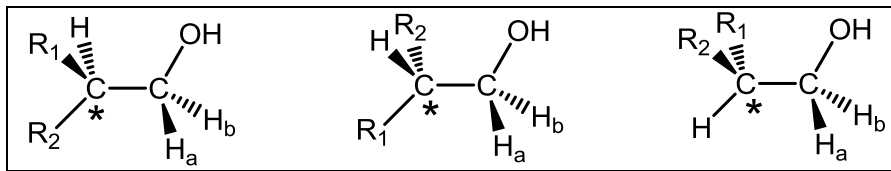


Figure 53 : trois conformations particulières qui justifie la non équivalence chimique de H_a et H_b

- Aucune conformation n'est symétrique pour H_a et H_b
- Aucune conformation n'est le symétrique par rapport à un miroir d'une autre

4. Quelques exemples de spectre

Uniquement à l'aide de la notion d'atomes d'hydrogène équivalents, on peut analyser des spectres simples, même sans connaître les valeurs de déplacement chimique caractéristiques de tel ou tel environnement, ou sans pouvoir analyser la forme des pics.

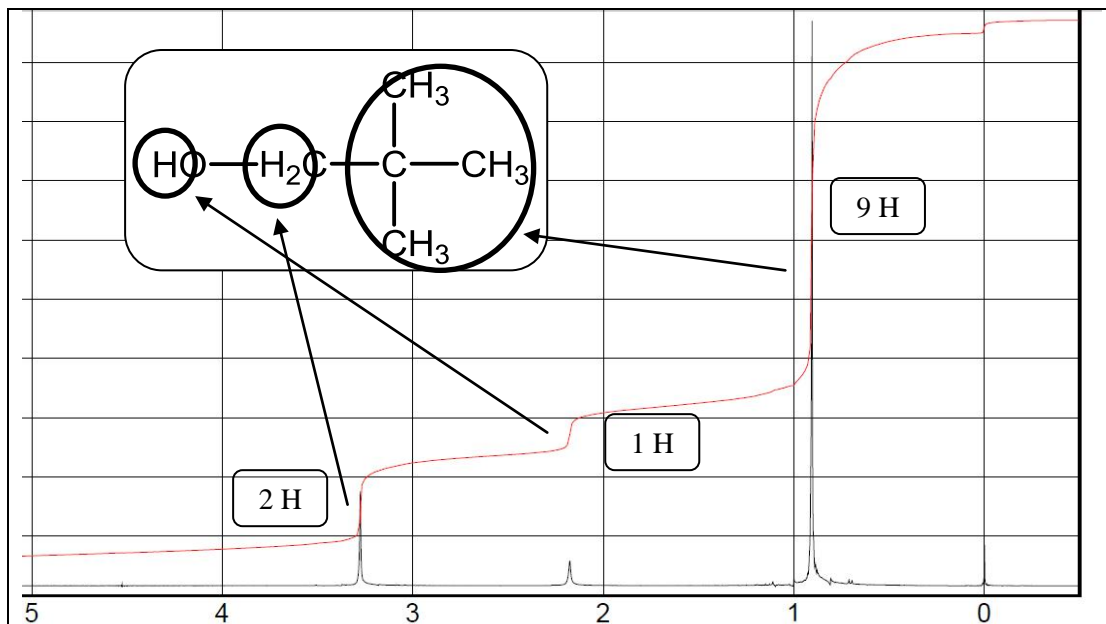


Figure 54 : spectre RMN du 2,2-diméthylpropan-1-ol

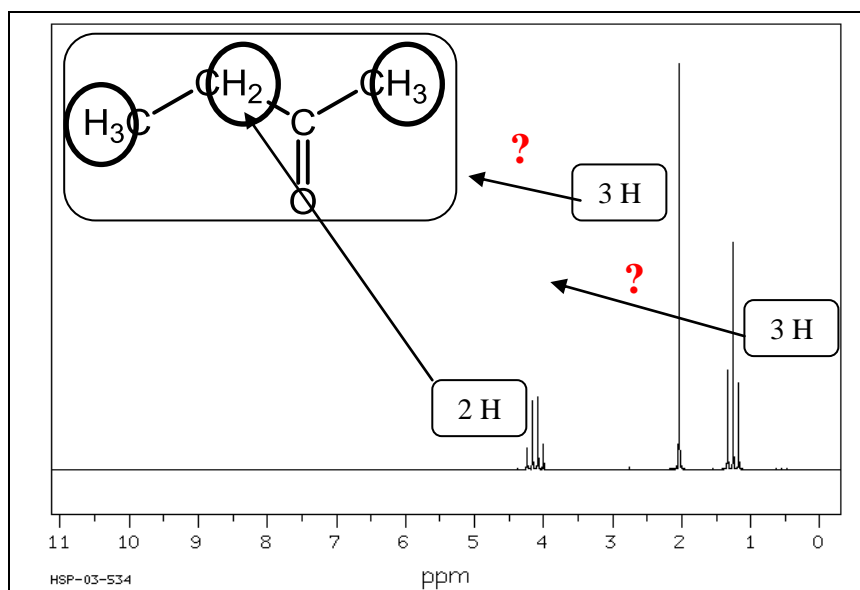
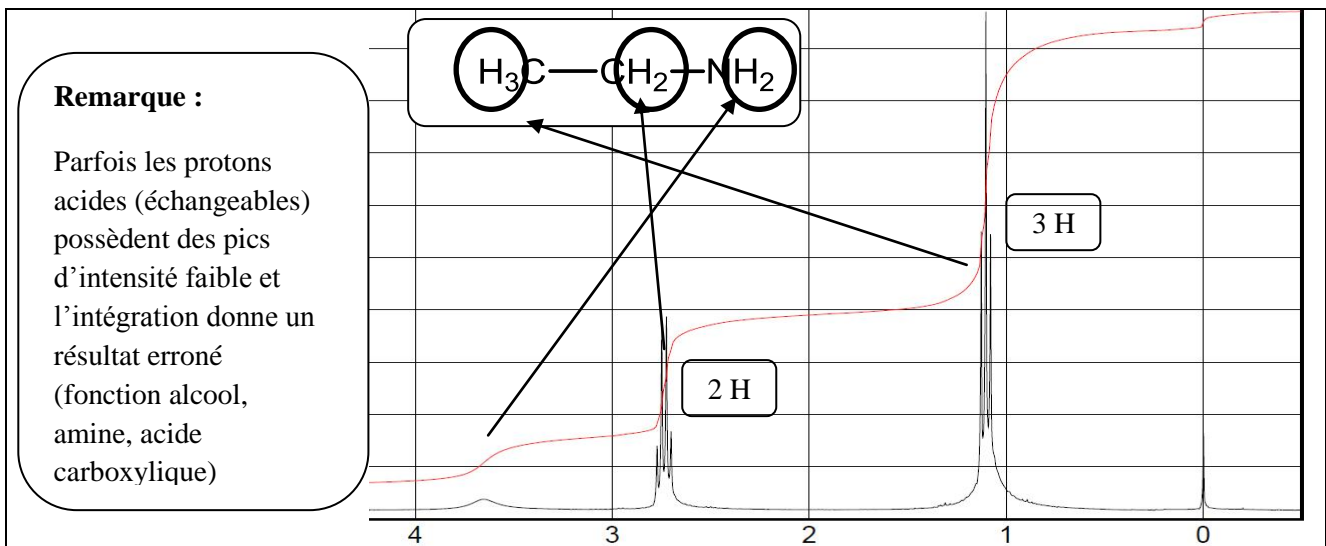


Figure 55 : spectre RMN de la butan-2-one



III. Notion de couplage : multiplet

1. Notion de couplage

Sur le spectre de la figure 55, on peut voir des protons équivalents donner non pas un pic unique mais plusieurs pics très rapprochés. Ceci n'est pas en contradiction avec le fait que des protons équivalents résonnent à la même fréquence, cela s'explique à l'aide de la notion de couplage.

Notion de couplage :

Il existe un couplage entre les atomes d'hydrogène portés par des atomes de carbone voisins.

