

# **NOTIONS DE SPECTROSCOPIE IR ET RMN**

## **I. LE SPECTRE DES RADIATIONS ELECTROMAGNÉTIQUES**

### **II SPECTROSCOPIE IR**

#### **1. Transition énergétique: caractéristiques: $\lambda$ ou $\nu$**

#### **2 Spectrophotomètre**

#### **3 Résultats expérimentaux ; Interprétation**

### **III SPECTROSCOPIE R.M.N**

#### **1. Principe de l'excitation par radio fréquences**

##### 1.A BREF HISTORIQUE

##### 1.B NUCLÉAIRE : POURQUOI ?

##### 1.C MAGNÉTIQUE : POURQUOI ?

##### 1.D RÉSONANCE : POURQUOI ?

#### **2 Les propriétés des protons en RMN**

##### 2.A DÉPLACEMENT CHIMIQUE

##### 2.B EQUIVALENCE DES PROTONS

##### 2.B FACTEURS AFFECTANT LE DÉPLACEMENT CHIMIQUE

##### 2.C TABLE DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES

#### **3. Couplage spin/spin**

# NOTIONS DE SPECTROSCOPIE IR ET RMN

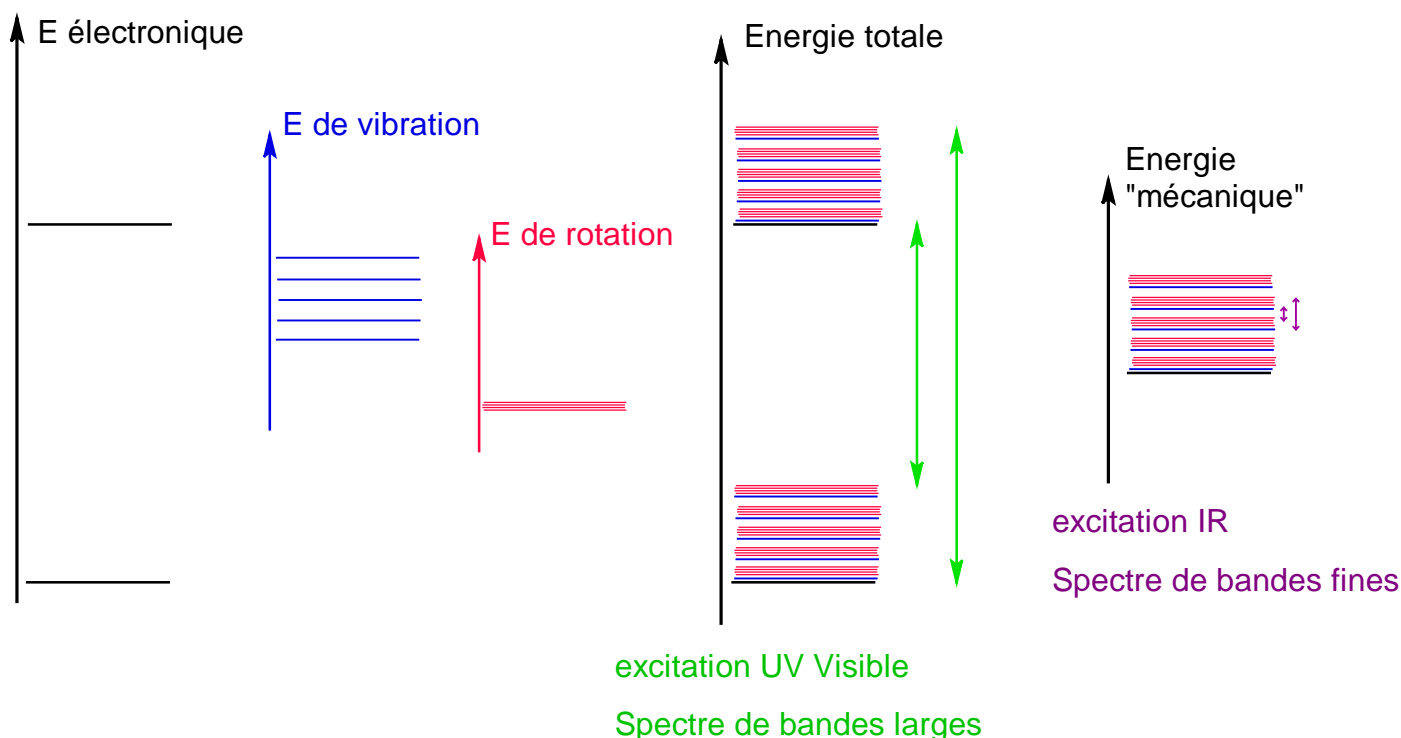
## I. LE SPECTRE DES RADIATIONS ELECTROMAGNÉTIQUES

Le niveau énergétique global d'une molécule contient différentes composantes : une molécule est une entité « vivante » : elle n'est jamais immobile et réagit à des stimuli d'énergie...

- Elle tourne sur elle-même, à des fréquences de rotation **quantifiées**,
- Les liaisons chimiques sont modélisables par des ressorts de constante de force modélisant la force de la liaison, avec des modes de vibration **quantifiés**, caractérisés par leur symétrie et leur fréquence,
- Ses électrons sont dans des niveaux d'énergie **quantifiés**.
- Les noyaux des atomes peuvent eux-mêmes avoir accès à différents niveaux d'énergie dans des circonstances particulières, grâce au spin nucléaire.

Les molécules sont alors sensibles aux radiations électromagnétiques, qu'elles peuvent absorber pour une transition entre deux niveaux d'énergie, de manières différentes selon la fréquence utilisée. On parle de différents types d'excitation pour les molécules.

Région	Longueur d'onde	Energie d'excitation	Type d'excitation
Rayons gamma, rayons X, cosmiques	<100nm	>1200 kJ.mol <sup>-1</sup>	
Ultraviolet lointain proche Visible	100-200nm 200-350nm 350-800nm	1200-598 kJ.mol <sup>-1</sup> 598-343 kJ.mol <sup>-1</sup> 343-150 kJ.mol <sup>-1</sup>	<b>électronique</b>
Infrarouge proche <b>vrai</b> lointain	0,8-2,0µm <b>2-16µm</b> 16-300µm	150-60 kJ.mol <sup>-1</sup> <b>60-7,5 kJ.mol<sup>-1</sup></b> 7,5-0,42 kJ.mol <sup>-1</sup>	) <b>déformation</b> ) <b>des</b> ) <b>liaisons</b>
Micro-ondes	cm	10 J.mol <sup>-1</sup>	rotations
Radiofréquences	mètres	0,1 J.mol <sup>-1</sup>	transitions de <b>spin</b> électroniques et nucléaires



L'étude de la réponse à l'excitation par un rayonnement UV / Visible constitue la spectroscopie UV / Visible particulièrement utilisable pour des molécules conjuguées présentant de telles transitions intenses en raison de la proximité relative des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires vacantes. Les énergies de transition étant énormes par rapport aux autres valeurs, lors d'une transition électronique, on assiste en même temps à d'autres transitions, ce qui donne au spectre une allure de bande. (voir TP). On rappelle ici que l'absorbance est proportionnelle à la concentration de la molécule en solution selon la **loi de Beer Lambert** :

$$A = \log I_0 / I = \sum \epsilon(\lambda) l [i]$$

$\epsilon(\lambda)$  est le coeff d'absorption molaire à  $\lambda$   
 $\lambda$  est la longueur d'onde incidente  
 $l$  la longueur de la cuve  
 $[i]$  est la concentration de  $i$  en solution

( Voir Poly de TP pour le domaine de validité de cette relation . On rappelle toutefois ici que les absorbances sont donc supérieures à 0, et peuvent avoir des valeurs supérieures à 1 )

L'étude de la réponse à l'excitation par des rayonnements IR constitue la spectroscopie IR. Pour la même raison qu'en spectro UV Visible, l'allure d'un spectre IR sera celui d'un spectre de bandes toutefois nettement plus fines qu'en UV.

...L'allure des spectres dans le domaine des micro-ondes ( spectres de rotation ) serait des spectres de raies. Cette technique existe, mais elle n'est pas au programme de prépa.

L'étude de la réponse à l'excitation par des radiofréquences constitue la spectroscopie RMN (Résonance Magnétique Nucléaire).

## II SPECTROSCOPIE IR

### 1. Transition énergétique: caractéristiques: $\lambda$ ou $n$

**Les absorptions IR proviennent de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons polaires...** ainsi  $O_2$  et  $N_2$  n'absorbent pas en IR. C'est lorsqu'il y a « accord » entre la fréquence de vibration du dipôle et la fréquence de la radiation IR et donc résonance, qu'il y a absorption.

L'énergie absorbée lors du rayonnement IR vaut:  $\Delta E = h\nu$  où  $\nu$  est la fréquence du rayonnement incident.

Or  $\nu = c/\lambda$  où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement. En infra rouge , on travaille plutôt avec le nombre d'onde plutôt qu'avec les longueurs d'onde :

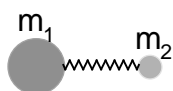
$$\text{où } n \text{ est le nombre d'onde soit } n = 1/\lambda$$

$$\begin{array}{cc} \downarrow & \downarrow \\ \text{cm}^{-1} & \text{cm} \end{array}$$

Ainsi  $\Delta E = hc/\lambda$  s'écrit  $\Delta E = hcn$

Nous noterons que  $\Delta E$  est proportionnel à  $n$  alors qu'il est inversement proportionnel à  $\lambda$ . Les graphes de spectroscopie IR seront tracés simultanément en fonction de  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) et de  $n$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Si l'on modélise une liaison entre deux atomes par un ressort de constante de raideur  $k$ , et si  $\mu$  est la masse réduite des deux atomes liés, le modèle classique permet de trouver le nombre d'onde de la radiation absorbée :



$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{(m_1 + m_2)}$$

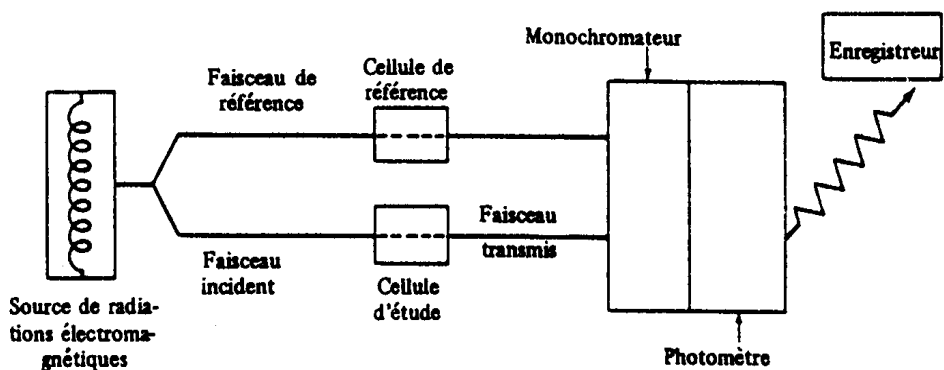
$$n_0 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Notons donc aussi que le nombre d'onde sera d'autant plus élevé que la constante de raideur, soit la force de la liaison, sera importante, et d'autant plus forte que la masse réduite sera faible, soit les masses faibles.

**Exercice 1:** Exprimer les frontières du tracé d'un spectre IR en fonction de  $\lambda$  ( $\mu\text{m}$ ) et de  $n$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) pour un balayage couvrant le domaine infrarouge vrai (ni proche ni lointain).

La spectrophotométrie est l'étude et l'utilisation des relations entre la structure de la molécule et la valeur de la fréquence absorbée.

## 2 Spectrophotomètre

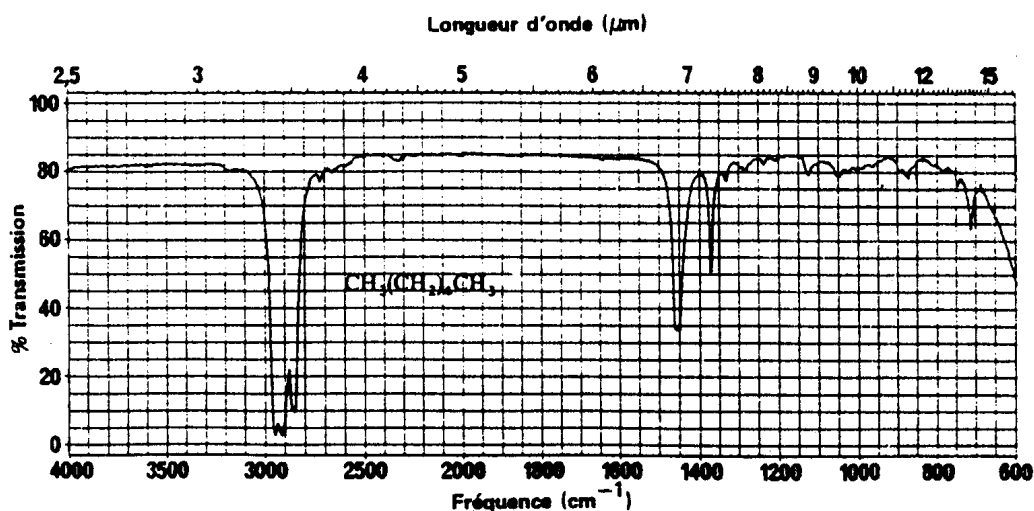


La cellule est transparente au rayonnement IR: elle est couramment en NaCl ou KCl poli. Cela induit **que l'échantillon testé devra être anhydre pour ne pas endommager la cellule**. Les échantillons peuvent être examinés autant en phase gaz, solide ou liquide, les deux derniers cas étant les plus courants.

\*en phase solide, on réalise sous vide une pastille très compressée, à partir de poudre de KCl et de poudre de l'échantillon, broyées intimement au mortier, de 0.3mm d'épaisseur.

\*en phase liquide, on dépose entre deux pastilles de NaCl polies deux gouttes d'échantillon ( voir TP).

