

Chimie organique

Chapitre 4

# Techniques spectroscopiques de caractérisation

## ***I - Généralités***

---

### **I.1 Principes et relations générales de la spectroscopie**

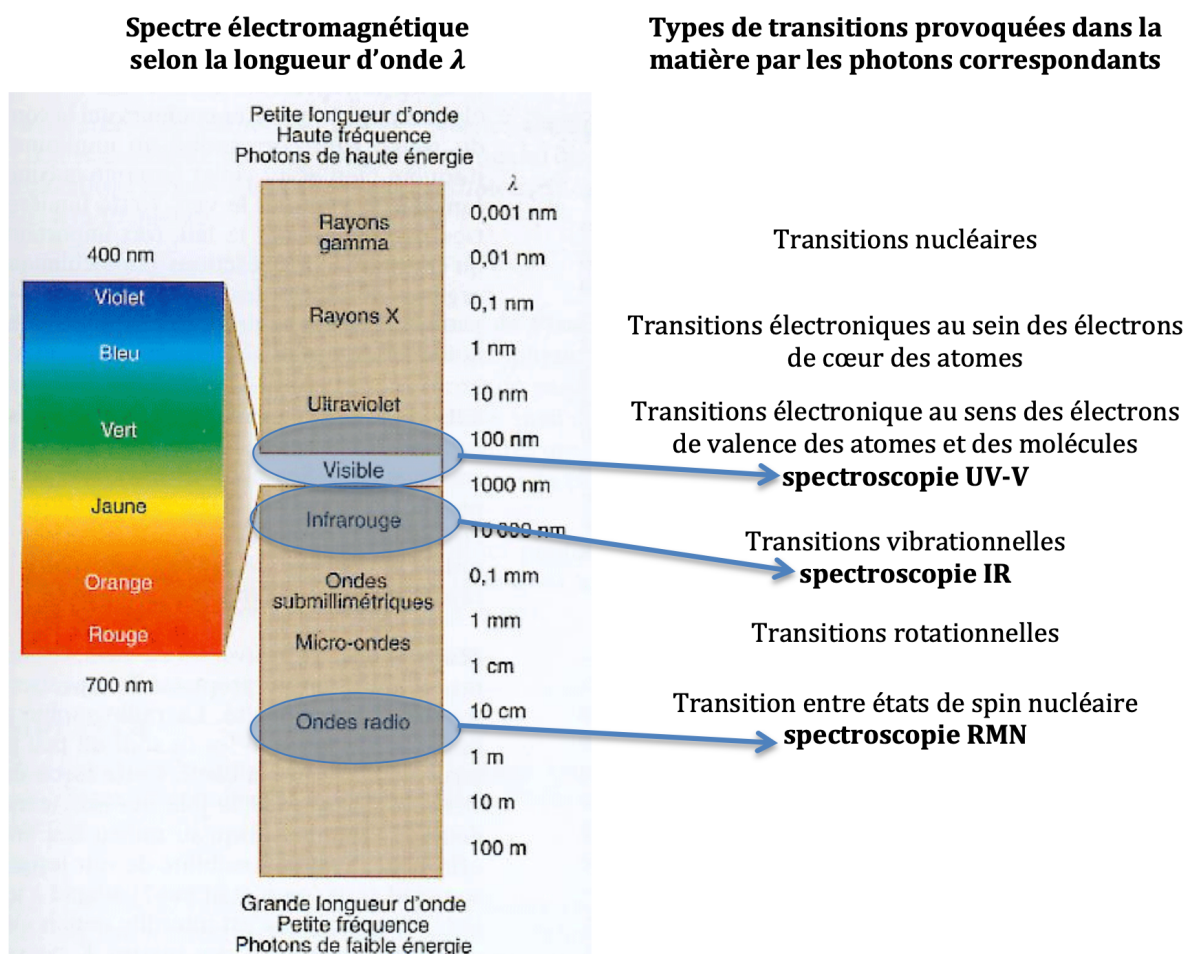
- dessiner le schéma de principe d'un spectrophotomètre (*revoir la fiche de TP sur la spectroscopie UV-visible*) :

- définir la transmittance et l'absorbance et rappeler comment se présente un spectre d'absorption (selon qu'on choisit l'absorbance ou la transmittance) :

- justifier l'allure d'un tel spectre d'absorption et rappeler la relation fondamentale de la spectroscopie :

## I.2 Gammes spectrales et types de spectroscopies

Document 21 :



## I.3 Rappels et compléments sur la spectroscopie UV-visible

Revoir la fiche de TP correspondante

### Gamme spectrale : UV- visible

Ces longueurs d'onde permettent d'étudier les niveaux d'énergie dans les nuages électroniques de valence des molécules.