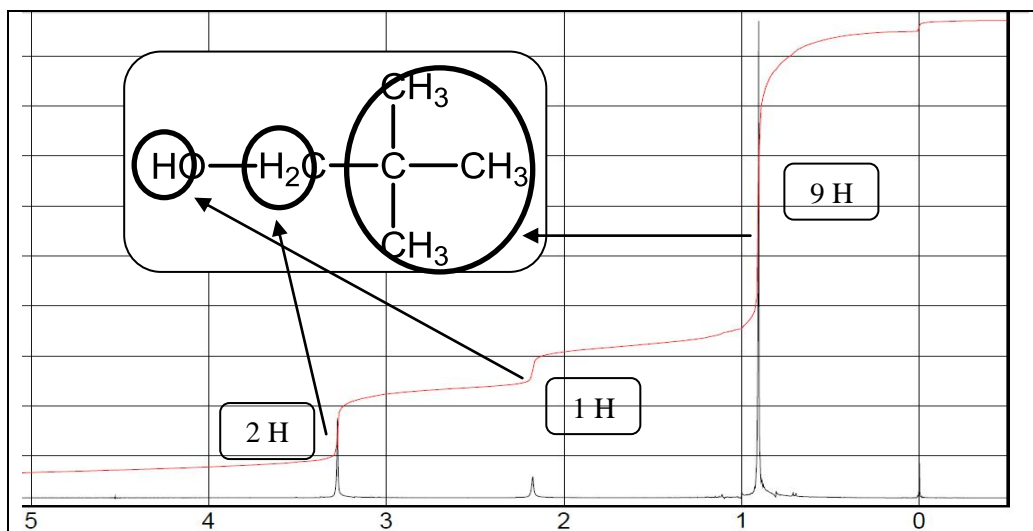
Propriétés :

- Le couplage entre des atomes d'hydrogène équivalents n'est jamais observé.
- Les couplages s'atténuent assez rapidement avec la distance : à notre niveau nous ne considérerons que les couplages entre les atomes d'hydrogène portés par des carbones directement liés.
- La plupart des couplages avec les protons des fonctions alcool et amine ne sont pas observés : ces protons sont échangeables, leur temps de résidence sur la molécule est trop court pour que le couplage puisse s'exprimer.

2. Allure des pics

a. Sans couplage

Le pic correspondant aux atomes d'hydrogène est unique : on l'appelle un singulet.



Dans la molécule de 2,2-diméthylpropan-1-ol aucun atome d'hydrogène n'est couplé, car le couplage avec l'hydrogène de la fonction alcool n'est pas observé et car il n'y a pas deux carbones successifs portant d'atome d'hydrogène.

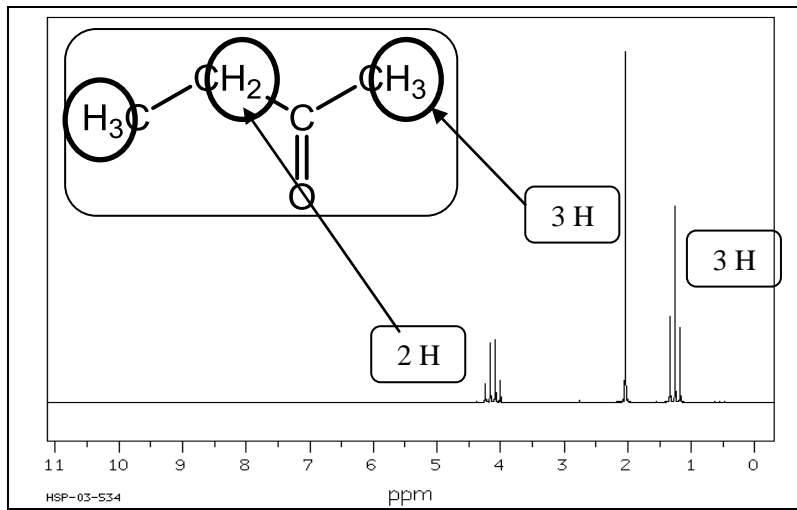


Figure 58 : spectre RMN de la butan-2-one

L'indétermination entre les deux groupements CH_3 peut être levée car les atomes d'hydrogène du groupe CH_3 de gauche sont couplés avec ceux du groupe CH_2 . Seul le groupe CH_3 de droite n'est pas couplé et peut donc donner un singulet.

b. Couplage avec un atome d'hydrogène

On observe deux pics très proches d'intensité égale : on appelle l'ensemble un doublet.

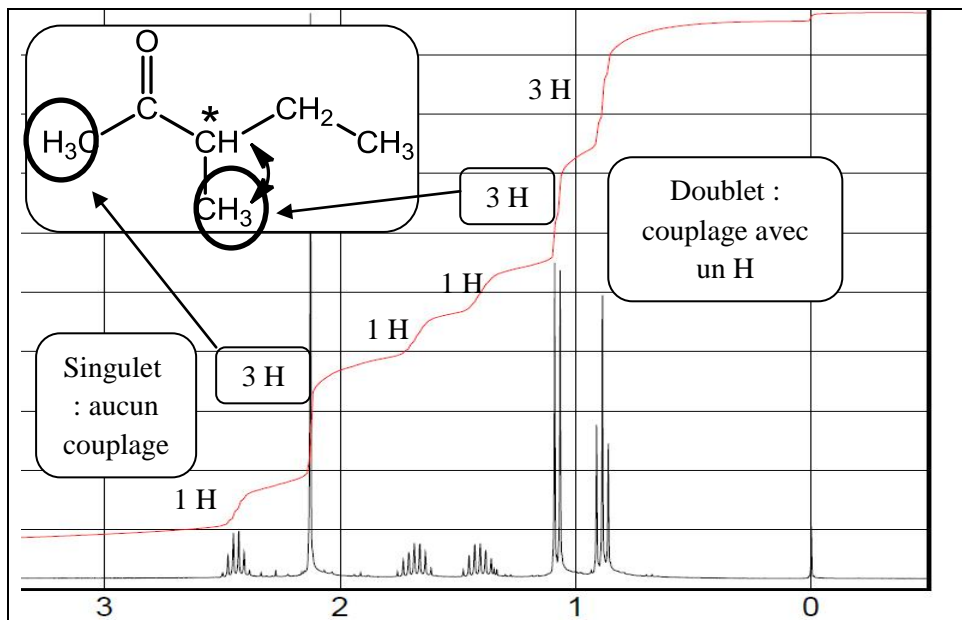


Figure 59 : spectre RMN de la 3-méthylpentan-2-one

c. Couplage avec deux atomes d'hydrogène équivalents

On observe trois pics très proches d'intensité inégale (le pic du milieu est d'intensité deux fois plus importante que celle des autres) : on appelle l'ensemble un triplet.