Le spectre obtenu est tracé en pourcentage de transmission. Ce sont donc les minimum qui traduisent une absorption maximale.



## 3 Résultats expérimentaux ; Interprétation

Chaque combinaison d'atomes de masses différentes, de force de liaison différente, se comportent toutes comme des vibrateurs différents. Ils résonnent donc tous à des fréquences différentes.

**Exercice 2 :** L'éthanol présente en solution très diluée dans le tétrachlorure de carbone, entre autres, une bande d'élongation, fine, à  $3640 \text{ cm}^{-1}$ . On observe exactement la même bande fine dans le cas du spectre de l'eau pris dans les mêmes conditions.

1. En déduire à quelle liaison correspond cette bande fine.
2. En déduire les masses à choisir pour décrire cette liaison dans le modèle du ressort.
3. Déterminer la constante de force de ce ressort
4. On étudie dans les mêmes conditions expérimentales l'éthanol deutéré en IR. Quel sera le nouveau nombre d'onde attendu de la bande initialement présente à  $3640 \text{ cm}^{-1}$  ? ( moyennant une hypothèse que l'on justifiera )

De nombreux groupes sont ainsi tout à fait reconnaissables, présentant des nombres d'onde caractéristiques du système Atome – liaison – atome :

Fréquences caractéristiques de quelques groupements fonctionnels **A CONNAITRE**

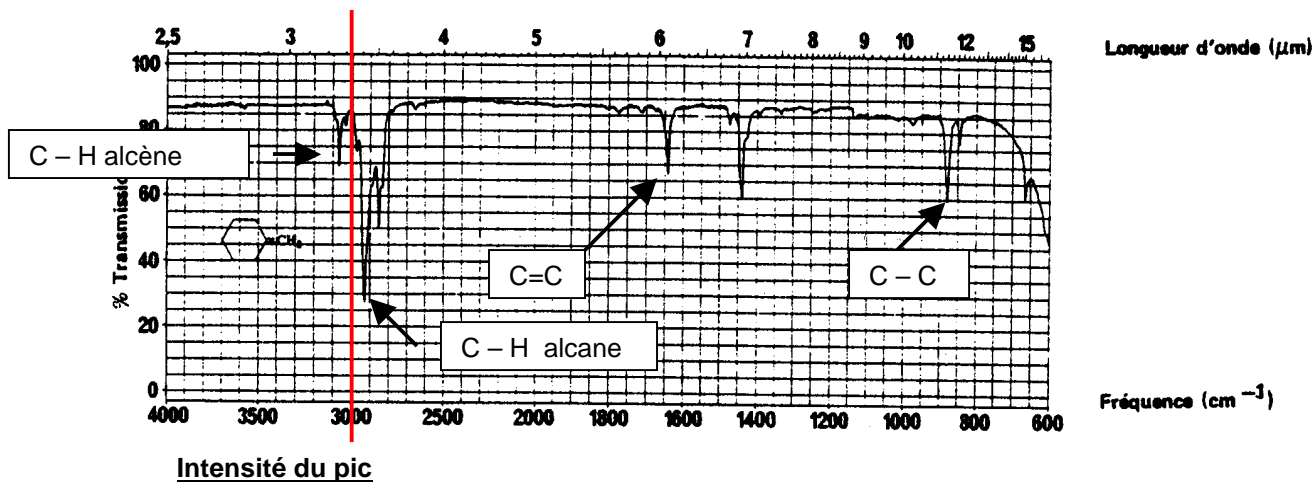
Groupe	Fonction	Région ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
C—H	Alcane	2950-2850	forte
	Alcène ou Ph	3100-3000	moyenne
	Alcyne	3300	forte
CH <sub>3</sub>	Méthyl	1450	moyenne
C—C	Alcane	700-1200	INUTILISABLE !!
	Alcène	1650	variable
	Alcyne	2260-2100	variable
C=O	Cétone	1740-1700	très forte
	Aldéhyde		
	Acide		
	Ester		
O—H	Alcool	3300	<b>LARGE et intense</b>
	Acide	3000	<b>LARGE et intense</b>

limite à 3000  $\text{cm}^{-1}$ **Influence de la force de la liaison**

Plus une liaison est forte plus elle vibre à des fréquences élevées et donc à n élevé :

**Exemple :**  $\text{C}\equiv\text{C}$   $n\approx 2300\text{cm}^{-1}$        $\text{C}=\text{C}$   $n\approx 1650\text{cm}^{-1}$        $\text{C}-\text{C}$   $n\approx 1000\text{cm}^{-1}$   
 Voir spectres 3,3 diméthyl butyne et 3,3 di méthyl butène page suivante.

**Exercice 3 :** Attribuer les bandes sur le spectre du méthylène-cyclohexane suivant:



Il n'existe pas de relation simple entre la quantité relative du groupement absorbant et l'intensité de l'absorption. Les tables précisent l'intensité de ce pic par les termes forte, moyenne, faible ou variable.

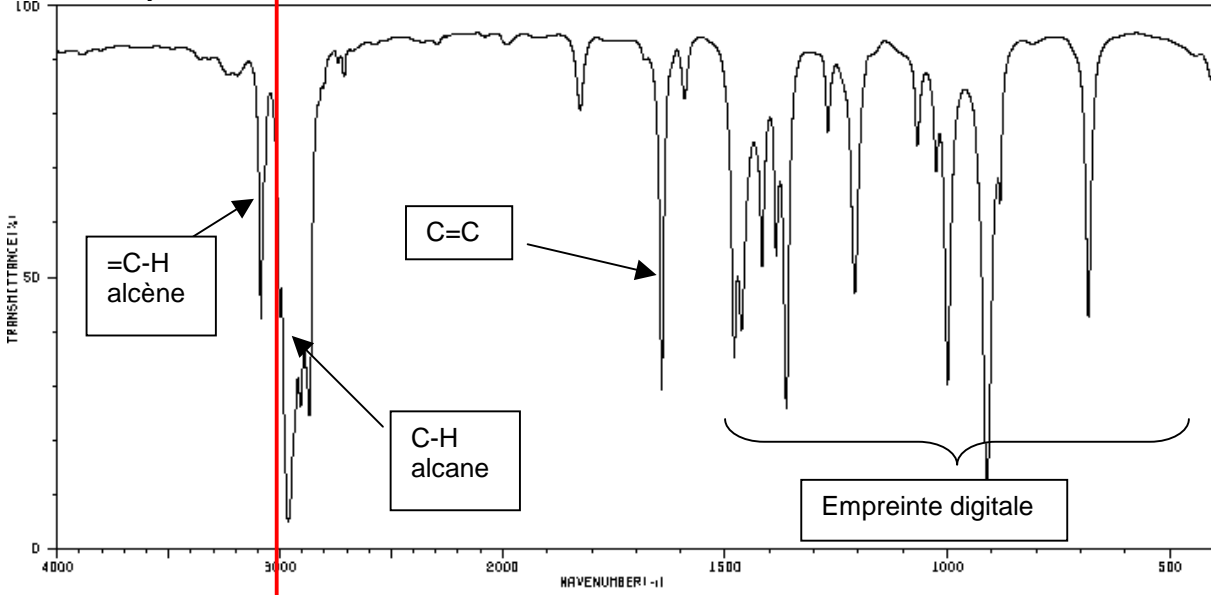
Pour une même molécule présente à des concentrations différentes dans deux mélanges analysés en IR, les surfaces de deux pics correspondant au même groupe dans les deux spectres sont proportionnelles à la concentration de la molécule présente.

**Influence de la conjugaison**

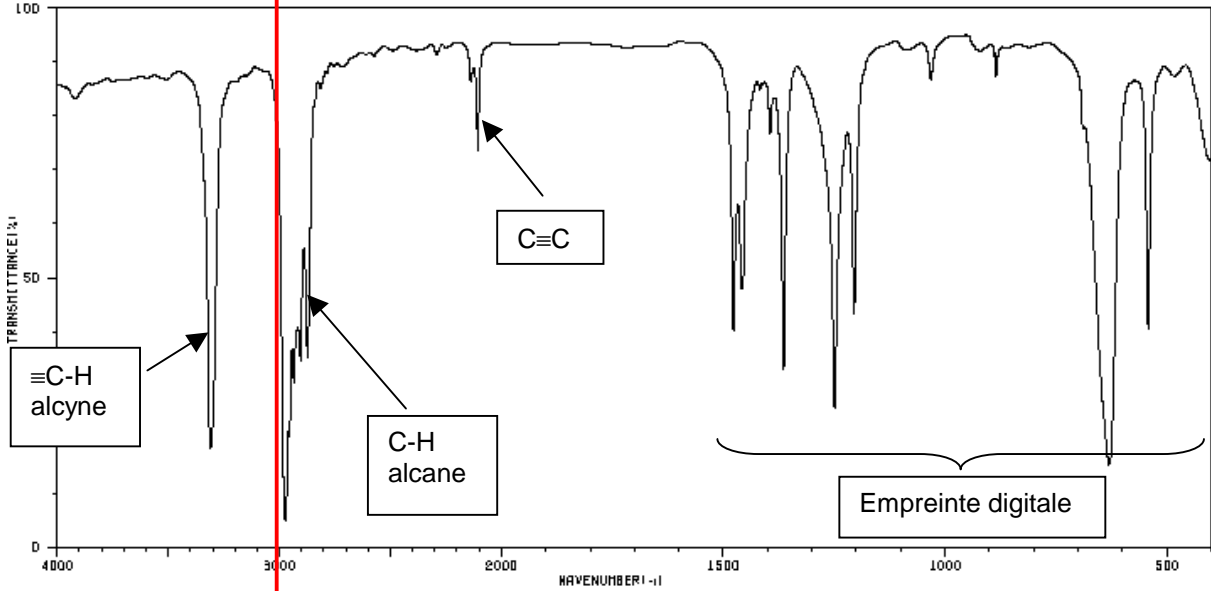
En général, **un système conjugué absorbe à plus basse fréquence qu'un système analogue non conjugué** (vibrations concernant les liaisons doubles).