Pour une molécule, les électrons sont décrits par des orbitales moléculaires (OM), qui sont étiquetées par des lettres liées à leur géométrie :  $\sigma$ ,  $\pi$  ...

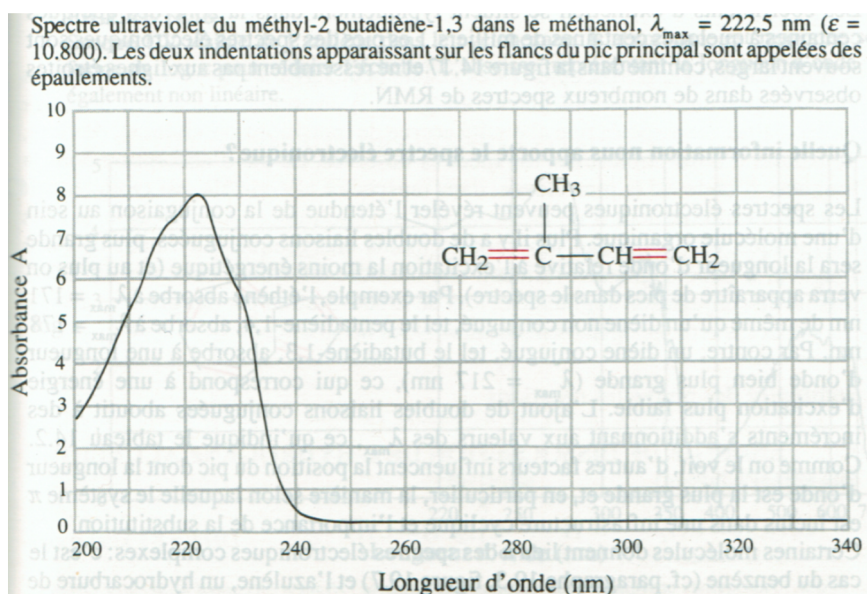
Dessiner un diagramme énergétique d'OM, peuplé de paires d'électrons :

\* Pour  $\lambda < 200$  nm (UV assez loin du visible), les photons ont l'énergie nécessaire pour exciter les électrons les plus liés aux noyaux, c'est-à-dire ceux du squelette sigma (les liaisons simples) : les raies d'absorption sont alors très nombreuses (car il y a beaucoup de liaisons sigma dans une molécule !), peu spécifiques, et sont souvent mélangées avec celles du solvant et de l'air... on n'étudie généralement pas cette gamme spectrale.

\* **Entre 200 et 800 nm c'est l'UV proche + visible**

Concerne les électrons les plus mobiles, généralement les électrons pi (liaisons doubles) et certains doublets non liants conjugués avec eux.


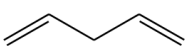
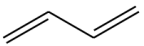
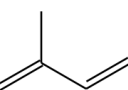
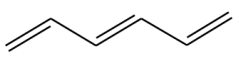
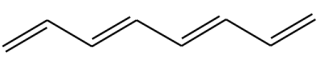
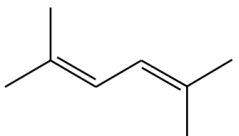

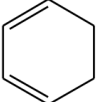
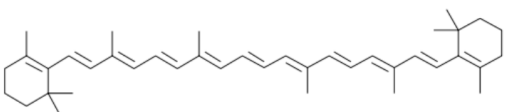
document 22 : un spectre caractéristique d'une molécule avec des liaisons pi, le méthylbutadiène (isoprène)



Les composés ayant des doublets pi présentent tous un spectre de ce type (parfois un peu plus complexe), mais la différence notable entre eux est la valeur de  $\lambda_{max}$ .