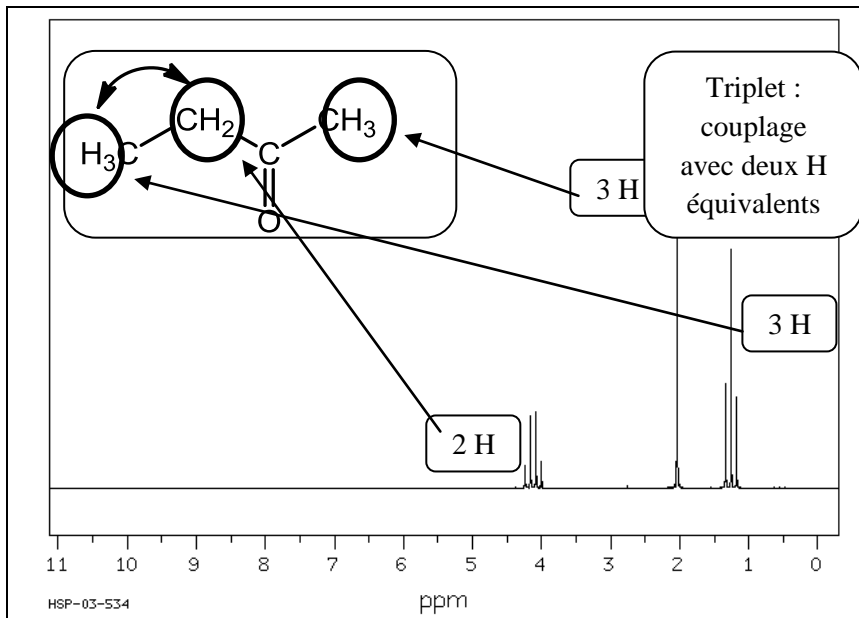


Figure 60 : spectre RMN de la butan-2-one

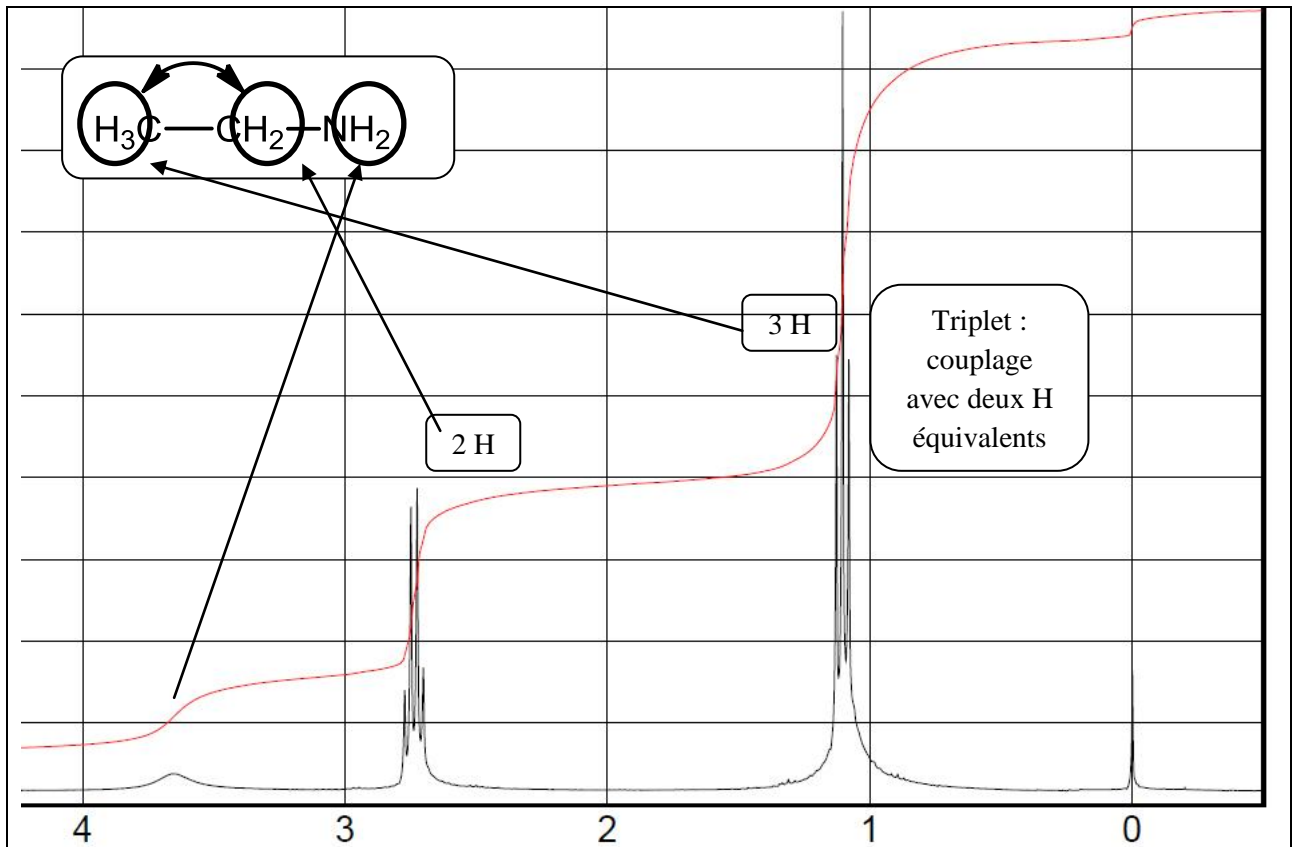


Figure 61 : spectre RMN de la propanamine

d. Couplage avec n atomes d'hydrogène équivalents

On observe un multiplet comportant $n + 1$ pics, d'intensités relatives suivant le triangle de Pascal :

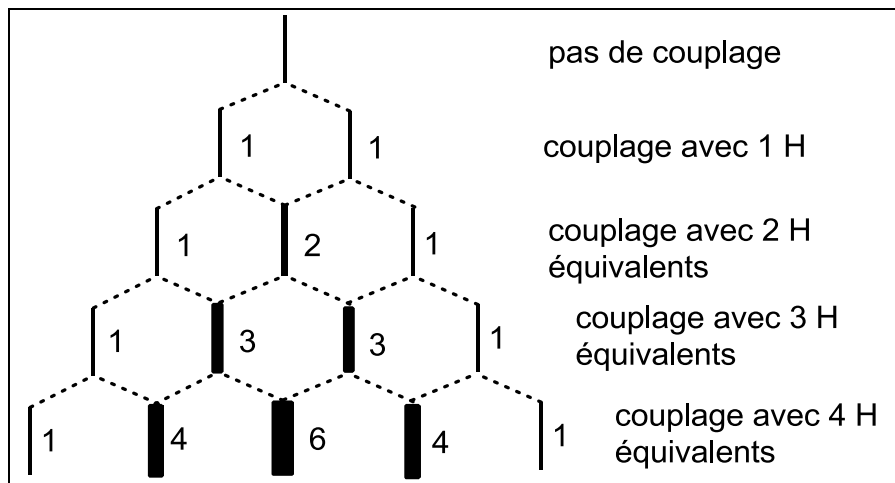


Figure 62 : évolution du nombre de pics et de leur intensité relative en fonction du nombre d'atomes de couplage

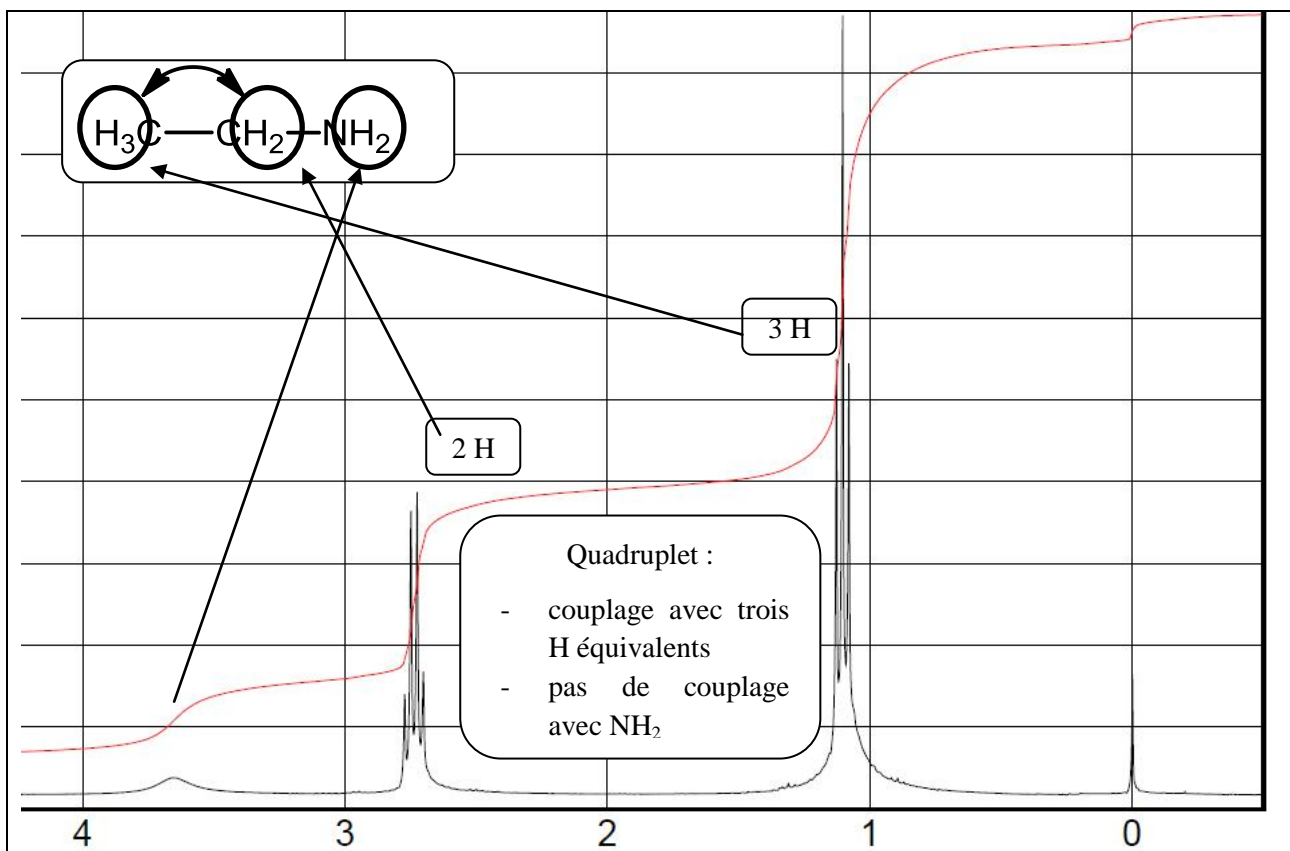


Figure 63 : spectre RMN de la propanamine

e. En cas de couplage avec des atomes non équivalents

Si les atomes d'hydrogène de couplage ne sont pas tous équivalents, il n'y a pas de règle. Il faut voir au cas par cas, ce qui peut s'avérer complexe. Au niveau TS, on pourra dire qu'il y a un multiplet dont la multiplicité n'est pas définie.