**Exercice 3 :** justifier ce résultat par un raisonnement simple sur les forces de liaison.

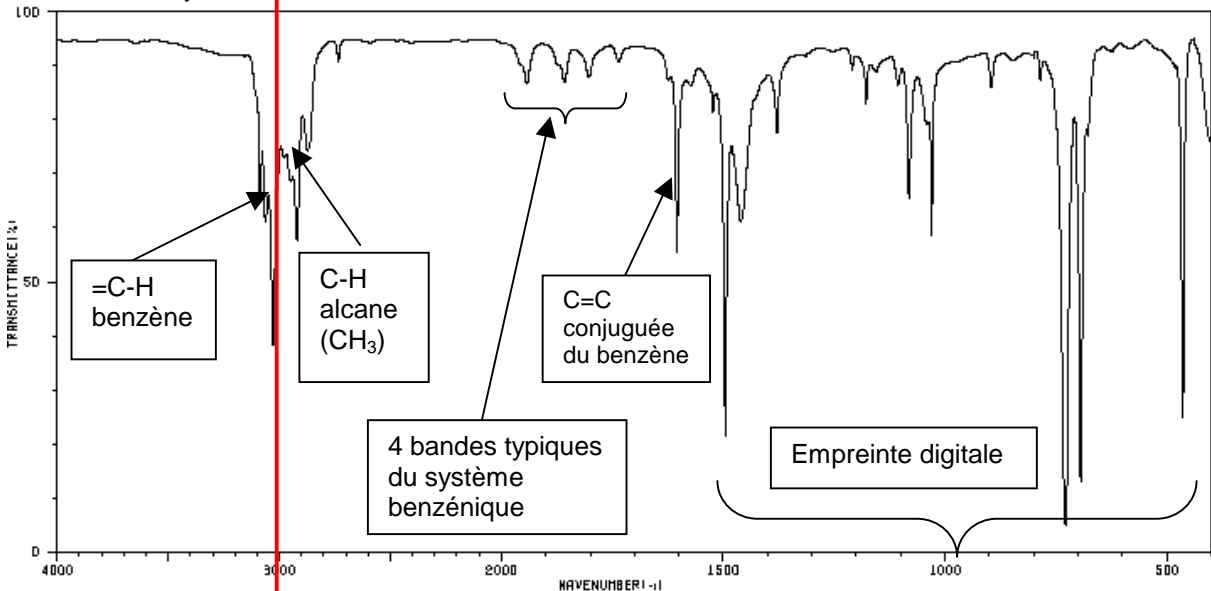
3,3-diméthyl butène



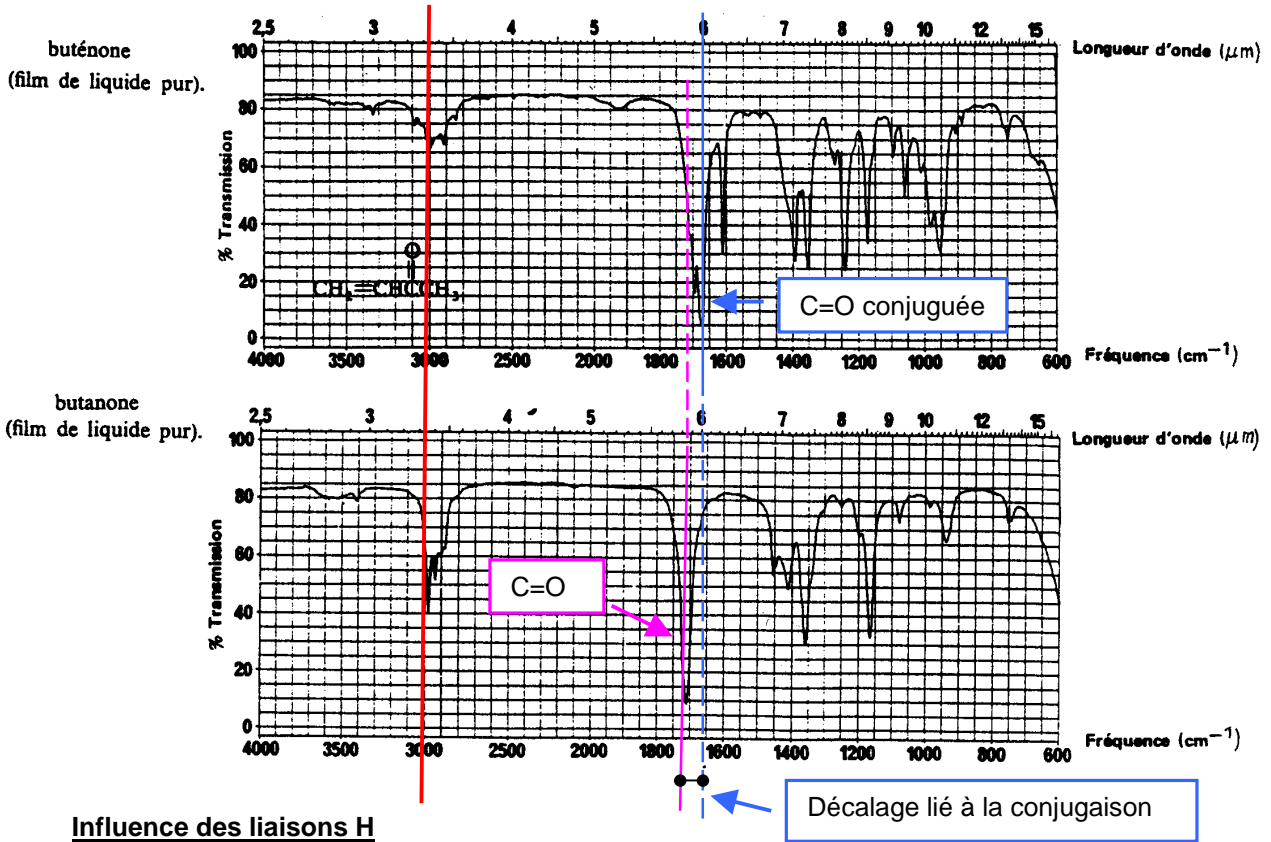
3,3-diméthyl butyne



toluène = méthylbenzène

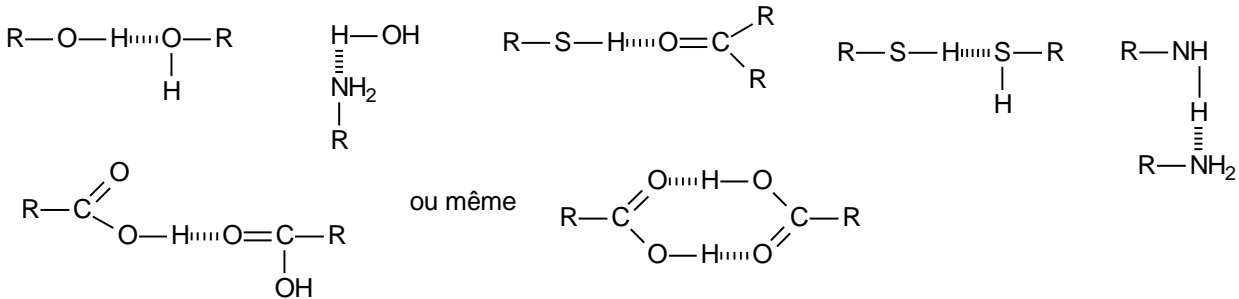


**Exemple** : Une cétone aliphatique saturée absorbe à environ  $1710\text{ cm}^{-1}$ , alors que la cyclohex-2-ène-1-one absorbe à  $1680\text{ cm}^{-1}$ . De même les alcènes simples présentent une bande d'absorption entre  $1670$  et  $1640\text{ cm}^{-1}$  alors qu'une liaison double conjuguée avec une autre ou un autre groupe carbonyle, absorbe au voisinage de  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Les spectres de butanone et buténone sont donnés en exemple :



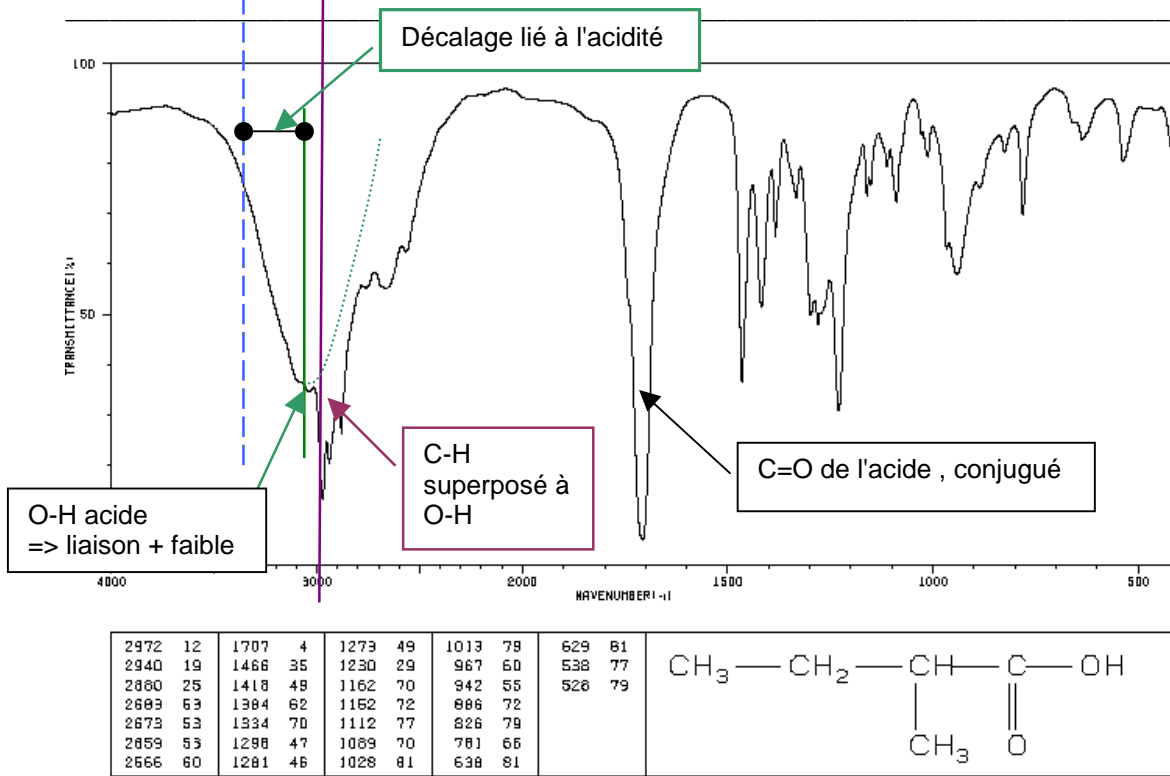
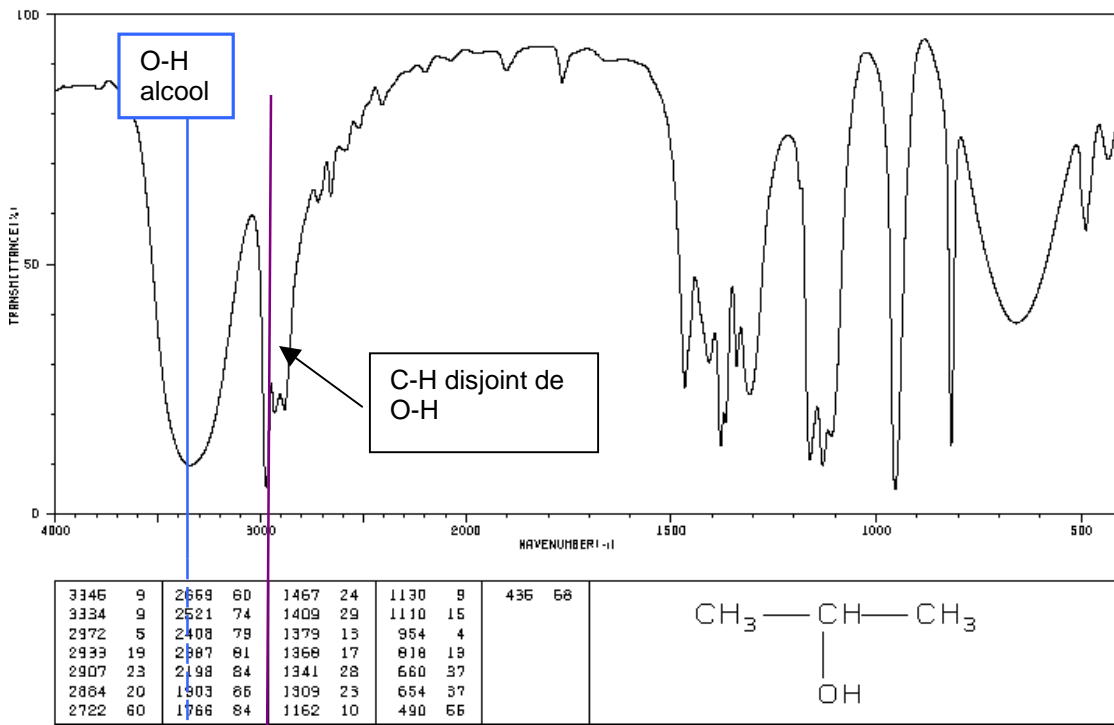
**Influence des liaisons H**

**Rappel** une liaison H est une liaison établie entre un doublet d'électrons porté par un atome électronégatif (O, S, N, par exemple) et un hydrogène légèrement acide d'un autre groupe. Les liaisons peuvent être inter ou intramoléculaires :



Les liaisons covalentes X-H voient leur force aléatoirement modifiée par la présence des liaisons H, de longueur et de force toujours variable, et même aussi promptes à se rompre qu'à se former. Ainsi la raie caractéristique de la liaison X-H s'en trouve élargie en une bande fort caractéristique de très forte intensité...Même une trace d'eau est décelable dans un spectre IR, se manifestant par la présence d'une bande large à  $3300\text{ cm}^{-1}$ .

On donne ci-dessous les spectres d'un alcool et d'un acide carboxylique : attribuer les bandes et observer les allures différentes entre  $3600$  et  $2800\text{ cm}^{-1}$ .



**Exercice 4 :** D'après l'exercice sur l'éthanol et l'éthanol deutéré, le spectre de l'éthanol en solution très diluée ne présente pas de bande large vers 3300 cm<sup>-1</sup> mais une bande fine vers 3640 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la liaison O-H. Justifier l'influence de la dilution sur l'allure du spectre, de même que l'augmentation du nombre d'onde en solution diluée.



### III SPECTROSCOPIE R.M.N

#### 1.Principe de l'excitation par radio fréquences

##### 1.A BREF HISTORIQUE

Le phénomène fut observé pour la première fois en 1946 par F.BLOCH et E.M.PURCELL (prix Nobel de physique en 1952).

Les appareils travaillant en onde continue ont été utilisés en routine, par les chimistes organiciens depuis 1960.

Une nouvelle génération d'appareils travaillant par impulsion et avec la transformée de Fourier est apparue à partir de 1970

##### 1.B NUCLÉAIRE :POURQUOI ?

Le rayonnement de radio fréquences n'a d'effet que sur les noyaux possédant un spin (origine quantique similaire à l'origine du spin de l'électron) soit :  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , et aussi  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{17}\text{O}$ .

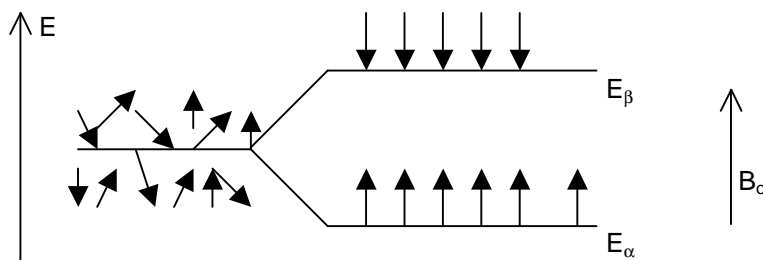
Les noyaux possédant un spin nucléaire se comportent comme de petits barreaux aimantés. Ils s'orientent parallèlement au champ magnétique auquel ils sont soumis.

##### 1.C MAGNÉTIQUE :POURQUOI ?

En présence d'un champs magnétique  $B_0$ , ces petits barreaux aimantés vont s'orienter de  $(2I+1)$  manières. Si  $I=1/2$  deux orientations sont possibles :

- l'une de basse énergie ( $\alpha$ ,  $I=+1/2$ ) suivant  $B_0$
- l'autre d'énergie plus grande ( $\beta$ ,  $I=-1/2$ ) opposée à  $B_0$

C'est l'effet Zeemann (éclatement du niveau d'énergie).



Cette différence d'énergie correspond à une fréquence bien précise :

$$\Delta E = h\nu_0$$

##### 1.D RÉSONANCE :POURQUOI ?

L'aimant nucléaire se comporte dans un champ  $B_0$  comme un gyroscope dans un champ gravitationnel.

**La fréquence  $\nu_0$  est proportionnelle à  $B_0$  : c'est le phénomène de résonance.**  $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$

Si  $B_0 = 1.41\text{T} \Leftrightarrow 60\text{MHz}$  pour  $^1\text{H}$  (et  $15\text{MHz}$  pour  $^{13}\text{C}$ )

Si  $B_0 = 2.35\text{T} \Leftrightarrow 100\text{MHz}$  pour  $^1\text{H}$  (et  $25\text{MHz}$  pour  $^{13}\text{C}$ )

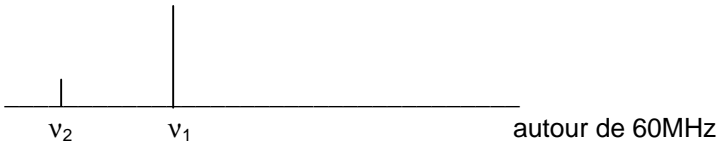
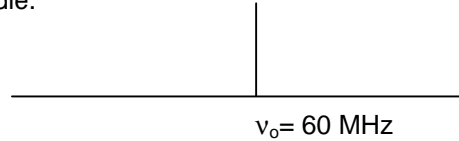
Les techniques actuelles permettent d'enregistrer des spectres jusqu'à  $750\text{MHz}$  pour  $^1\text{H}$ . Nous verrons plus loin l'intérêt de l'augmentation de la fréquence. La difficulté technique provient de la réalisation d'un champs magnétique stable d'une telle intensité.