Observer le tableau suivant :

**Quelques valeurs de  $\lambda_{max}$  relatives aux transitions les moins énergétiques de l'éthène et de systèmes pi-conjugués**

Structure de l'alcène	Nom	$\lambda_{max}/nm$
	éthène	171
	penta-1,4-diène	178
	buta-1,3-diène	217
	2-méthylbuta-1,3-diène	222,5
	(E)-hexa-,1,3,5-triène	268
	(3E,5E)-octa-1,3,5,7-tétraène	330
	2,5-diméthylhexa-2,4-diène	241,5
	cyclopenta-1,3-diène	239
	cyclohexa-1,3-diène	259
	$\beta$ -carotène	$\approx 440$ (large bande)

**Conclusion :**

Dans une molécule organique, l'existence de bandes d'absorption UV-V pour une longueur d'onde  $>200$  nm **révèle** l'existence de liaisons doubles conjuguées.

Plus il y a de liaisons doubles conjuguées, plus  $\lambda_{max}$  est élevé, on gagne environ 50 nm par liaison supplémentaire.

Lorsqu'il y a suffisamment de liaisons doubles conjuguées, la bande d'absorption appartient au domaine visible (totalement ou en partie) : la molécule nous apparaît colorée.

Exemple du carotène, de la lutéine (œuf), du lycopène (tomate), etc...

À retenir :

La spectroscopie UV-V permet de détecter la présence et de déterminer l'étendue des systèmes pi conjugués.

*Les diagrammes d'OM des systèmes pi conjugués seront étudiés en deuxième année.*

## ***II - La spectroscopie IR***

---

*Cette spectroscopie est présentée grâce au logiciel IR-tutor.*

*Noter ici les points les plus importants à retenir :*

### **II.1 Introduction**

Définition de la spectroscopie IR :

Énergie d'un photon exprimée en nombre d'onde :

Domaine de nombre d'onde utilisé en spectroscopie IR :

... pour quelle raison ? (définir une vibration d'élongation et une vibration de déformation)

Dessiner l'allure générale d'un spectre IR :

## II.2 Principes de base de la spectroscopie IR pour une molécule A-B (liaison unique)

Dessiner un ressort horizontal de constante de force (de raideur)  $k$  liant deux masses  $m$ .

Exprimer la fréquence propre  $\nu$  de cet oscillateur :

À retenir :

Pour deux atomes donnés, plus la liaison est forte ( $k$  plus élevée), plus la fréquence propre  $\nu$  de la vibration est élevée.

Quantification de l'énergie pour un oscillateur harmonique quantique :

Montrer sur ce diagramme l'absorption d'un photon entre le niveau fondamental et le premier niveau excité. Que peut-on dire de la fréquence du photon ?..

Condition supplémentaire pour que le photon soit absorbé :

Conclusion générale :

Lorsqu'une molécule possède un mode de vibration de fréquence propre  $\nu$ , elle peut absorber les photons d'énergie  $h\nu$ , à condition que la vibration fasse changer le moment dipolaire de la molécule.

### II.3 Cas général : molécule à plus de deux atomes

Que peut-on dire lorsqu'une molécule possède plus d'une liaison ?  
(décomposition des vibrations en **modes normaux de vibration**...)

Les principaux groupes caractéristiques que l'on rencontre dans les molécules organiques possèdent des modes normaux dont les fréquences propres sont quasiment les mêmes dans toutes les molécules où ces groupes apparaissent.

On peut donc rassembler ces fréquences dans des tables (voir **document 23**) : quand le spectre IR d'une molécule présente une bande d'absorption à cette fréquence, c'est que la molécule possède le groupe caractéristique en question !

### II.4 Analyse d'un spectre IR

#### a) Analyse générale

- la zone de l' « empreinte digitale » :

- les principales « bandes » à repérer dans un spectre IR :

## b) Deux points supplémentaires à connaître

- La bande  $\nu_{\text{O-H}}$  est affectée par la liaison hydrogène :
  
  
  
  
  
  
  
  
  
  
- Les bandes des liaisons doubles  $\nu_{\text{C=O}}$  et  $\nu_{\text{C=C}}$  sont affectées par la conjugaison :

## ***III - La spectroscopie de RMN du proton***

---

### **III.1 Spin du proton, levée de dégénérescence**

Le spin est une propriété intrinsèque des particules élémentaires (comme la masse ou la charge électrique), qui ne possède pas d'équivalent classique.

Physiquement, il s'agit d'un moment cinétique intrinsèque (une sorte de « rotation propre »).