f. Analyse complète du nombre de pics et de leur allure dans le cas d'un spectre complexe

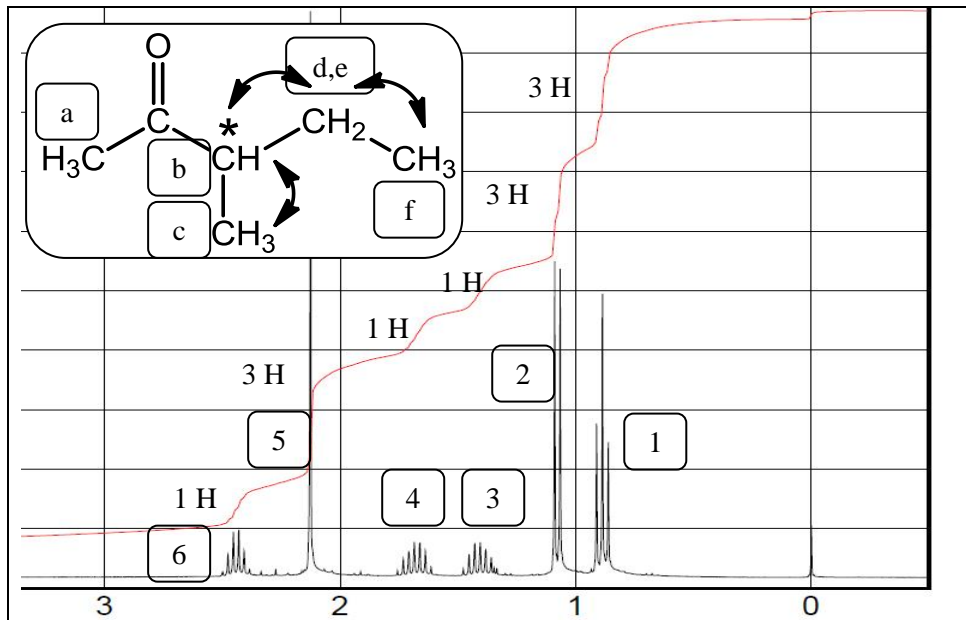


Figure 64 : spectre RMN de la 3-méthylpentan-2-one

- Pic 5 : singulet intégrant pour 3 H, CH_3 , a
- Pic 2 : doublet intégrant pour 3 H, CH_3 , c couplé avec H, b
- Pic 1 : triplet déformé intégrant pour 3 H, CH_2 , f couplé avec H, d et H, e (CH_2 en présence d'un carbone asymétrique, donc H non équivalents)
- Pics 3, 4 et 6 : multiplets non définis, intégrant pour 1 H : b, d, e

Il reste une indétermination concernant les pics 3, 4 et 6 : pour lever le doute il faut connaître l'évolution du déplacement chimique en fonction de l'environnement des atomes d'hydrogène.

IV. Évolution du déplacement chimique en fonction de l'environnement

1. Notion de blindage et de déblindage : influence des effets électroniques des substituants

La fréquence de résonance du proton dépend de son voisinage, par l'intermédiaire de la constante d'écran :

- plus la densité électronique au voisinage du proton est importante, plus cette constante est grande et plus la **fréquence de résonance est faible : le proton est blindé**
- plus la densité électronique au voisinage du proton est faible, plus cette constante est petite et plus la **fréquence de résonance est importante : le proton est déblindé**.

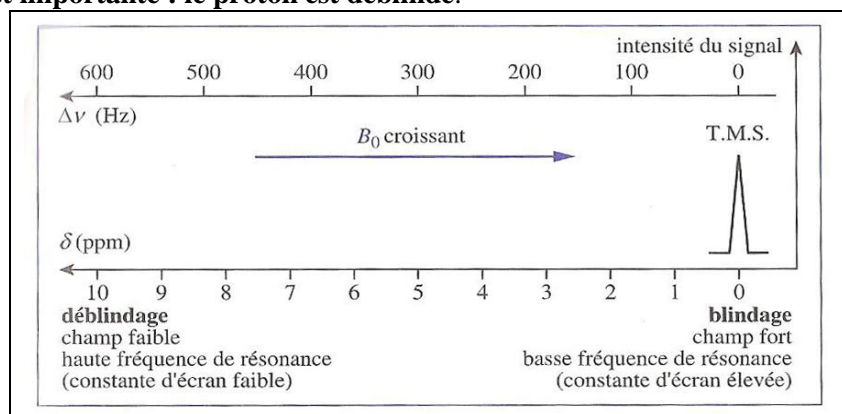


Figure 65 : lien entre fréquences, déplacements chimiques et la notion de blindage

2. Rôle de l'électronégativité

Plus le proton est à proximité (en terme de nombre de liaisons) d'un substituant à effet électronique attracteur, qui s'assimile à un substituant très électronégatif au niveau TS, plus il sera déblindé. Voici un tableau présentant le déplacement chimique des molécules de type $\text{CH}_3 - \text{X}$ pour des substituants X variables, ainsi que l'électronégativité de l'atome lié au carbone.

X	Li	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ (TMS)	CH_3	NH_2	OH
---	----	----------------------------------	---------------	---------------	----

$\delta(\text{CH}_3 - \text{X})$	-1	0	0,8	2,36	3,38
électronégativité	1,0	1,8	2,5 (C)	3,0 (N)	3,5 (O)

Tableau 12 : évolution du déplacement chimique en fonction de l'électronégativité des substituants

Remarque :

En réalité pour expliquer certains déplacements chimiques il faut aussi tenir compte des effets mésomères attracteurs et donneurs des substituants. Exemples de substituants mésomères attracteurs :

X	COOH	NO ₂
$\delta(\text{CH}_3 - \text{X})$	2,08	4,33

Tableau 13 : exemples de substituants mésomères attracteurs

3. Influence de la circulation des électrons des liaisons multiples

Il existe un autre facteur de blindage ou de déblindage, qui peut expliquer les valeurs de déplacement chimique de certains protons.

En effet, les liaisons multiples, de par la circulation de leurs électrons induisent des lignes de champ magnétique. Les protons situés à proximité de ces lignes de champ verront leurs fréquences de résonance modifiées.

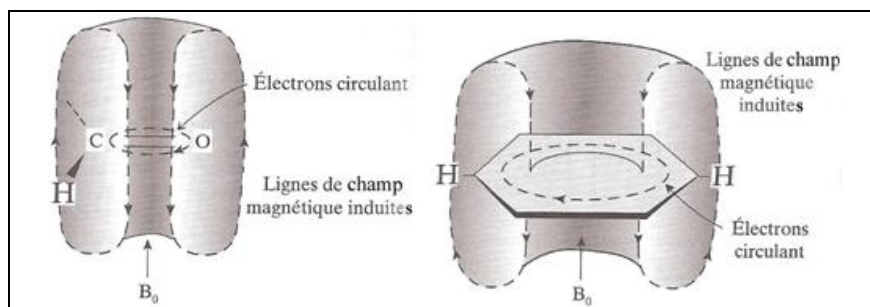


Figure 66 : circulation d'électrons au sein des liaisons multiples

Il existe deux cas classiques sont : le proton de la fonction aldéhyde et les protons appartenant aux cycles aromatiques. Ils sont tous déblindés à cause de ces lignes de champ.

4. Cas particuliers des protons échangeables

Les déplacements chimiques des protons échangeables sont très variables. Ils n'apparaissent donc généralement pas dans les tables de la littérature.

5. Tables de la littérature

On trouve une grande variété de tables de valeurs dans la littérature, toutes plus ou moins précises. Il faut éviter les tables donnant des valeurs précises et préférer celles qui donnent des intervalles de valeurs pour des types de protons.