## 2 Les propriétés des protons en RMN

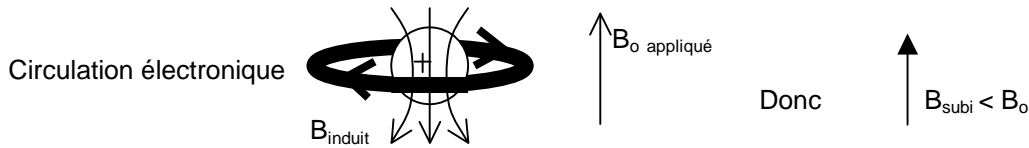
### 2.A DÉPLACEMENT CHIMIQUE

Ce que nous venons de voir semblerait indiquer qu'un spectre RMN consiste en une raie d'absorption pour chaque sorte de noyau magnétiquement actif de l'échantillon étudié.

**Exemple :** CH<sub>3</sub>COOH (acide acétique)  
pour un champ de 1.41 T , on devrait observer :  
Or en fait on obtient :



Ce phénomène est à relier à la présence d'électrons dans toute la structure chimique.



Le mouvement des électrons crée un petit champ magnétique qui s'oppose au champ magnétique appliqué  $B_0$ . On parle du **blindage (protection par rapport à  $B_0$ )** du noyau provoqué par les électrons. Des éléments électronégatifs fixés au C diminuent la présence électronique et diminuent donc la protection : on parle donc de **déblindage**. De même, certains groupes créent un champ qui s'ajoute au champ  $B_0$ , il s'agit de déblindage encore plus efficace. Dans un milieu isotrope et parfaitement diamagnétique, ce petit champ, blindage, ou déblindage, est posé proportionnel à  $B_0$  et peut s'écrire

$$\sigma B_0 \quad \text{où } \sigma \text{ est la constante d'écran } (> \text{ ou } < \text{ à } 0)$$

Le champ ressenti par le noyau est alors :

$$B = B_0(1 - \sigma) \quad \text{ce qui impose une variation de la fréquence de résonance.}$$

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi}$$

Dans le cas du proton,  $\sigma$  est de l'ordre de  $20 \cdot 10^{-6}$ , la variation de champ, pour  $B_0 = 1.41 \text{ T}$  est donc  $\Delta B = 28 \cdot 10^{-6} \text{ T}$ . Pour une précision correcte des résultats, il faut donc une valeur du champ précise à  $10^{-9}$  près. Ceci étant contrôlé,  $\Delta B$  entraîne donc un changement de fréquence de résonance.

On définit alors le déplacement chimique par

$$\delta_N = \frac{\nu_N(\text{MHz}) - \nu_{\text{TMS}}(\text{MHz})}{\nu_{\text{appareil}}(\text{MHz})} = x \cdot 10^{-6} = x \text{ ppm}$$

- où  $\nu_N$  est la fréquence de résonance du noyau étudié
- où  $\nu_{\text{TMS}}$  est la fréquence de résonance de la référence choisie soit ici

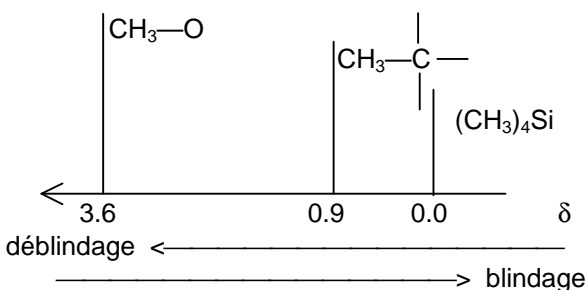
le tétra méthyl silane (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Si dont le déplacement chimique est nul par définition.

**Ainsi , dans chaque échantillon à analyser , on peut ajouter une faible quantité de tétra méthyl silane ou TMS pour avoir le 0 de l'échelle en ppm du spectre. Toutefois les appareils modernes mémorisent la position du zéro de telle sorte que cet ajout n'est pas forcément nécessaire...**

**Exercice 1 :** Justifier en quoi l'électropositivité du Si provoque une fréquence d'absorption anormalement basse.

**Exercice 2 :** Si un proton absorbe à une valeur supérieure de 200 Hz à l'absorption du TMS, dans un appareil au champs de 1,41T ( $\nu_0 = 60 \text{ MHz}$ ), quel sera son déplacement chimique ? **Un changement de fréquence d'enregistrement de spectre RMN ne change pas le déplacement chimique d'un atome d'hydrogène par rapport au TMS. Qu'en concluez-vous pour  $\sigma$  ?**

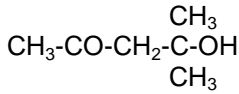
La majorité des noyaux d'H ont leur signal de résonance entre  $\delta = 0.5$  et  $\delta = 12$ .



2.B EQUIVALENCE DES PROTONS

Un groupement de protons qui ont le même environnement constitue un groupe de protons équivalents

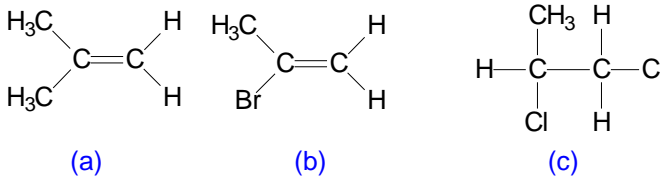
exemples :  $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOCH}_3$



Ces protons sont chimiquement et magnétiquement équivalents.

•**Règle** : Pour reconnaître si deux protons sont ou non équivalents, on les remplace, l'un après l'autre par un autre atome Z. Si ce remplacement conduit **au même produit ou à des produits énantiomères**, alors les deux protons sont chimiquement équivalents.

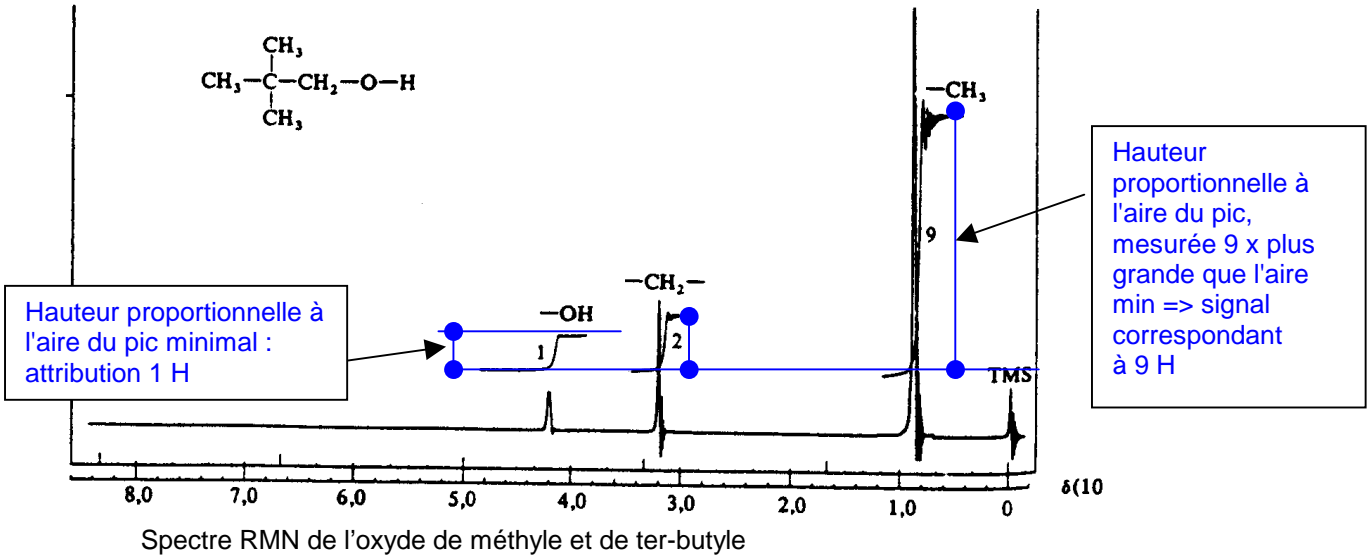
Exemples :

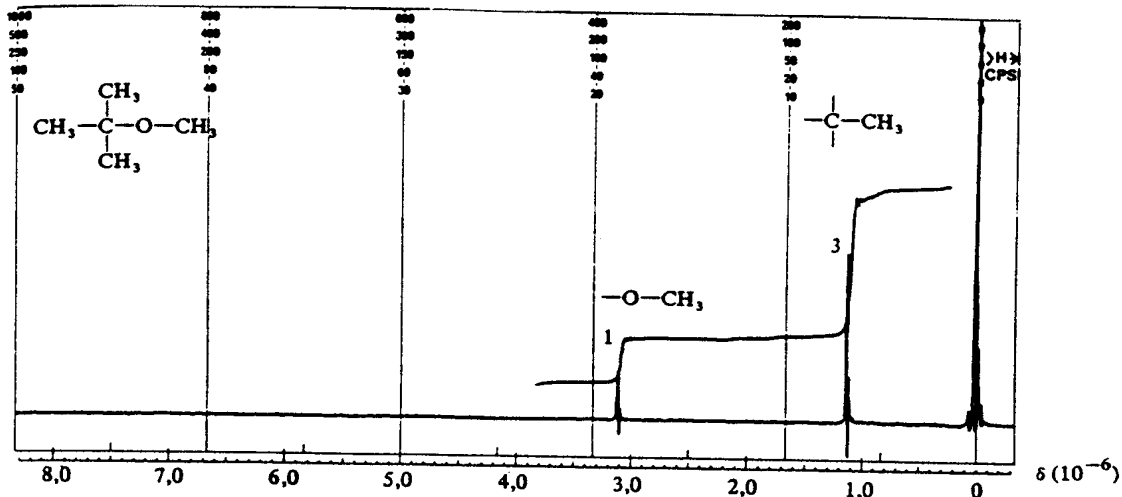


- (a) . les 2 molécules obtenues après remplacement de l'un, puis l'autre H par Z sont identiques => les 2 H sont équivalents
- (b) les 2 molécules obtenues après remplacement de l'un, puis l'autre H par Z sont diastéréoisomères => les 2 H ne sont pas équivalents. Cette différence sera observable.
- (c) les 2 molécules obtenues après remplacement de l'un, puis l'autre H par Z sont diastéréoisomères => les 2 H ne sont pas équivalents. Toutefois, dans le cas de diastéréoisomères de type RS, RR ( etc... ), la différence ne se perçoit qu'à l'aide d'appareil très précis... et est hors programme ( trouvé sur un problème de l'X une fois ) . On retiendra que les H de tous les groupes  $\text{CH}_2$  sont considérés comme équivalents.

Des protons équivalents donnent un seul signal ou un groupe unique de signaux (voir plus loin).

Exemples : Spectre RMN du 2,2diméthyl propan-1-ol





On remarquera sur ces spectres une série de paliers numérotés. En effet l'aire d'une raie est proportionnelle au nombre de protons résonant à cette fréquence. La lecture directe de ces surfaces étant problématique compte tenu de la finesse des raies, un intégrateur est associé à l'appareil de RMN, qui fournit sous forme de paliers le nombre relatif de protons concernés par la raie (la hauteur du palier étant proportionnelle à ce nombre de protons).

**Exercice 3 :** Attribuer à chaque raie les H concernés grâce aux paliers d'intégration. Justifier des valeurs très différentes des déplacements chimiques des groupements CH<sub>3</sub> dans les deux spectres précédents.

2.B FACTEURS AFFECTANT LE DÉPLACEMENT CHIMIQUE

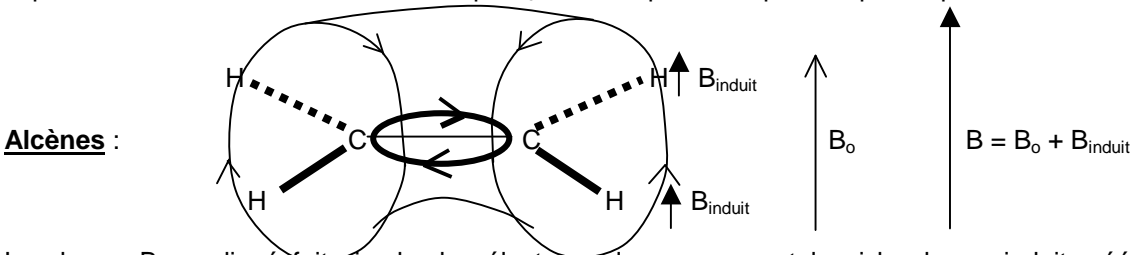
•Effets intramoléculaires.

**Des éléments électronégatifs déblindent les H portés par les mêmes C** par diminution du nuage électronique créant le champs induit.

CH – O : valeur typique : [3;4] ppm

**Les liaisons doubles déblindent fortement les H portés par les C doublement liés** :valeur typique [5;6] ppm

Les liaisons multiples entre atomes sont riches en électrons mais elles créent donc des champs magnétiques qui ont la particularité de s'ajouter au champs B<sub>0</sub> dans l'espace des protons portés par les C doublement liés :



Le champ B<sub>0</sub> appliqué fait circuler les électrons dans un sens tel que le champ induit créé par cette circulation s'oppose au champ appliqué B<sub>0</sub> au centre de la molécule mais qui par contre s'ajoute au champ appliqué aux extrémités de la molécule où se trouvent les protons.