On retiendra uniquement :

Le proton est une particule de spin  $I = \frac{1}{2}$ , que l'on peut détecter dans deux états, quantifiés par le nombre quantique de spin  $m_I$  :

- l'état où  $m_I = +\frac{1}{2}$ , appelé l'état  $\alpha$
- l'état où  $m_I = -\frac{1}{2}$ , appelé l'état  $\beta$ .

**Ces états  $\alpha$  et  $\beta$  sont dégénérés (= possèdent la même énergie) en l'absence de champ magnétique.**

- Lorsqu'on place un échantillon contenant des protons dans un champ magnétique, il se produit une **levée de dégénérescence** entre les deux états de spin (faire un schéma, avec spin  $\alpha$  + stable) :

On peut donc faire de la spectroscopie ! Un photon est absorbé s'il possède l'énergie donc la **fréquence** telle que :

**L'absorption d'un photon provoque la transition de spin  $\alpha \rightarrow \beta$  d'un proton.**

Mais à quoi est lié cet écart  $\Delta E$  ?

Il faut tout d'abord savoir que l'écart  $\Delta E$  est proportionnel à  $H_0$ , qui est le champ appliqué par l'électro-aimant de l'appareil ( $H_0$  de l'« induction magnétique » de l'appareil).

Il est inutile de connaître la relation entre  $\Delta E$  et  $H_0$ , mais on peut retenir les ordres de grandeur suivants :

Un appareil « ancien » de RMN (vers 1960) fournissait un champ  $H_0$  de l'ordre de 1,5 T ; ceci correspond à une fréquence des photons absorbés d'environ  $\nu_0 = 60$  MHz.

Les appareils plus récents peuvent fournir des champs de l'ordre de 15 T ... ce qui correspond à des fréquences de  $\nu_0 = 600$  Mhz.

(remarque : ces fréquences correspondent à des longueurs d'onde de 50 cm à 5 m. La RMN est une spectroscopie dans le domaine des ondes radio.)

À retenir :

$\nu_0$  s'appelle la **fréquence de fonctionnement de l'appareil**.  
C'est la fréquence, arrondie au MHz, que possèdent les photons absorbés pour réaliser les transitions  $\alpha \rightarrow \beta$  des protons de l'échantillon.

- Mais, et c'est là tout l'intérêt de la RMN en analyse organique, tous les protons ne vont pas absorber les photons à **exactement** la même fréquence (sinon un spectre RMN n'aurait qu'un seul pic !)

Pour un appareil à  $\nu_0 = 100$  MHz, par exemple, certains protons sont absorbés (« résonnent ») à 100 000 120 Hz, d'autres à 100 000 250 Hz, d'autres à 100 000 245 Hz, etc...

Faire un diagramme énergétique pour expliquer...

Ce qui nous intéresse, c'est de distinguer ces différences de fréquences, afin d'obtenir des renseignements sur les différents protons d'une molécule... et donc sur la structure de la molécule elle-même.

Quelles sont les origines de ces différences ?

### III.2 Le déplacement chimique $\delta$

- On considère un échantillon contenant un mélange de trois espèces : de l'éthane, du méthoxyméthane, du triméthylsilane (TMS)

Le spectre RMN de cet échantillon possède trois pics... attribuer les pics à chacune des trois molécules de l'échantillon...

- Vocabulaire :

- par rapport à l'éthane, dans le méthoxyméthane, les protons sont...

- par rapport à l'éthane, dans le TMS, les protons sont...

- À retenir sur le (dé)blindage :

- les écarts  $\Delta\nu$  entre les pics sont de l'ordre de grandeur du **millionième** de la fréquence fondamentale  $\nu_0$  de l'appareil

*Pour un appareil fonctionnant avec un  $\nu_0$  de quelques centaines de MHz...  
... les écarts  $\Delta\nu$  entre les pics sont de l'ordre de :*

- les écarts  $\Delta\nu$  dus au (dé)blindage sont **proportionnels** à  $H_0$  donc à  $\nu_0$

**Ceci est très important car si on change d'appareil RMN (on change de  $\nu_0$ ), les écarts  $\Delta\nu$  vont changer également...**

Afin d'obtenir des valeurs caractéristiques des effets de (dé)blindage **qui ne dépendent pas de l'appareil**, il est judicieux d'utiliser le rapport  $\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$  plutôt que  $\Delta\nu$  seul. Exprimé ainsi, l'écart  $\frac{\Delta\nu}{\nu_0}$  est de l'ordre de  $10^{-6}$  ; exprimé en « parties par millions (ppm) » : on l'appelle écart de **déplacement chimique** des signaux et on le note  $\Delta\delta$ .