Exemple de table précise :

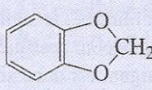




CH ₃ -		-CH ₂ -		-CH<	
proton	δ	proton	δ	proton	δ
CH ₃ -C	0,9	-C-CH ₂ -C (cyclique)	1,3 1,5	-C-CHC (en tête de pont)	1,5 2,2
CH ₃ C-C-C=C	1,1	-C-CH ₂ -C-C=C	1,7		
CH ₃ -C-O	1,4	-C-CH ₂ -C-O	1,9	-C-CH-C-O	2,0
CH ₃ -C=C	1,6	-C-CH ₂ -C=C	2,3		
CH ₃ -Ar	2,3	-C-CH ₂ -Ar	2,7	-CH-Ar	3,0
CH ₃ -CO-R	2,2	-C-CH ₂ -CO-R	2,4	-C-CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-Ar	2,6	-C-CH ₂ -CO-O-R	2,2		
CH ₃ -CO-O-R	2,0	-C-CH ₂ -O-R	3,4		
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4	-C-CH ₂ -O-H	3,6		
CH ₃ -CO-N-R	2,0	-C-CH ₂ -O-Ar	4,3		
CH ₃ -O-R	3,3	-C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	-C-CH-O-R	3,7
CH ₃ -OH	3,4	-C-CH ₂ -N	2,5	-C-CH-O-H	3,9
CH ₃ -O-Ar	3,8	-C-CH ₂ -S	2,4		
CH ₃ -O-CO-R	3,7	-C-CH ₂ -NO ₂	4,4	-C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ -N	2,3	-C-CH ₂ -C-NO ₂	2,1	-C-CH-N	2,8
CH ₃ N [⊕]	3,3	-C-CH ₂ -C=C-CO	2,4		
CH ₃ S	2,1	-C=C(CH ₂)-CO	2,4		
			5,9		
CH ₃ -C-NO ₂	1,6			-C-CH-NO ₂	4,7
CH ₃ -C=C-CO	2,0	-C-CH ₂ -Cl	3,4	-C-CH-Cl	4,0
-C=C(CH ₃)-CO	1,8	-C-CH ₂ -C-Cl	1,7	-C-CH-C-Cl	1,6
		-C-CH ₂ -Br	3,3	-C-CH-Br	3,6
		-C-CH ₂ -C-Br	1,7	-C-CH-C-Br	1,7
CH ₃ -Cl	3,0	-C-CH ₂ -I	3,1	-C-CH-I	4,2
CH ₃ -C-Cl	1,5	-C-CH ₂ -C-I	1,8	-C-CH-C-I	1,9
		-C-CH ₂ -CN	2,3	-C-CH-CN	2,7
CH ₃ -Br	2,7	-CO-CH ₂ -Ar	3,8		
CH ₃ -C-Br	1,7		0,3		0,7
CH ₃ -I	2,2		2,6		3,1
CH ₃ -C-I	1,9				
CH ₃ -CN	2,0				

Figure 67 : table précise, source HPrépa PC

Ces tables peuvent être dangereuses car elles vont amener les élèves à chercher des valeurs précises correspondant au déplacement chimique des pics du spectre qu'ils étudient, en oubliant même les informations qu'ils ont sur la molécule correspondant au spectre.

Exemple de table donnant des intervalles :

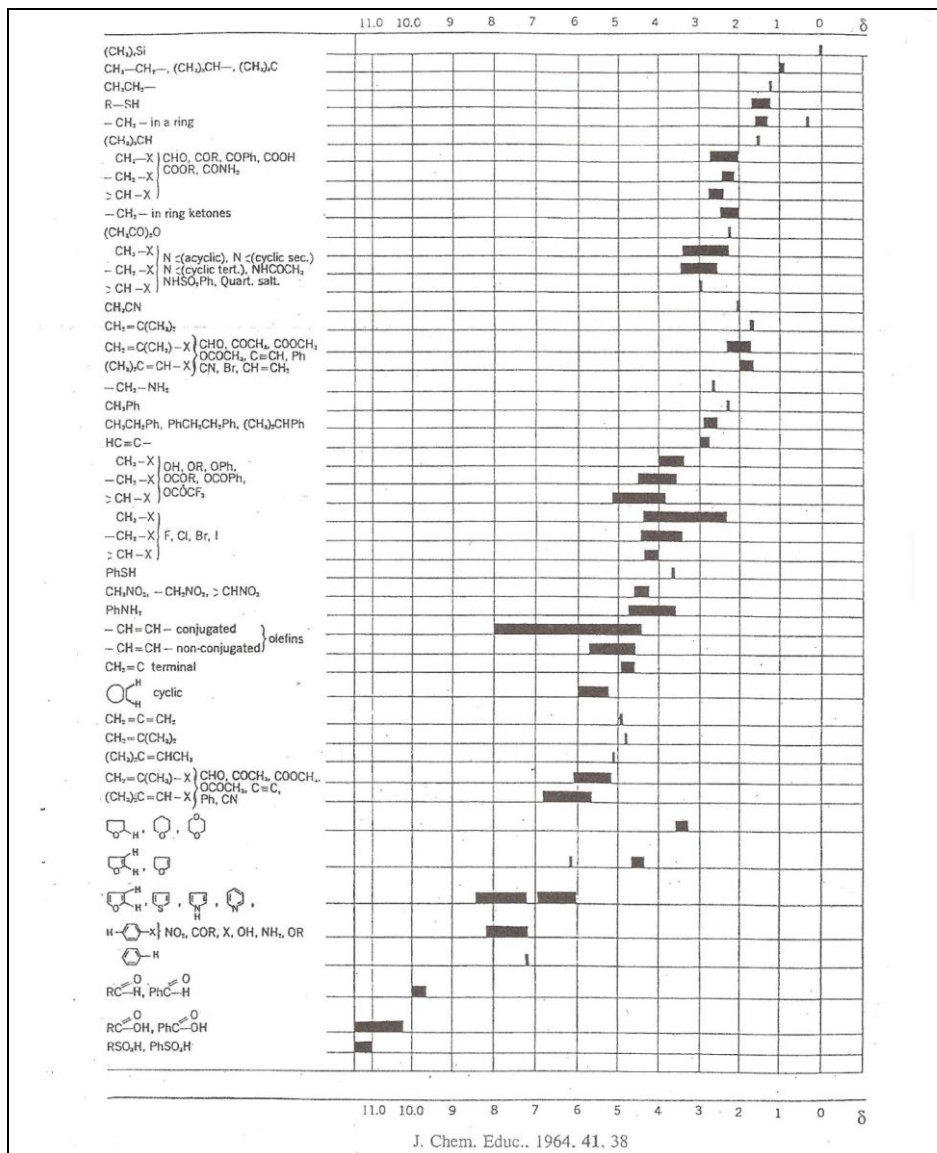


Figure 68 : table donnant des intervalles, source : Identification Spectrométrique - Silverstein

6. Retour aux spectres précédents

On peut analyser la plupart des spectres sans l'aide des tables, mais juste en connaissant le phénomène de déblindage des protons proches des atomes électro-négatifs.

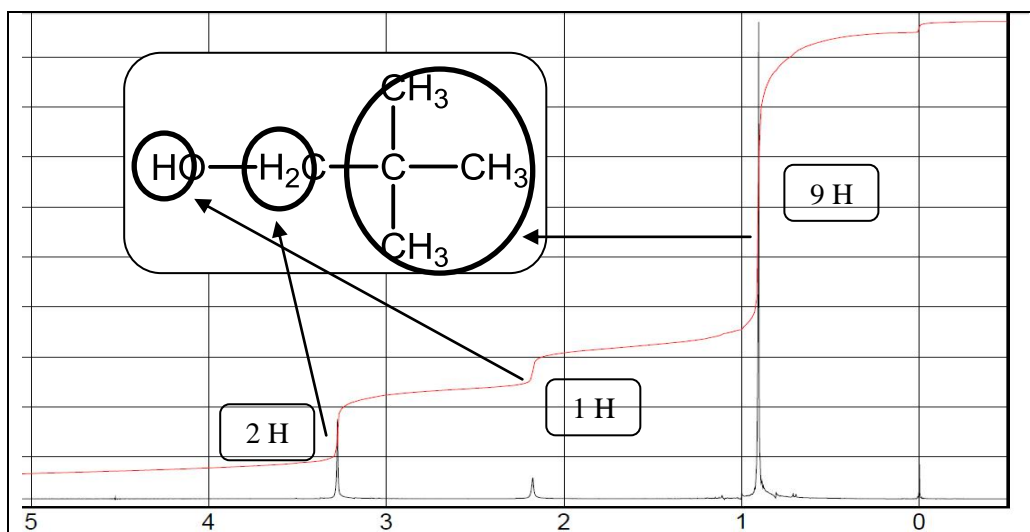


Figure 70 : spectre RMN du 2,2-diméthylpropan-1-ol : aucun couplage

Les protons correspondant au groupe CH_2 sont plus proches du groupement hydroxyde que les protons des groupes CH_3 , ils sont donc plus déblindés.