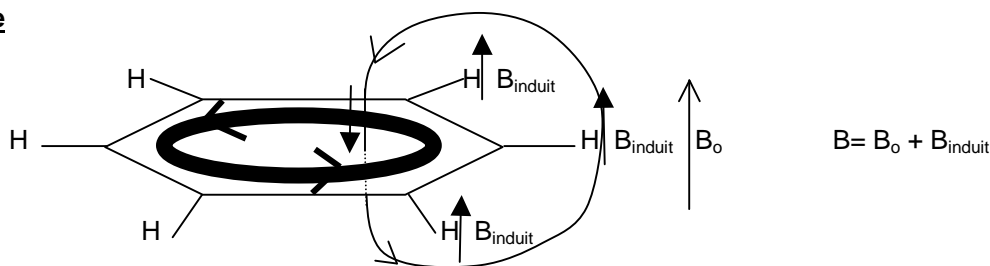
Ainsi les 4 protons de l'éthylène donnent une raie à δ = 5.64 ppm alors que les protons de l'éthane sortent à 0.86 ppm

**Carbonyles**

Le phénomène est identique, mais l'effet d'anisotropie se combine avec l'effet de l'électronégativité de l'oxygène. Electronégativité ⇒ moins d'e<sup>-</sup> sur les H ⇒ champ induit opp. + faible ⇒ déblindage encore plus fort.

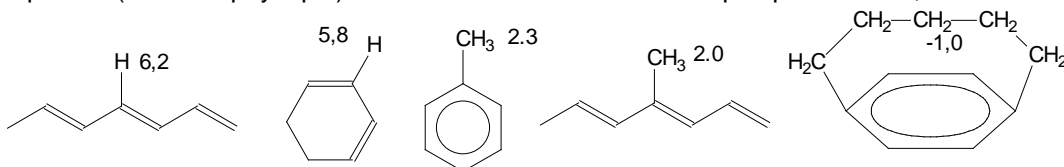
Ainsi :

	CH <sub>3</sub> H	CH <sub>3</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> -CHO	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -OH	CH <sub>3</sub> -CHO
δ <sub>H</sub> (ppm)	0.23	1.71	5.25	2.20	2.09	3,4	9.80

**Cycle benzénique**

Un puissant champ induit est créé, s'opposant au champ appliqué à l'intérieur du cycle, mais s'ajoutant au champ appliqué à l'extérieur du cycle. Ainsi, **la valeur typique pour l'H d'un benzène vaut 7 ppm.**

On retiendra que les effets blindant ou déblindant sont ADDITIFS et d'autant plus forts que la source de blindage ou déblindage est proche (distance physique) de l'H étudié. Voici ci-dessous quelques valeurs, à méditer...

**•Effets intermoléculaires****\*Solvants :**

En RMN du proton on utilise des solvants ne possédant pas d'hydrogène et si possible non polaires. (un solvant polaire a un effet sur le déplacement des H des groupements polaires de  $\pm 1.0$  ppm ce qui est parfois utile si des groupements sortent à des valeurs trop proches)

**\*Liaisons H :**

Un atome d'H impliqué dans une liaison H partage ses électrons avec deux éléments électronégatifs. Il est donc déblindé. MAIS l'implication d'une telle liaison est imprévisible et dépendante de la concentration. Le déplacement de tels protons (OH, NH, NH<sub>2</sub>) est donc très variable :

$0.5 < \delta_H < 4.5$  pour les alcools

$1.0 < \delta_H < 5.0$  pour les amines sans plus de prévision possible

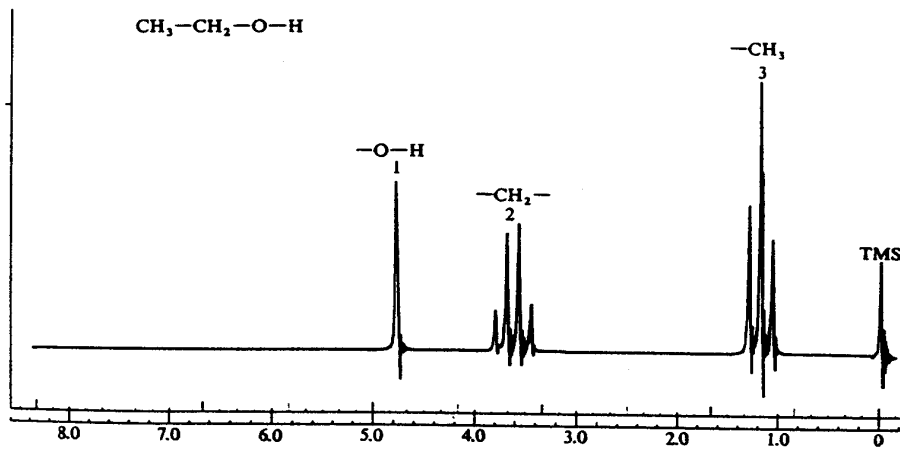
**2.C TABLE DES DÉPLACEMENTS CHIMIQUES**

Expérimentalement et par recoupement divers et variés on peut dresser une carte des déplacements chimiques. Cette carte sera toujours à portée pour l'interprétation des spectres fournis, et ne doit absolument pas être apprise sauf les ordres de grandeurs pour les groupes suivants :

H d'un acide carboxylique	13 à 14 ppm hors échelle en général (offset)
H d'un aldéhyde	9 à 11 ppm
H du benzène	7 à 8 ppm
H d'un alcène	4 à 5 ppm
CH-O	3 à 4 ppm
CH ordinaire	autour de 1 ppm

**3.Couplage spin/spin**

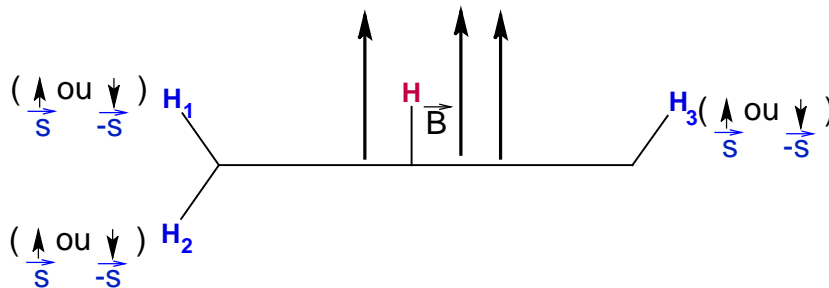
Observons le spectre de l'éthanol :



Si nous constatons une seule raie pour l'H de la fonction alcool comme prévu, les H des groupements  $\text{CH}_2$  et  $\text{CH}_3$  apparaissent sous forme d'un paquet de 4 et 3 raies respectivement, l'intégration se lit par « paquet » de raies (on parle de **massif**) et justifie sans ambiguïté l'attribution des raies

Vocabulaire : On appellera **H voisins** des hydrogènes **séparés par 2, 3, (ou exceptionnellement 4) liaisons**.

Justification : Le spin du H voisin du noyau étudié affecte faiblement son environnement magnétique



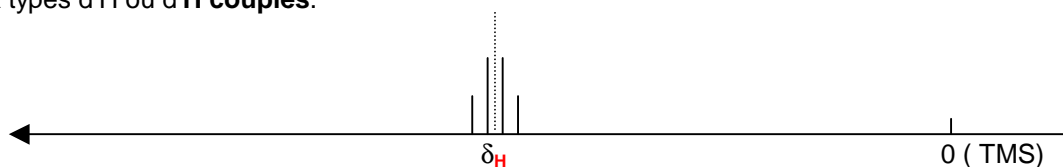
A un instant donné, différentes possibilités sont alors envisageables :

Etat de $\text{H}_1$	+s	+s	+s	-s	-s	-s	+s	-s
Etat de $\text{H}_2$	+s	+s	-s	+s	+s	-s	-s	-s
Etat de $\text{H}_3$	+s	-s	+s	+s	-s	+s	-s	-s
Champs total subi par H	$B+3s$	$B+s$			$B-s$			$B-3s$
Probabilité de réalisation	1/8	3/8			3/8			1/8

Donc l'hydrogène rouge étudié ici subit alternativement 4 champs différents et peut donc résonner à 4 fréquences différentes, soit 4 déplacement chimiques différents pour un même H, autour de la valeur du déplacement chimique théorique du singulet.

Ainsi le signal détecté n'est plus un **singulet** (raie unique) mais un **multiplet** (raie se démultipliant) dont la complexité dépend du nombre et de l'environnement des H voisins.

La perturbation est réciproque (H exerce lui aussi sur ses voisins un champs + ou - s). On parle de **couplage** entre deux types d'H ou d'**H couplés**.



On appelle **constante de couplage** la distance **exprimée en Hertz** entre deux raies d'un multiplet. Cette constante de couplage est caractéristique de l'environnement des H en couplage. On note cette constante de couplage  $J^2$ ,  $J^3$  ou  $J^4$  selon le nombre de **liaisons** séparant ces voisins couplés. Les couplage de constante faible ( $<3\text{Hz}$ ) ne sont pas forcément lisibles sur le spectre, selon la précision de l'appareil.

**Valeurs typiques :**  $J^2 \approx 2$  Hz     $J^3 \approx 7-8$  Hz     $J^4 \approx 1-3$  Hz  
 Mais certaines valeurs extraordinaires (au sens propre du terme) gagnent à être connues.  
 CH – CHO (aldéhyde)  $J^3 \approx 2$  Hz    mais    C=CH – CHO (aldéhyde conjugué)  $J^3 \approx 7$  Hz  
 C=CH – CH=C     $J^3 \approx 11$  Hz    HC=CH (cis) :  $J^3 \approx 10$  Hz    mais    HC=CH (trans) :  $J^3 \approx 15$  Hz

**Exercice 4 :** Les constantes de couplage sont exprimées en Hz parce que ce sont des valeurs indépendantes, en Hz, de la fréquence de l'appareil. Pour un spectre tracé à une fréquence de travail de 90 MHz, traduire en ppm, la constante de couplage la plus courante entre deux H couplant en  $J^3 = 8$  Hz. Refaire ce calcul dans le cas d'un appareil travaillant sous 500 MHz. Conclure sur l'intérêt des appareils haute fréquence.

**REGLE :** Lorsqu'un proton est voisin de n protons **de même valeur de J, ou sensiblement identiques**, sur des carbones adjacents, sa figure de résonance est éclatée en n+1 raies dont les intensités suivent la règle du triangle de Pascal

**(n+1 est la multiplicité) :**

1	singulet
1 1	doublet
1.2.1	triplet
1.3.3.1	quadruplet
1.4.6.4.1	quintuplet

DONC    Lorsque un atome est couplé à un autre atome  $\Rightarrow$  doublet  
           deux autres atomes  $\Rightarrow$  triplet  
           trois autres atomes  $\Rightarrow$  quadruplet  
           etc...

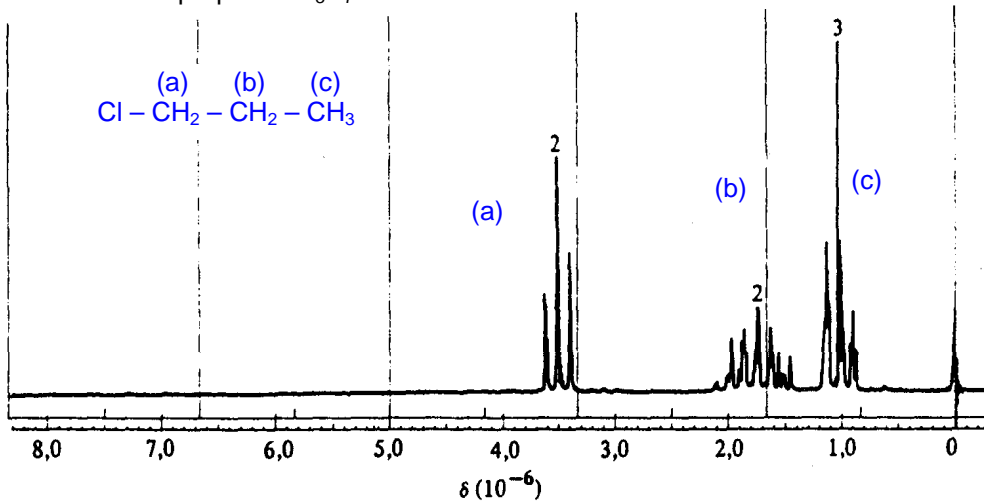
L'observation du spectre de l'éthanol permet de constater que les deux H CH<sub>2</sub> sont couplés avec les trois H CH<sub>3</sub> et réciproquement ; et que **CHACUN DES H D'UN GROUPE D'ÉQUIVALENCE NE COUPLE PAS AVEC SES ÉQUIVALENTS**. Cette observation peut être généralisée et établie en règle.

D'autre part **L'H DU GROUPEMENT ALCOOL SORT EN SINGULET . IL N'EST DONC PAS COUPLÉ ET NE COUPLE PAS** : Ceci est un **effet de la liaison H** qui se traduit par un échange très rapide du proton entre deux molécules. Ainsi, le couplage avec les H du CH<sub>2</sub> ne peut se manifester car le proton de OH ne reste pas suffisamment longtemps dans l'environnement de la molécule pour ressentir les effets du couplage.

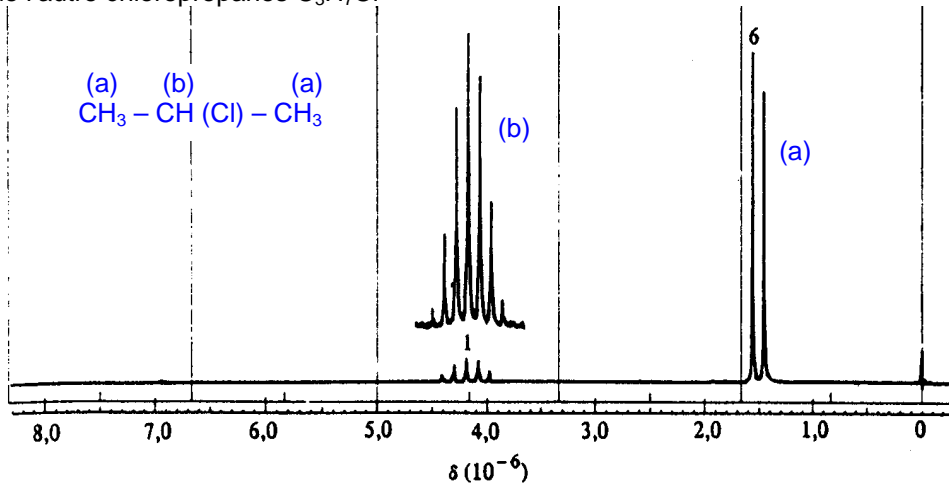
Enfin on constate que **LES COUPLAGES DANS UNE MOLÉCULE NE SE TRANSMETTENT PAS AU-DELÀ DE 4 LIAISONS** sauf exceptions liées à des conjugaisons ou cycles.