Définition : écart de **déplacement chimique** entre deux signaux

$$\Delta\delta =$$

$\Delta\delta$  est sans dimension et exprimé en ppm (parties par millions)

- le déplacement chimique est défini ainsi par des « écarts » entre signaux. Pour obtenir des valeurs « absolues » déplacement chimique qui seront plus faciles à utiliser, on convient de poser une référence, c'est-à-dire un signal qu'on choisit comme ayant un déplacement chimique nul.

Afin d'avoir des déplacements chimiques positifs, on choisit un composé particulièrement blindé : le TMS.

Définition : le déplacement chimique d'un signal (en référence au TMS) est

$$\delta =$$

$\delta$  est sans dimension et exprimé en ppm (parties par millions)

N.B. Le déplacement chimique d'un signal est indépendant de l'appareil utilisé. On peut donc rassembler dans des **tables de déplacement chimique** les valeurs usuelles que l'on va rencontrer en fonction des environnements habituellement rencontrés pour les protons dans les molécules organiques.

Observer les spectres de l'éthane seul (doc 25, spectre a) et du méthoxyméthane seul (doc 25, spectre b)

Retrouver les déplacements chimiques observés sur la table du document 24 :

Substituant	groupe fonctionnel	déplacement chimique (en ppm)
X-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>		0,8 – 1,5
X-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		1,3 – 2,0
-CH-phényle		2,4 – 2,6
-CH-halogène	F	4,3 – 4,4
	Cl	3,0 – 3,5
	Br	2,7 – 3,4
	I	2,1 – 3,2
-CH-OR	alcool	3,4 – 3,6
	éther	3,2 – 3,4
	ester	3,7 – 4,2
-CH-NRR'	amine	2,5 – 2,8
	amide	2,8 – 3,3
-CH-COR	aldéhyde	2,2 – 2,5
	cétone	2,1 – 2,5
	acide	2,1 – 2,4
	ester	2,0 – 2,3
-CH-C≡N		2,0 – 2,4
=C-H	aromatique	6,5 – 8,0
=C-H	vinyle non conjugué	4,9 – 6,0
=C-H	vinyle conjugué	4,5 – 7,0
-C≡C-H	acétylénique non conjugué	1,8 – 2,0
-C≡C-H	acétylénique conjugué	1,3 – 3,4
-S-H	thiol	1,0 – 1,6
	thiophénol	3,0 – 4,0
-O-H	alcool	0,5 – 3,0*
		4,0 – 6,0**
	phénol	4,0 – 8,0*
		9,0 – 12,0**
-CHO	aldéhyde	9,0 – 10,5
-CO <sub>2</sub> H	acide	11,0 – 12,0
-NH <sub>2</sub>	amine aliphatique	0,5 – 4,0
-NH <sub>2</sub>	amine aromatique	2,5 – 5,0

\* dans le chloroforme  
\*\* dans le DMSO

Entourer quelques valeurs de  $\delta$  qu'il est conseillé de retenir : H saturés, H vinyliques, H d'aromatiques, H d'aldéhyde...

**Important** : cette table vous aide à attribuer les différents signaux d'un spectre RMN. Il faut l'utiliser dans vos copies pour **justifier** ces attributions !

### III.3 Protons isochrones et intégration

Lorsque des H ont rigoureusement le même environnement et donc le même déplacement chimique, ils sont dits **isochrones**.

On retiendra que l'aire sous le pic d'un spectre (l'« intégration » du pic) est proportionnelle au nombre de H qui provoquent ce pic.

Exemple 1 : on reprend l'échantillon contenant un mélange d'éthane et de méthoxyméthane. Si les proportions relatives de ces deux molécules sont  $2/3 - 1/3$ , quelles intégrations s'attend-on à obtenir pour le mélange ?

Exemple 2 : en fait, on fait rarement des spectres de mélanges. En général, il s'agit de produits purs, présentant plusieurs types de protons isochrones. Prévoir le spectre RMN de  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{OCH}_3$  avec sa courbe d'intégration... dans un échantillon contenant un peu de TMS... et comparer avec le spectre expérimental (document 25, c).