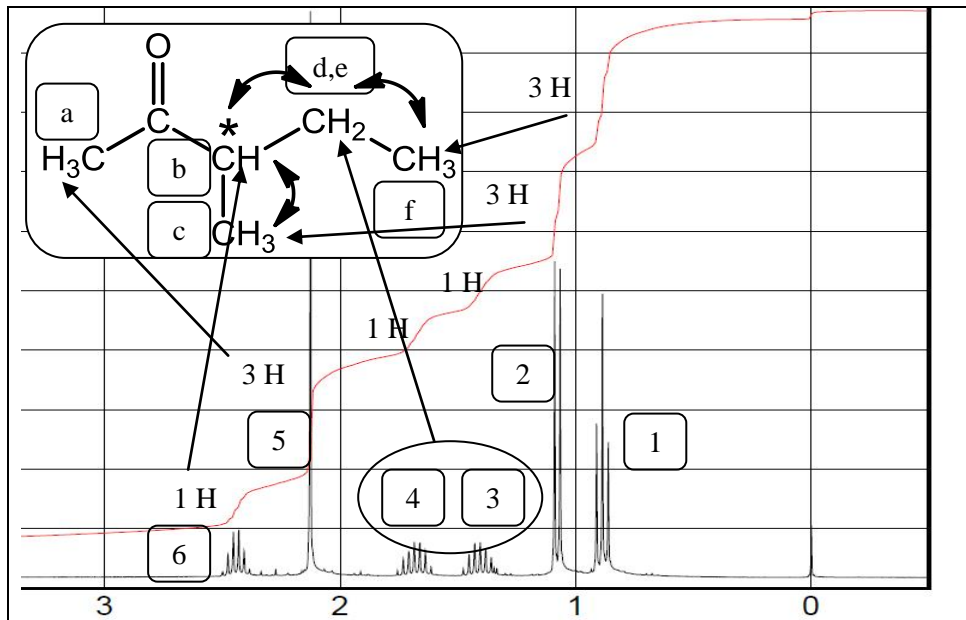


Figure 72 : spectre RMN de la 3-méthylpentan-2-one

- Pic 5 : singulet intégrant pour 3 H, CH_3 , a
- Pic 2 : doublet intégrant pour 3 H, CH_3 , c couplé avec H, b
- Pic 1 : triplet déformé intégrant pour 3 H, CH_3 , f couplé avec H, d et H, e (CH_2 en présence d'un carbone asymétrique, donc H non équivalents)
- Pics 3, 4 et 6 : multiplets non définis, intégrant pour 1 H : b, d, e

On peut lever l'indétermination concernant les pics 3, 4 et 6 : l'atome d'hydrogène b est plus proche du groupement carbonyle que les atomes d et e. Ainsi l'atome b doit être plus déblindé, il correspond donc au multiplet 6. On attribue enfin les multiplets 3 et 4 aux atomes d'hydrogènes d et e (on ne peut cependant pas différencier les deux atomes d et e).

V. Exemple d'application

On peut utiliser la spectroscopie RMN pour analyser la sélectivité d'une réaction, en particulier sa régiosélectivité.

Prenons l'exemple de l'hydratation d'un alcène qui peut aboutir à deux produits distincts régioisomères l'un de l'autre :

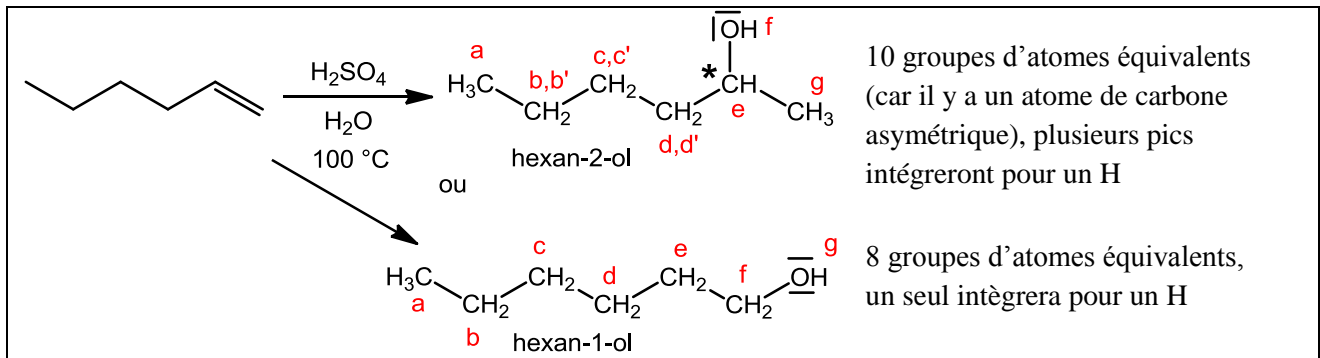


Figure 71 : réaction étudiée (source : Chimie organique expérimentale – M. BLANCHARD-DESCE – p. 90)

Expérimentalement on obtient un produit majoritaire grâce à une distillation fractionnée. La température d'ébullition de la fraction principale obtenue à l'issue de cette distillation est d'environ **136 °C**. On peut donc supposer que le composé majoritaire est l'hexan-2-ol, la spectroscopie RMN permettra de confirmer.

Il ne s'agit donc pas d'analyser complètement le spectre RMN du composé, mais de chercher les arguments qui permettront de choisir entre les deux structures.

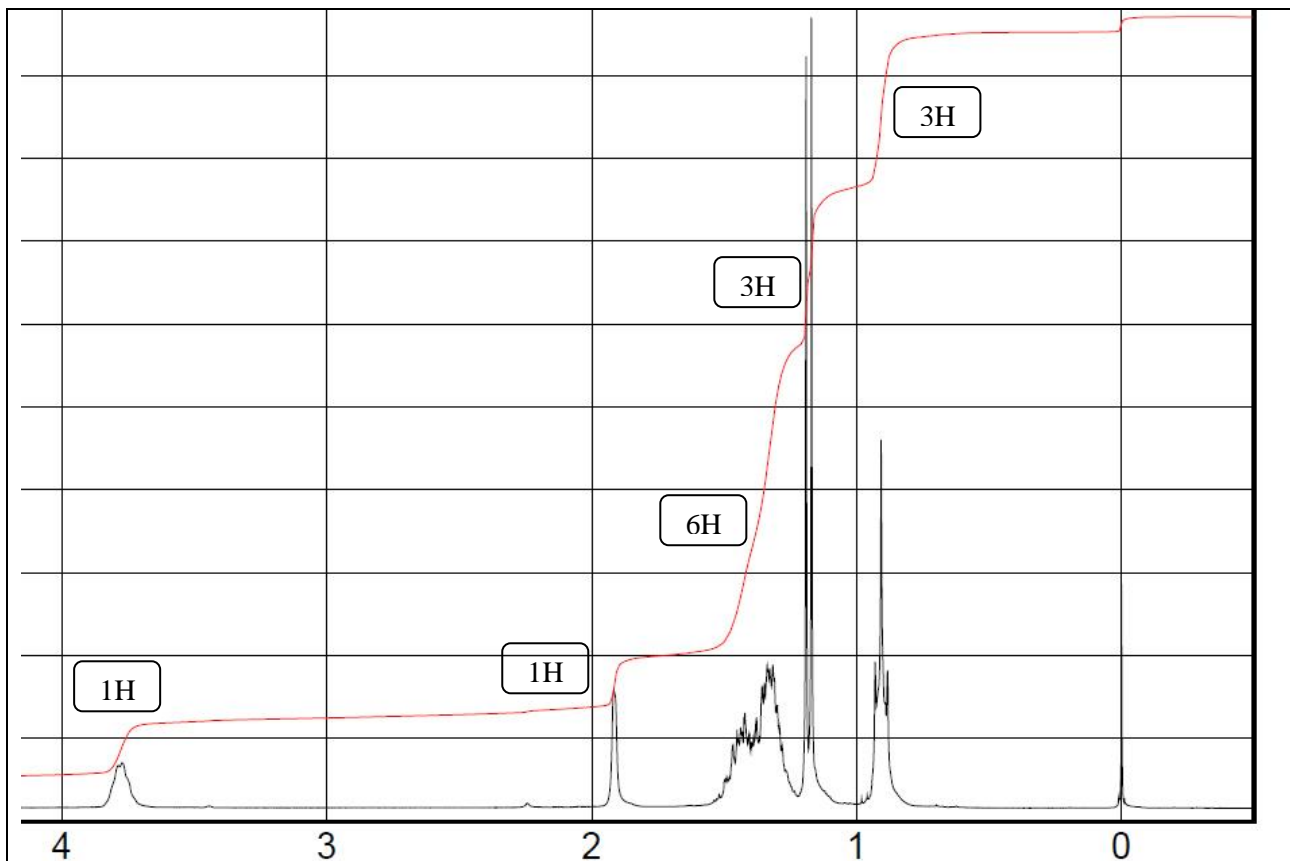


Figure 72 : spectre RMN du produit majoritaire

Observations :

- On observe moins de 7 groupes de protons équivalents : certains protons inéquivalents ont des déplacements chimiques si proches que leurs multiplets se recouvrent : nous ne pouvons donc pas déterminer à quel composé appartient ce spectre au seul compte du nombre de pics.
- Deux pics intègrent pour un proton : ce spectre ne peut pas correspondre à l'hexan-1-ol, car un seul pic devait intégrer pour un atome d'hydrogène.