**Exercice 5** : attribuer en justifiant les 2 spectres aux chloropropanes.

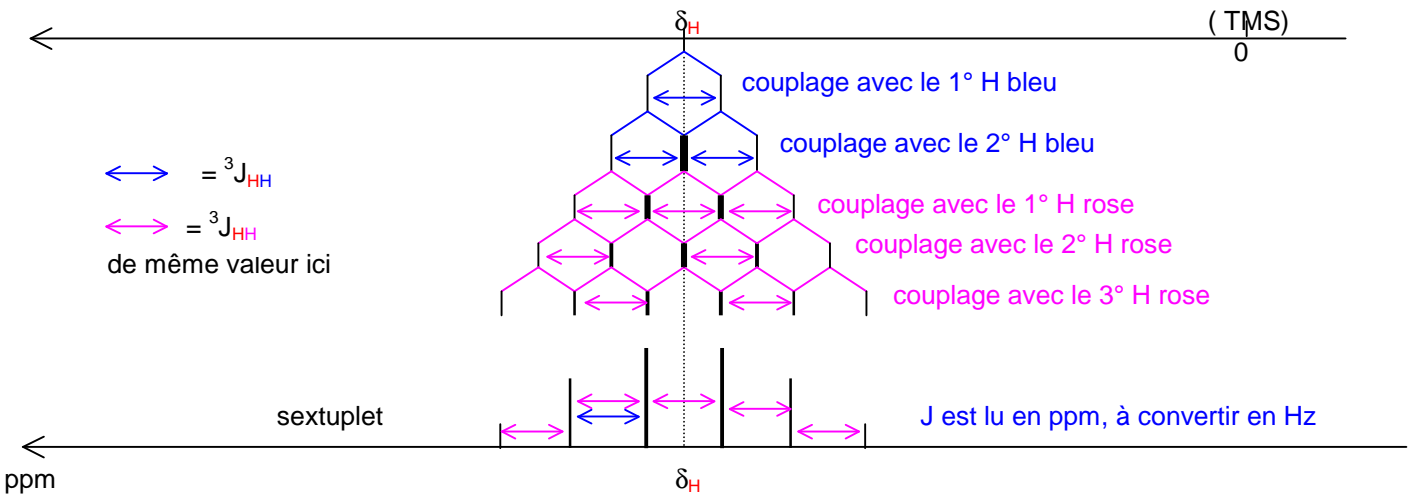
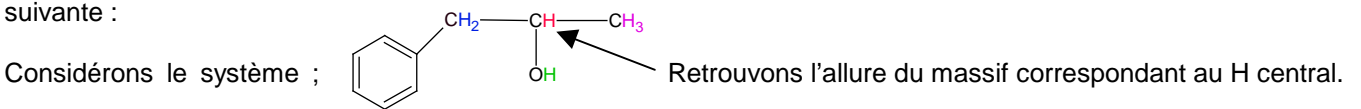
Spectre de l'un des chloropropanes C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl



Spectre de l'autre chloropropanes C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>Cl



**Une méthode schématique** pour retrouver l'allure (triangle de Pascal et nombre de pics) d'un spectre RMN est la suivante :



Cette méthode schématique est particulièrement intéressante lorsque la règle du triangle de Pascal n'est pas applicable, c'est-à-dire lorsque des protons couplent avec des constantes de couplage différentes.



**Méthode** : Classer les protons par groupes d'équivalence et chercher leur déplacement chimique (ordre de grandeur)

Pour chaque groupe, analyser les protons voisins et les classer par constantes de couplage **décroissantes**. Ce classement est seulement une technique pratique et n'a aucune connotation de priorité d'une influence par rapport à une autre...

Dessiner l'arbre de couplage, avec une série d'éclatement des raies par hydrogène voisin, en partant du voisin à plus grande constante de couplage, jusqu'aux voisins de plus faible constante de couplage.

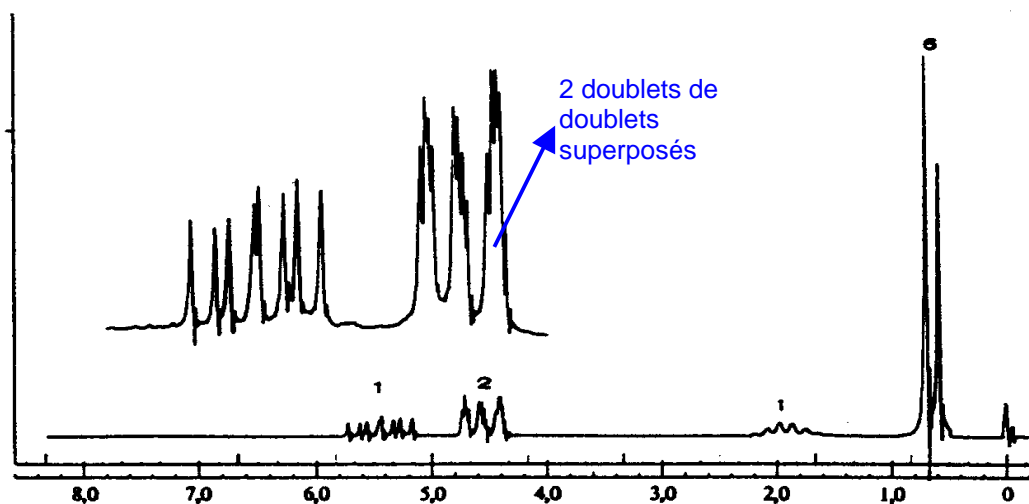
En déduire l'allure du spectre prévisible.

### Couplage autour de doubles liaisons:

Appliquer cette méthode (arbre) au 3,3 diméthyl but 1-ène.

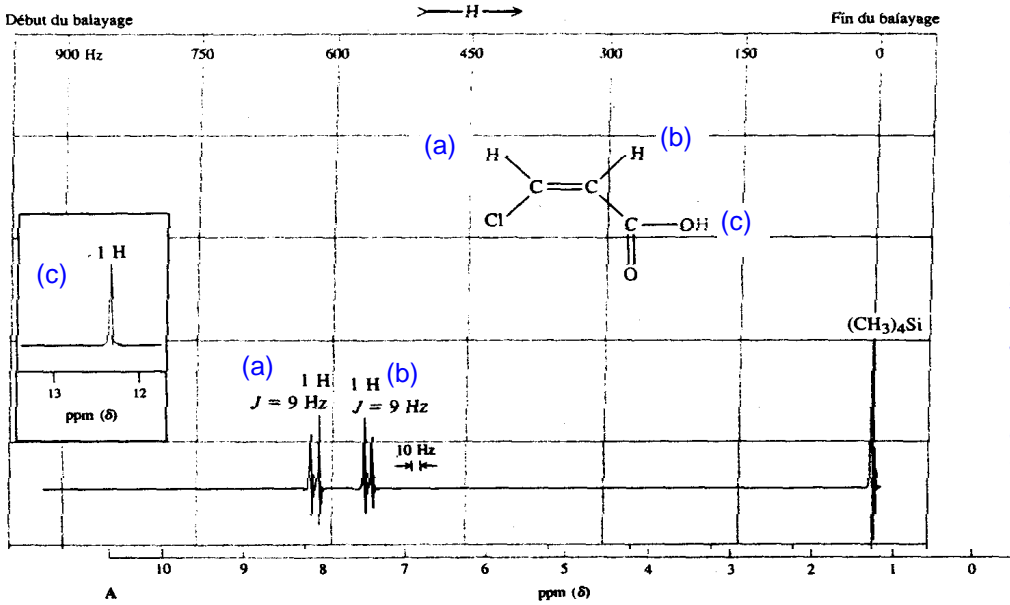
Comparer avec le spectre de la page suivante et commenter.

On donne le spectre du 3-méthyl but-1ène : Interpréter ce spectre en justifiant particulièrement l'allure du massif entre 5 et 6 ppm, de même que celle des massifs à 2 et 0,7 ppm. Tenter une justification de la complexité du groupe entre 4 et 5 ppm. On utilisera les valeurs de constantes de couplage données p13. Eventuellement on rajoutera que  $J^4 = 3\text{Hz}$  pour  $\text{CH}=\text{C}-\text{CH}-$

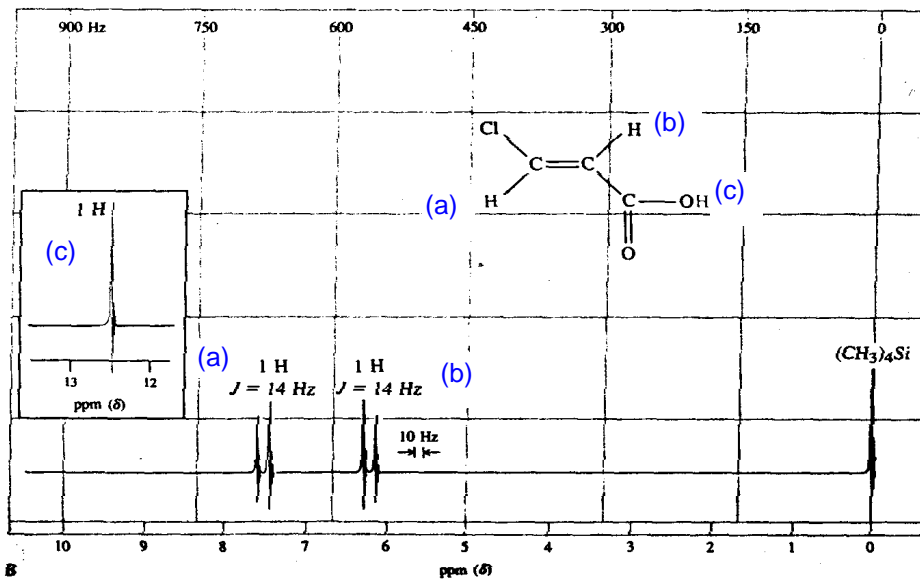


**Exercice** : Proposer une technique qui permette de simplifier l'analyse de ce spectre.

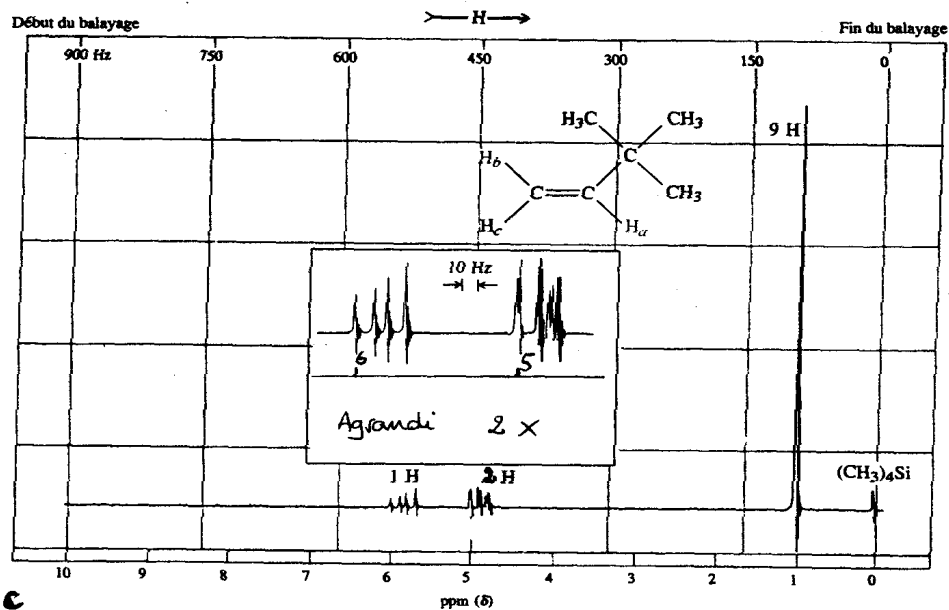
**ON RETIENDRA** que la constante de couplage entre deux H éthyléniques en trans l'un de l'autre couplent avec  $J=15\text{Hz}$  alors que deux H éthyléniques en cis l'un de l'autre couplent avec  $J=10\text{Hz}$ . **Un spectre RMN peut donc aussi renseigner sur la stéréochimie d'un alcène.**



La figure N'EST PAS un doublet de doublets, mais 2 doublets, pour 2 H ayant des déplacements proches, couplant chacun avec un seul voisin.  $J = 9$  Hz, conforme à un couplage en "cis". (a) est plus déblindé que (b) par effet de Cl > effet de C=O



La figure N'EST PAS un doublet de doublets, mais 2 doublets, pour 2 H ayant des déplacements proches, couplant chacun avec un seul voisin.  $J = 14$  Hz, conforme à un couplage en "trans".