### III.4 Couplages et constante de couplage

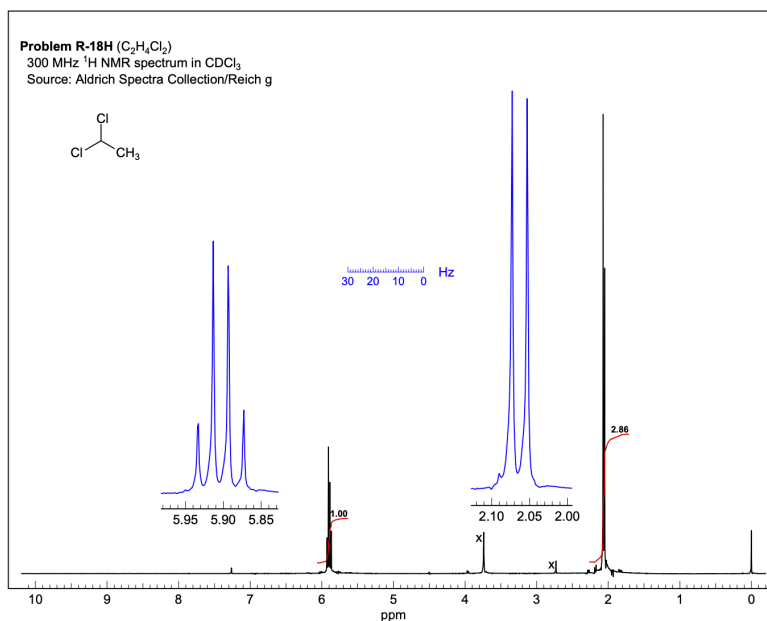
#### a) Remarque préliminaire

Du fait qu'ils absorbent les photons en même temps, on retiendra que **des protons isochrones ne couplent jamais entre eux.**

#### b) **Le couplage AX**, règle des (n+1)-uplets

##### Exemple 1 : 1,2-dichloroéthane

Document 25, spectre d)



- Repérer les deux groupes de protons isochrones.
- Expliquer le phénomène de couplage entre deux des groupes de H, représenter la structure de couplage et définir la constante de couplage

**À bien retenir sur les constantes de couplage :**

- les constantes de couplage  $J$  sont indépendantes de la fréquence fondamentale de l'appareil utilisé. **On les donne toujours en Hz.**

- si on exprimait  $J$  en ppm, on trouverait donc une valeur d'autant plus faible que  $\nu_0$  est grand : sur un axe gradué en ppm, les multiplets sont donc moins élargis avec les appareils plus puissants.

Ceci est un avantage en cas de signaux proches, afin d'éviter que des signaux se chevauchent, ce qui complique l'interprétation des spectres.

On dit que des spectres ont une **meilleure résolution** avec des appareils plus puissants.

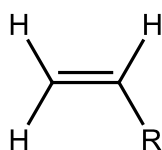
- des protons **qui couplent ensemble** le font avec **la même valeur de constante de couplage.**

*Cette information est particulièrement utile pour trouver « qui couple avec qui » dans un spectre !*

- les constantes de couplage sont notées  ${}^nJ$ , en référence à la « distance » (nombre de liaisons) entre les H qui couplent.

- en général, les constantes  ${}^2J$  concernent des protons isochrones, donc ne sont pas observées.

Mais si des protons situés à deux liaisons ne sont pas isochrones, alors il y a bien couplage  ${}^2J$ , ce qui peut se produire, par exemple pour des alcènes dissymétriques...



Les couplages  ${}^3J$  sont les plus fréquents. Dans les chaînes carbonées saturées,  ${}^3J$  est de l'ordre de 6 à 8 Hz.

Dans les alcènes, on mesure  ${}^3J \approx 6$  à 12 Hz pour des H en *cis* et  ${}^3J \approx 12$  à 18 Hz pour des H en *trans*