Conclusion :

Le composé majoritaire est donc bien l'hexan-2-ol.

Analyse complète :

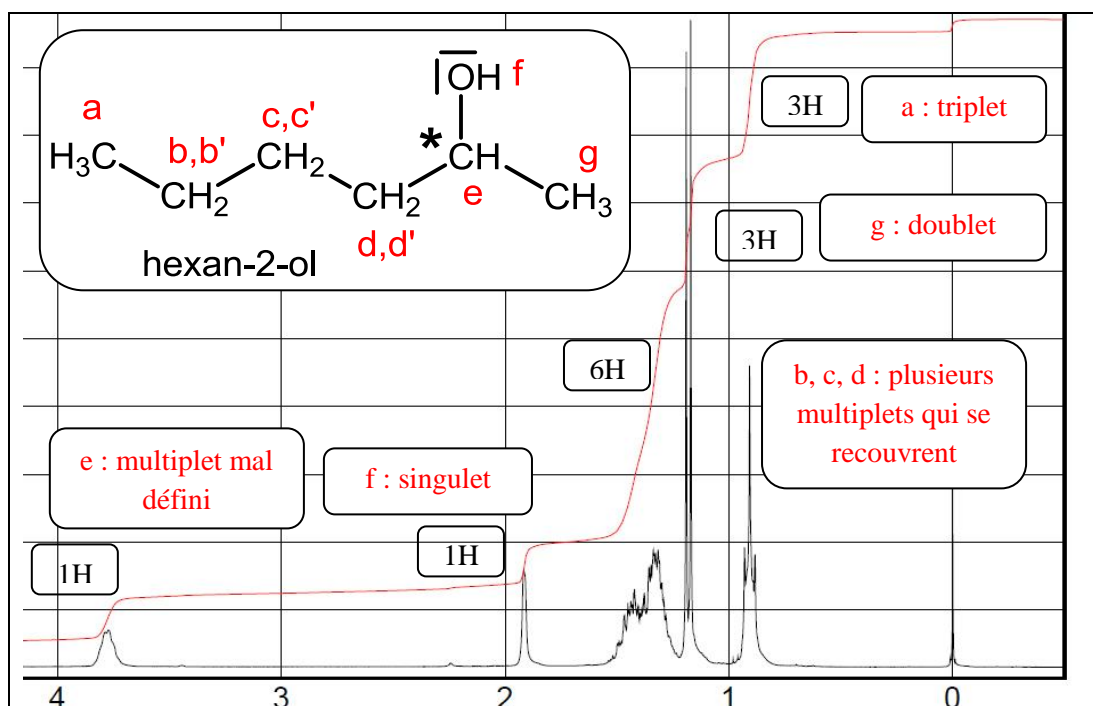


Figure 73 : spectre RMN du produit majoritaire

Le spectre de l'hexan-1-ol donne :

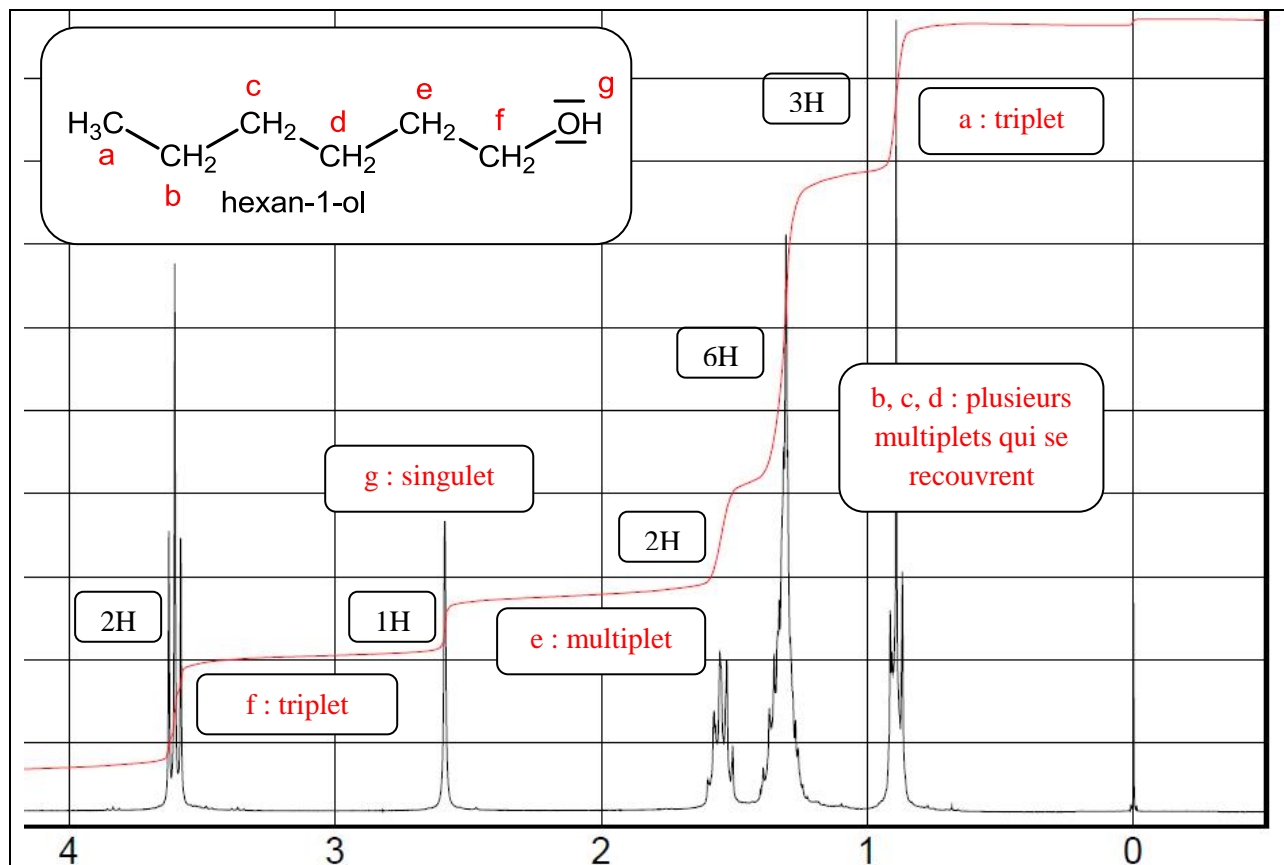


Figure 74 : spectre RMN du produit majoritaire

VI. Principe plus complet des mesures et appareillage

Cette partie est un complément théorique pour comprendre le fonctionnement des spectromètres RMN, (hors programme pour les élèves de TS).

1. Notion de précession et aimantation macroscopique

En réalité les moments magnétiques des protons ne s'orientent pas de manière statique. Chaque moment magnétique décrit un mouvement de précession autour de l'axe qui porte le champ magnétique B_0 . Ce mouvement de précession s'effectue à la fréquence de Larmor définie précédemment.