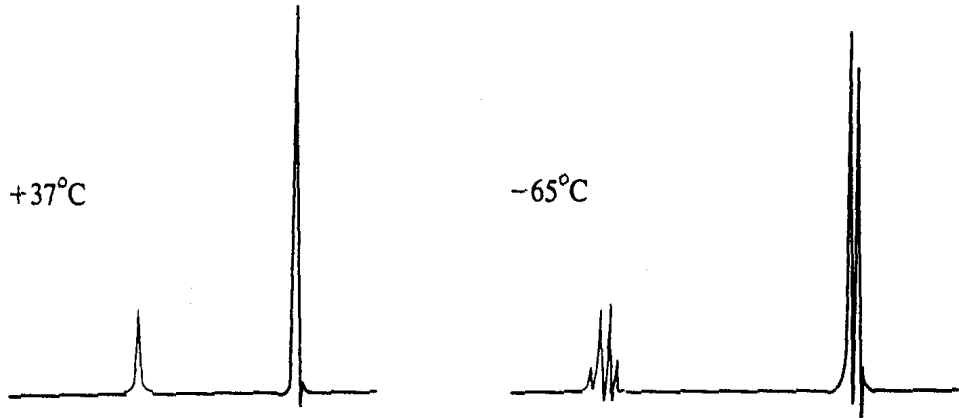


Voir correction "couplage autour de doubles liaisons p17 pour les commentaires

**ANNEXE** Etude des protons des alcools

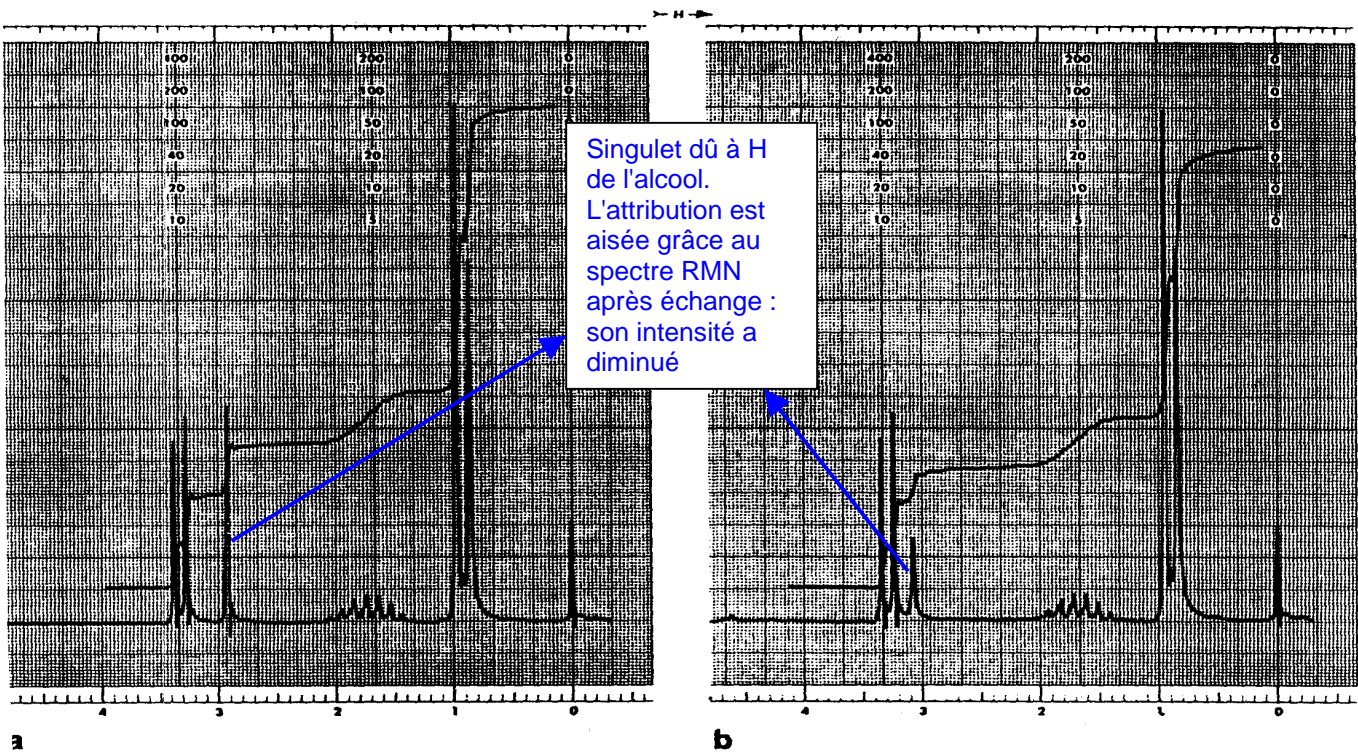
Dépendance du couplage spin-spin du méthanol en fonction de la température. Les singulets à 37°C illustrent l'effet des échanges rapides de protons dans les alcools.

Spectre RMN de  $\text{CH}_3\text{-OH}$  à deux T



à température ordinaire, on retient que les alcools ne couplent pas ( en raison des échanges de H entre les molécules à cause des liaisons hydrogènes )

A température très basse, l'NRJ n'est pas suffisante pour permettre les échanges de H entre les molécules. Le comportement de H redevient "normal" en RMN : couplage observé

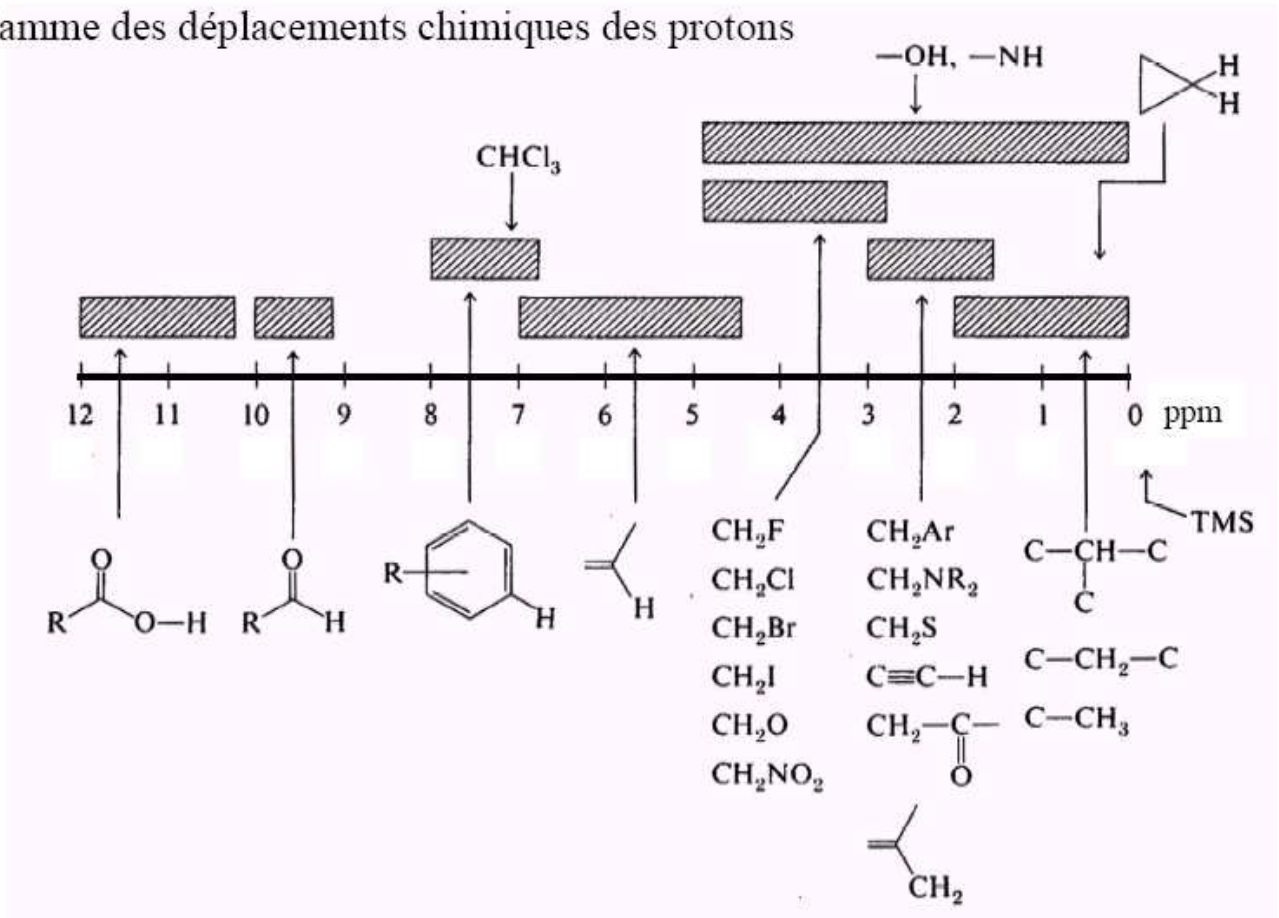


Spectre de RMN du méthyl-2 propanol-1 (solution dans  $\text{CDCl}_3$ )  
 a) avant échange,  
 b) après échange avec  $\text{D}_2\text{O}$

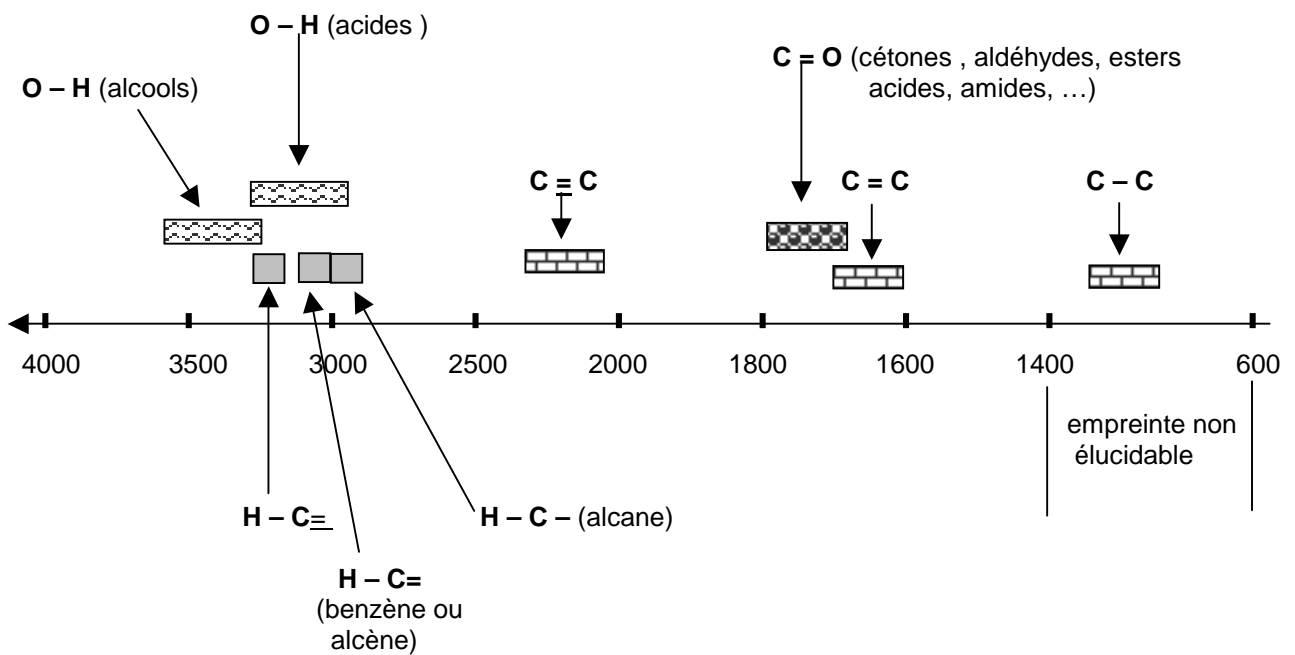
l'isotope D de l'hydrogène a un spin nucléaire pair : il n'est donc pas visible en RMN. L'intérêt de deutérer un alcool est de permettre une attribution aisée du singulet, lorsqu'il y a ambiguïté dans des molécules plus complexes.

**TABLE RMN**

Gamme des déplacements chimiques des protons



**TABLEAU DES ABSORPTIONS CARACTERISTIQUES EN IR**



**ANNEXE 1** :effets de couplage de type A-B, structures isolées.

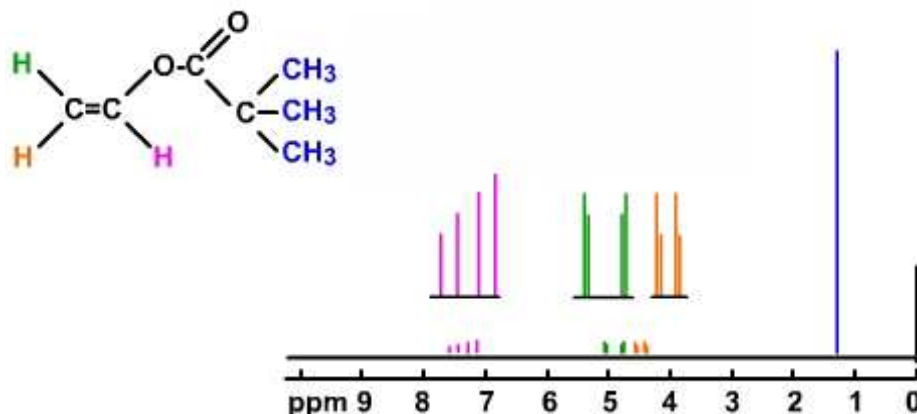
Motif de fragmentation pour H <sub>a</sub>	Structure	Motif de fragmentation pour H <sub>b</sub>
	$\begin{array}{c}   \quad   \\ -C - C- \\   \quad   \\ H_a \quad H_b \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ -C - C-H_b \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \quad H_b \\   \quad   \\ -C - C- \\   \quad   \\ H_a \quad H_b \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ H_a - C - C - H_b \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \quad H_b \\   \quad   \\ H_a - C - C - \\   \quad   \\ H_a \quad H_b \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ H_a - C - H_a \\   \\ H_a - C - C - H_b \\   \\ H_a \end{array}$	

Note : H<sub>a</sub> et H<sub>b</sub> sont supposés être exempts de tout couplage avec d'autres noyaux de leur entourage