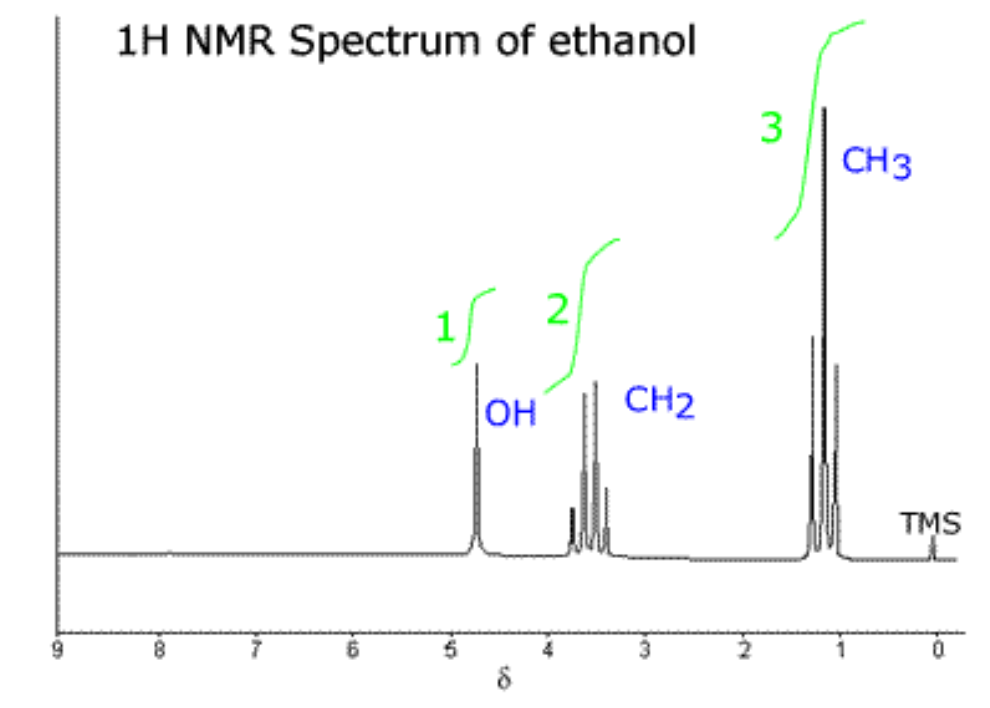
***Ces valeurs ne sont pas à retenir... il existe des tables de constantes de couplage***

Le couplage s'atténue très fortement avec la distance. Le plus souvent (ce qui ne veut pas dire « toujours » !), les couplages  ${}^4J$  sont négligeables.

Les couplages  ${}^nJ$  avec  $n \geq 5$  sont toujours négligeables.



Exemple 2 : (document 25,e)



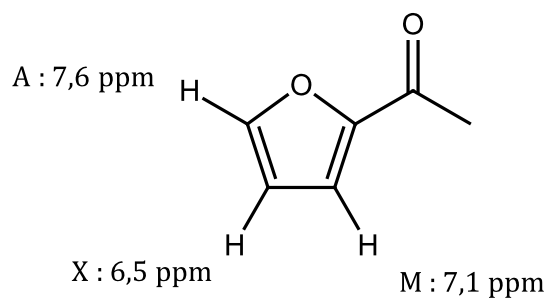
### Conclusions fondamentales :

**Règle des n+1-uplets** : un proton ou un groupe de protons isochrones ayant n protons voisins isochrones donne un signal composé de n+1 pics.

L'intensité relative de ces pics s'obtient grâce au triangle de Pascal : 1/1 ; 1/2/1 ; 1/3/3/1 ; 1/4/6/4/1 ...

Les H des alcools ne couplent généralement pas avec leurs voisins.