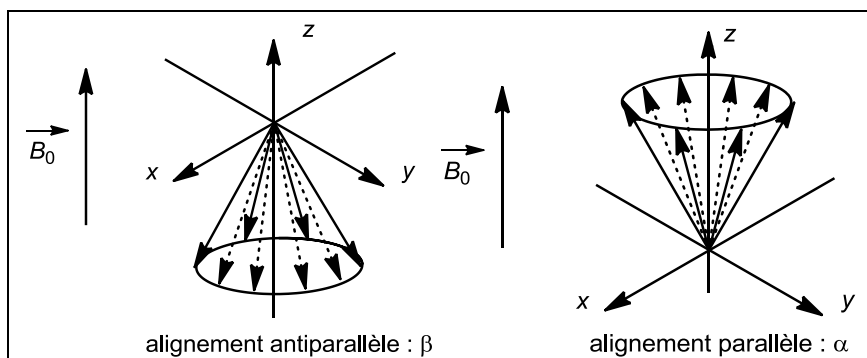


Figure 75 : phénomène de précession

Globalement, il y a plus de moments magnétiques qui précessent de manière parallèle (population α). (figure 76)

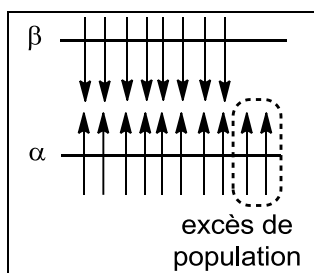


Figure 76 : excès de population α

La somme de tous les moments magnétiques d'une population de proton donne une aimantation macroscopique alignée parallèlement avec le champ B_0 . (figure 77)

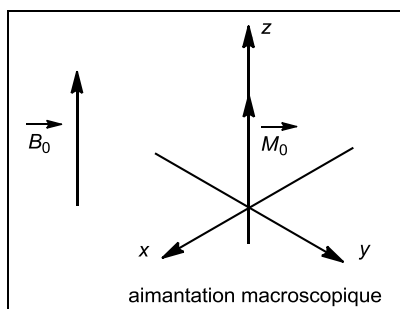


Figure 77 : aimantation macroscopique

2. Principe d'une expérience RMN

On va effectuer une impulsion : on applique sur un temps très bref un champ magnétique B_1 , perpendiculaire à B_0 , oscillant à une fréquence ν (figure 78).

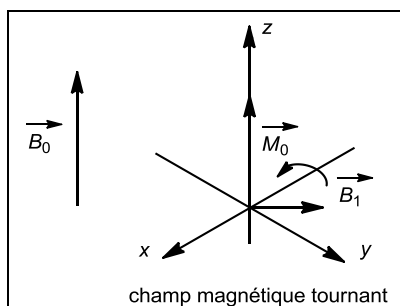


Figure 78 : impulsion

L'aimantation macroscopique bascule dans le plan du champ magnétique impulsionnel uniquement si sa fréquence ν est égale à la fréquence de Larmor (la fréquence de précession) : il y a alors **phénomène de résonance**. L'aimantation magnétique étant la somme des moments magnétiques de l'ensemble de la population, cela signifie qu'une partie de la population α a vu l'orientation de leur moment magnétique s'inverser : on parle donc de **transition de spin par résonance**.

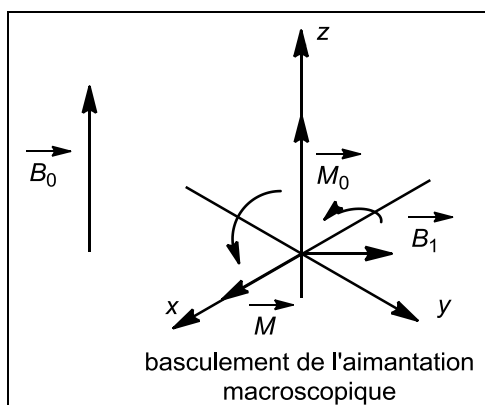


Figure 79 : basculement

Le retour à l'équilibre se fait grâce à un mouvement de précession autour de l'axe z . Cela engendre un signal électrique dans une bobine placée dans le plan xy : c'est ce signal que l'on enregistre et analyse pour obtenir le spectre RMN.

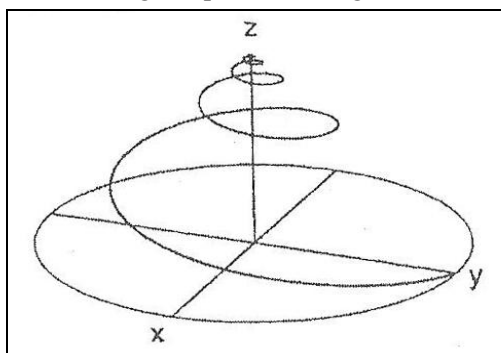


Figure 80 : phénomène de relaxation

3. Mise en œuvre expérimentale

a. Présentation d'un spectromètre RMN

Les premiers spectromètres utilisaient des aimants permanents ou des électro-aimants dont les champs magnétiques allaient de 1,41 à 2,35 T, soit de 60 à 100 MHz pour la fréquence de Larmor du proton. A l'heure actuelle tous les instruments fonctionnent avec une fréquence supérieure à 100 MHz, ils utilisent des aimants supraconducteurs refroidis à l'hélium liquide.

Remarque : lorsque l'on décrit un spectromètre on parle en termes de fréquence et non de valeur de champ magnétique.

Voici le schéma d'un appareil :

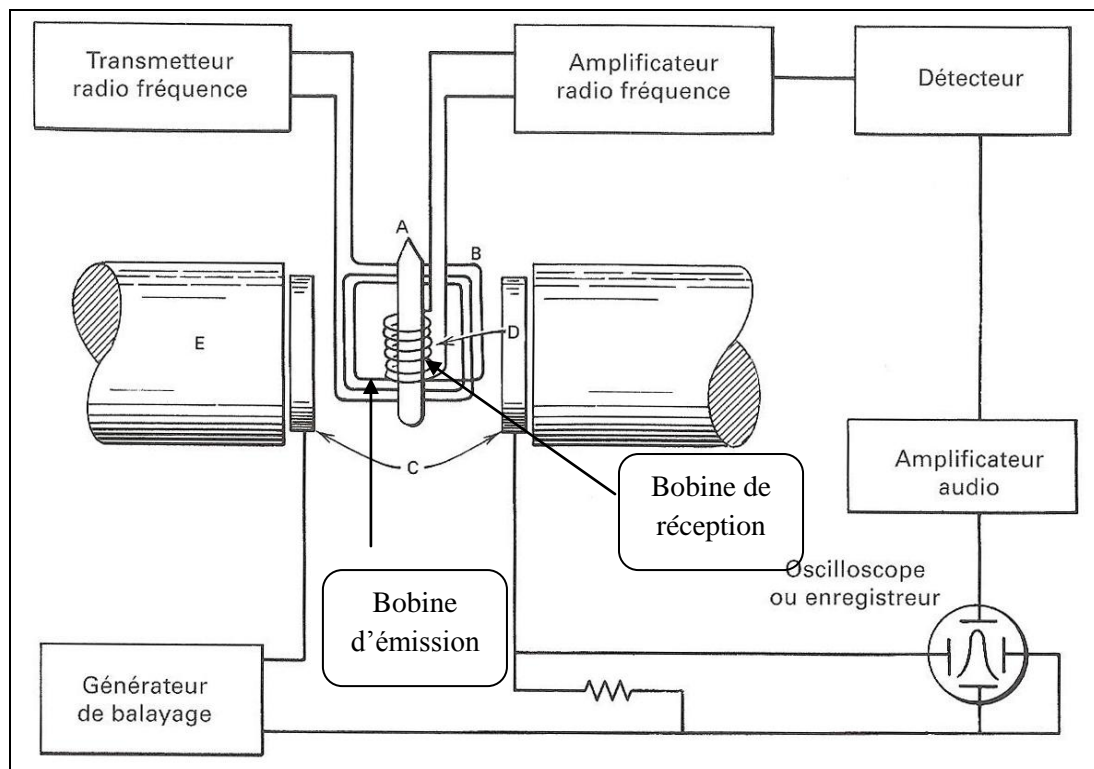


Figure 81 : schéma d'un spectromètre RMN

La solution à analyser est placée dans un tube de 5 mm de diamètre, placé dans une sonde. Le tube est dans un support spécial qui permet de le faire tourner pour homogénéiser la solution et la sonde est soumise à un champ magnétique permanent B_0 .

Il existe deux types d'appareils : à onde continue ou à onde pulsée.

b. RMN à onde continue : utilisée jusque dans les années 60

L'échantillon est placé dans le champ B_0 constant. On fait varier lentement et continuellement la fréquence du courant dans la bobine d'émission, ce qui a pour but de faire varier continuellement le champ B_1 d'excitation. Pour chaque fréquence de résonance on a basculement de l'aimantation et il y a passage du courant dans la bobine de détection.

Remarques :

- On peut aussi travailler à fréquence fixe pour B_1 et faire varier de façon continue B_0
- Inconvénients : long, manque de sensibilité

c. RMN à onde pulsée

Grâce à une impulsion très brève à la fréquence centrale de la zone à observer, l'échantillon va recevoir toute une gamme de fréquences. Cela permet donc de faire résonner tous les protons en même temps et le signal de précession libre (retour à l'équilibre) s'analyse grâce à une transformée de Fourier.

Remarque :

- Avantages : plus rapide, meilleure sensibilité