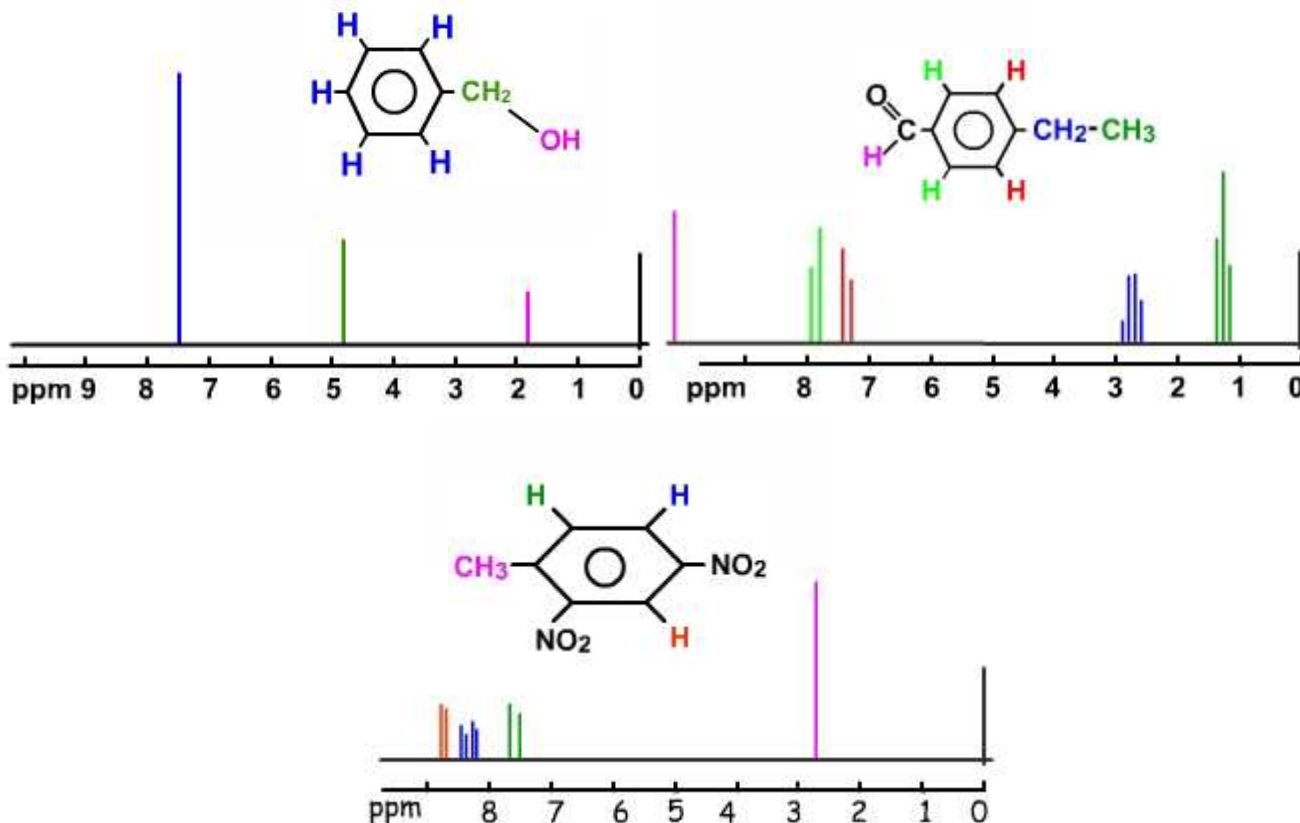
2013 2014

**EXERCICES IR / RMN****Ex 1**

Justifier l'allure du spectre suivant, en attribuant, nommant et justifiant l'allure des signaux.

**Ex 2**

Comparer l'allure du signal relatif aux H portés par les cycles benzéniques des 3 espèces suivantes et conclure.



Pour compléter cet exercice, voir ex 7.

**Ex 3**

A l'obscurité et en présence d'inhibiteurs de radicaux libres, l'addition d'acide bromhydrique sur l'acroléine (ou prop-2-éanal) conduit au composé **A** de formule brute  $C_3H_5BrO$ . Le spectre IR de **A** présente une bande intense à  $1740\text{ cm}^{-1}$ ; son spectre RMN présente les caractéristiques suivantes:

Déplacement	9,5	2,3	1,8
Intensité	0,5	1	1
Cte de couplage J	2	10	10 et 2
Multiplicité	triplet	triplet	triplet de doublets

1- Déterminer la formule semi-développée de **A** et interpréter totalement son spectre RMN (dont on aura fait un schéma rapide)

2- Donner le mécanisme de la formation de **A** et justifier la régiosélectivité observée.

**Ex 4**

[...] On utilise un composé **B** de formule  $C_6H_{10}O_2$

Le spectre de RMN du proton du composé **B** présente les signaux suivants : un triplet à 1,1 ppm ( $J = 6$  Hz), d'intensité relative 3; un quadruplet à 2,5 ppm ( $J = 6$  Hz) d'intensité relative 2, un multiplet mal résolu, d'intensité relative 4, vers 2,75 ppm, et un singulet d'intensité relative 1 à 9,6 ppm. **B** ne présente pas d'absorption infra-rouge significative au-dessus de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , et possède entre autres une bande d'absorption anormalement large et intense à  $1750\text{ cm}^{-1}$  et une bande vers  $2750\text{ cm}^{-1}$ .

Déterminer la formule développée de **B**, en indiquant le raisonnement complet, et en interprétant toutes les données spectroscopiques fournies relatives à **B** (Utiliser vos tables IR et RMN).

**Ex 5**

Un composé **A** a pour formule brute  $C_8H_{14}O_6$ . Il présente les caractéristiques spectroscopiques suivantes:

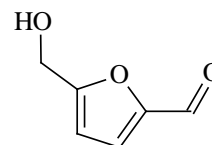
- En IR, une raie intense à  $1730\text{ cm}^{-1}$  et une bande large autour de  $3300\text{ cm}^{-1}$ .
- En RMN:

Déplacement	4,6	4,4	3,5	1,3
Intensité	1	2	1	3
Multiplicité	singulet	quadruplet	singulet	triplet

1- Tracer l'allure schématique du spectre RMN et en déduire, en justifiant, la formule développée plane de **A**.

**Ex 6** Remarque Aucune table n'était donnée dans ce problème

Soit le 5-hydroxyméthylfurfural dont la formule topologique est représentée ci-contre.



Son spectre  $RMN^1H$  réalisé dans  $CD_2Cl_2$  présente les signaux suivants :

- Un singulet à 2,8 ppm d'intégration 1H (aspect de bosse) qui disparaît si on réalise le spectre en présence d'un composé protique deutéré.
- Un singulet à 4,7 ppm d'intégration 2H.
- Un signal à 5,3 ppm de faible intégration (dont on indique qu'il est dû à  $CH_2Cl_2$ ).
- Deux doublets à 6,5 et 7,2 ppm d'intégration 1H chacun.
- Un singulet à 9,6 ppm d'intégration 1H dû au H aldéhydique.

a) Pourquoi le signal à 2,8 ppm disparaît-il en présence d'un composé protique deutéré ?

b) Quelle peut-être la raison de la présence de  $CH_2Cl_2$  ?

c) Attribuer les signaux aux différents atomes d'hydrogène présents dans la molécule.

d) Justifier le couplage des signaux à 6,5 et 7,2 ppm.

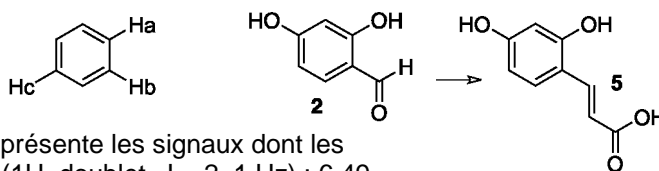
e) Les atomes d'hydrogène éthylénique (c'est-à-dire portés par les atomes de carbone engagés dans une double liaison) présentent des déplacements chimiques usuellement plus bas. Quelle peut-être l'origine des valeurs élevées observées ici ?

**Ex 7** Données de spectroscopie RMN du proton ( $RMN^1H$ ), déplacement chimique en ppm :

R-CO<sub>2</sub>H et PhOH : 12,0-8,0 ; R-CHO : 11,0-9,0 ; CH aromatique : 8,0-6,0 ; R<sub>2</sub>C=CHR : 7,0-5,0 ; CH<sub>3</sub>-C=O : 2,5-2,0 ; CH<sub>3</sub>-C=C- : 2,0-1,5 ; CH<sub>3</sub>-C : 1,0-0,5.

Constantes de couplage entre protons aromatiques :

$J_{ab}$  : de 6 à 9 Hz  $J_{bc}$  : de 1 à 3 Hz  $J_{ac}$  : de 0 à 1 Hz



1. [...]Le spectre  $RMN^1H$  ( $CDCl_3$ , 250 MHz) du composé 2 présente les signaux dont les déplacements chimiques (en ppm) sont les suivants : 6,41 (1H, doublet,  $J = 2, 1$  Hz) ; 6,49 (1H, doublet de doublet,  $J = 8, 5$  et  $2, 1$  Hz) ; 7,35 (1H, doublet,  $J = 8, 5$  Hz) ; 9,57 (1H, singulet large) ; 9,66 (1H, singulet) ; 11,42 (1H, singulet large). Attribuer les différents signaux RMN observés. Peut-on expliquer le déblindage important du pic à 11,42 ppm ?

[...]La réduction du composé 5 est réalisée sous 1 bar de dihydrogène en présence d'une quantité catalytique de palladium sur charbon pour conduire au dérivé 6. (Donnée : dans ces conditions,  $H_2$  s'additionne sur la double liaison de la fonction alcène)

Le spectre  $RMN^1H$  ( $(CD_3)_2SO$ , 300 MHz) présente les signaux dont les déplacements chimiques (en ppm) sont les suivants : 2,37 (2H, triplet,  $J = 7, 8$  Hz) ; 2,60 (2H, triplet,  $J = 7, 8$  Hz) ; 6,09 (1H, doublet de doublet,  $J = 8, 4$  et  $2, 4$  Hz) ; 6,24 (1H, doublet,  $J = 2, 4$  Hz) ; 6,78 (1H, doublet,  $J = 8, 4$  Hz) ; 8,96 (1H, singulet large) ; 9,14 (1H, singulet large) ; 11,98 (1H, singulet large).

2. Expliciter la structure du composé 6. Attribuer les différents signaux RMN observés en justifiant leur multiplicité.



## Ex 8

On dissout 7,0 mmol du composé **10** dans du THF fraîchement distillé. Le montage est placé sous atmosphère inerte d'argon et refroidi à  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . On ajoute alors 15,4 mmol de  $\text{LiBH}_4$ . Après hydrolyse et purifications, on obtient le produit **11**.

**Donnée :** Dans le cours on apprend que  $\text{NaBH}_4$  est un réactif capable de réduire les groupes carbonyle des aldéhydes et cétones (inerte / esters), soit le groupe  $\text{C}=\text{O}$ , en  $\text{CH}-\text{OH}$  (après hydrolyse).

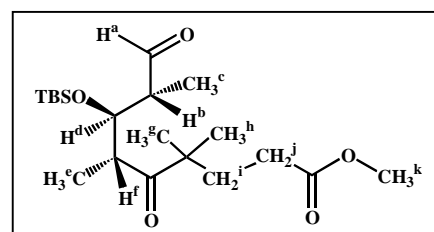
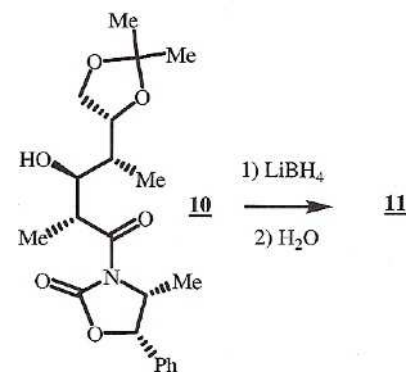
Pour caractériser ce produit, on réalise son spectre IR et on compare à celui du réactif **10**. Les bandes observées sont :

- Réactif **10** : 3470 ; 3060 ; 2900 ; 1780 ; 1695 en  $\text{cm}^{-1}$
- Produit **11** : 3405 ; 2900 en  $\text{cm}^{-1}$

Attribuer les signaux du spectre IR de **10**. En déduire une structure pour **11**.

On pourra utiliser les données suivantes :

Spectroscopie Infra-Rouge		
Liaison	Fonction	Nombre d'onde en $\text{cm}^{-1}$
C-H	Alcane	2810 – 3000
C-H	Aromatique	3030 – 3080
C-H	Alcène	3000 – 3100
O-H	Alcool	3300 – 3600
C=O	Aldéhyde et cétone	1650 – 1730
C=O	Ester	1700 – 1790
C=O	Amides	1650 – 1700
C=C	Aromatique	1450 – 1600
C=C	Alcène	1625 – 1680



Aldéhyde 12

## Ex 9

Une petite quantité d'aldéhyde **12** ci-dessus est isolée afin de l'identifier.

\* Le spectre infra rouge du produit pur présente les bandes caractéristiques suivantes :  $1740\text{ cm}^{-1}$ ,  $1720\text{ cm}^{-1}$ ,  $1715\text{ cm}^{-1}$ .

\* Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz) enregistré dans  $\text{CDCl}_3$  présente les signaux figurants dans le tableau suivant (certains signaux ne sont pas donnés) :

$\delta$ (ppm)	Multiplicité	Couplage (Hz)	Intégration
1,13	d	7,10	3
1,14	s		3
1,16	d	7,10	3
1,21	s		3
1,95-1,77	m		4
2,22-2,21	m		2
3,67	s		3
4,16-4,10	m		1
9,72	d	2,09	1

- I-1 Expliquer qualitativement pourquoi on observe des bandes et non pas des raies dans un spectre infra rouge. En attribuant les différentes bandes caractéristiques, montrer que le spectre infra rouge est en accord avec la formule de **12**.
- I-2 En utilisant les notations de la figure pour chaque atome d'hydrogène, proposer une attribution pour chacun des protons de l'aldéhyde **12** aux signaux correspondants (présenter vos résultats sous forme de tableau). Justifier la multiplicité des signaux.