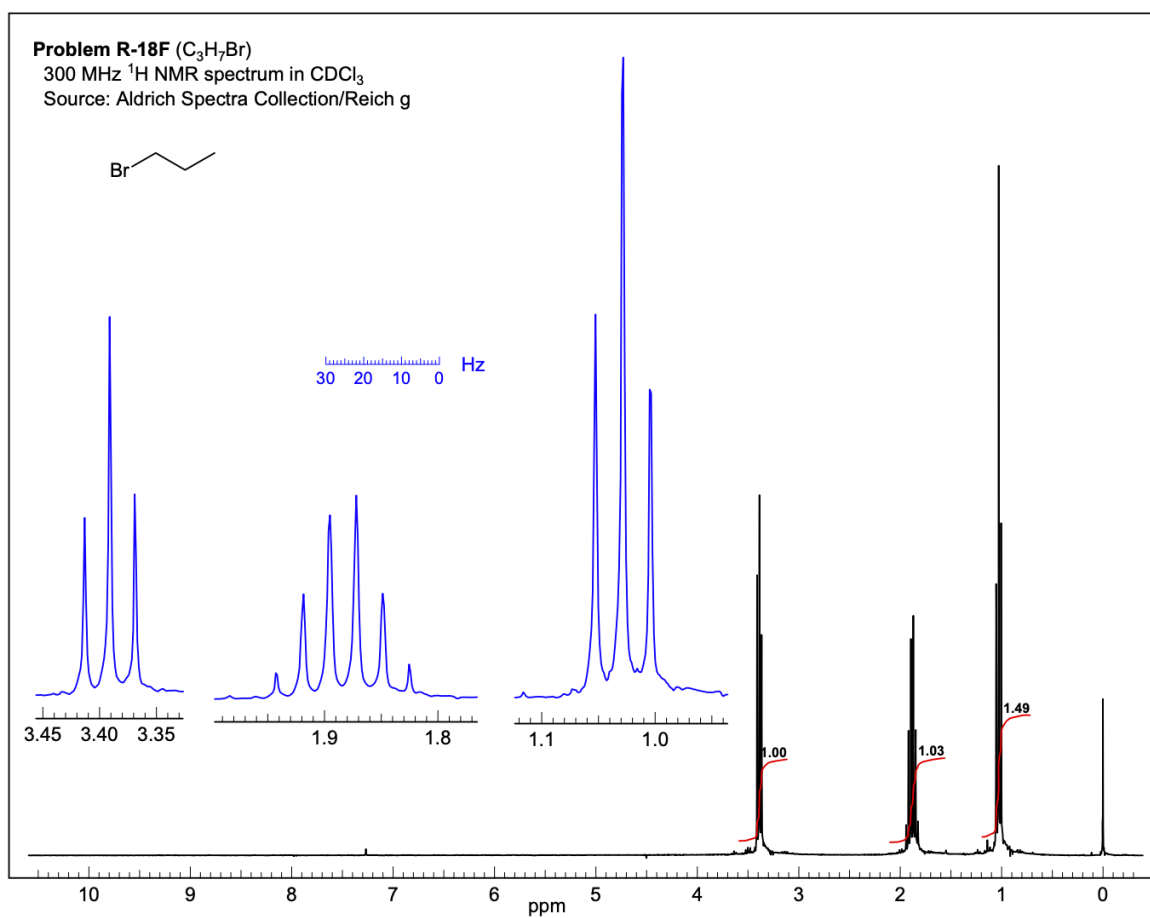
L'écart en Hz entre deux pics consécutifs est appelé constante de couplage et notée  $^nJ$ , où n est le nombre de liaisons qui séparent les protons couplés, en général  $n = 3$ .

c) **Le couplage AMX**Exemple 1 :

On donne :  ${}^3J_{AX} = 2,0 \text{ Hz}$  et  ${}^3J_{MX} = 3,5 \text{ Hz}$

Représenter l'allure des signaux des protons A, M et X et expliquer la structure de couplage.

## Exemple 2 : 1-bromopropane (document 25, spectre f)



## **IV - Application à la détermination de structures**

Problème : on donne la formule brute  $C_nH_pO_q$  d'une molécule et ses spectres (IR, RMN...).

Comment en déduire la structure de la molécule ?

### **a) Déterminer le degré d'insaturation**

La molécule a  $n$  atomes C, combien attend-on de H si elle est saturée ?

La présence d'atomes O change-t-elle ce nombre ? de N ? d'halogènes ?..

Comment détermine-t-on alors le degré (ou indice) d'insaturation à partir de la formule brute ? Quelle information cela nous donne-t-il ?

Exemples :  $C_6H_{12}O$  ;  $C_8H_{10}O_2$ ,  $C_9H_{19}N$

### **b) Extraire les informations contenues dans les spectres**

Dans l'ordre :

- spectre UV-V :

- spectre IR :

- spectre RMN :

*Séparer les différents signaux, noter leur intégration*

*Attribuer les déplacements chimiques à tous les signaux (s'aider de la table, permet de repérer la proximité de groupes déblindants...)*

*Analyser la multiplicité des signaux (permet de déterminer le nombre de H à proximité responsables du couplage)*

Quelques groupes à repérer directement sur un spectre RMN :

- le groupe phényle :

- le H de l'aldéhyde :

- les H vinyliques :

- le groupe tertio-butyle :

- le groupe éthyle :