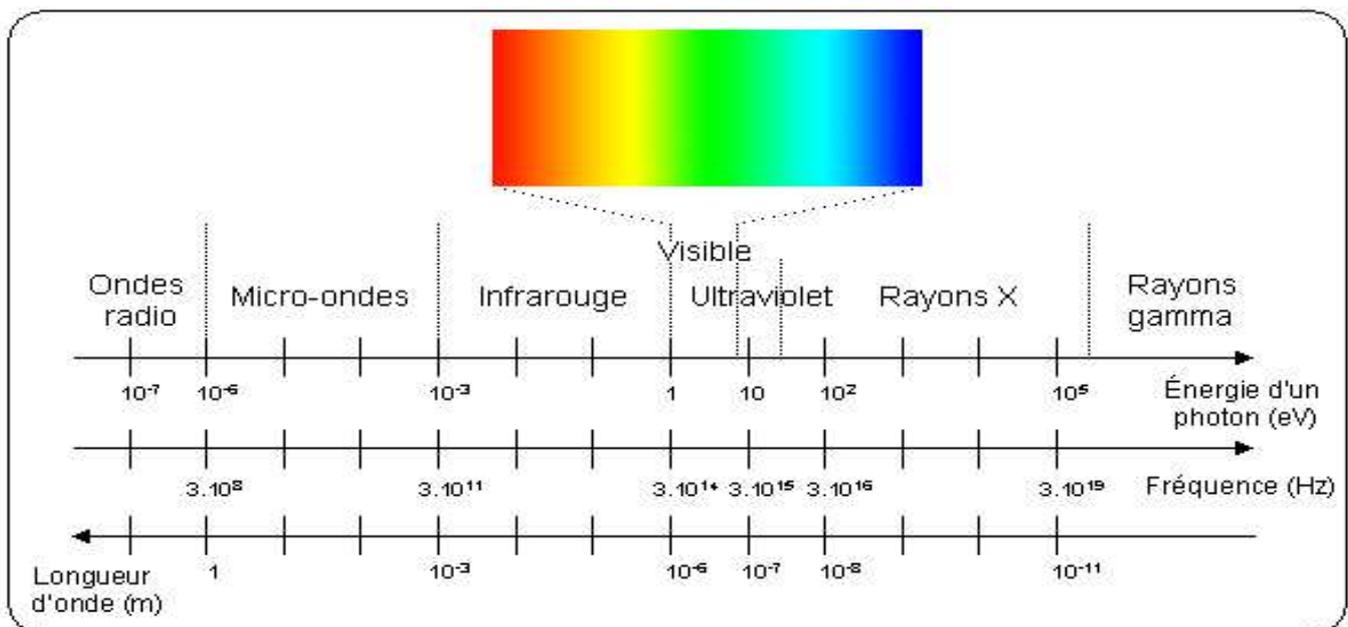


### Objectifs :

- Exploiter un spectre infrarouge pour déterminer des groupes caractéristiques
- Relier un spectre de RMN à une molécule organique donnée

### Introduction :

Quelle que soit la méthode spectroscopique, de l'énergie est apportée à la molécule par une onde électromagnétique. Selon la quantité d'énergie absorbée par la molécule, des vibrations de liaisons (IR), des excitations électroniques (UV), ou des modifications internes du noyau (RMN) sont provoquées. L'énergie d'une molécule est quantifiée donc toutes les longueurs d'onde ne sont pas absorbées ; il en résulte différents domaines d'étude spectrale selon le domaine de fréquence concerné.



Avec  $E = hv = hc/\lambda$  où  $c = 3,00.10^8 \text{ m.s}^{-1}$ ;  $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$ ;  $1 \text{ eV} = 1,60.10^{-19} \text{ J}$

## A. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

### 1. Principe

Les molécules peuvent être assimilées à un ensemble de masses (les atomes) reliées par des ressorts de raideur variable (les liaisons).

En apportant de l'énergie, le système liaison - atomes peut vibrer. A chaque type de liaison correspond une fréquence de vibration qui lui est propre. Chaque groupe d'atomes peut ainsi entrer en vibration, dites d'élongation ou de valence (le ressort est comprimé/étiré), mais peut subir aussi des déformations (modifications des angles de liaisons). Ces nombreuses possibilités font que les spectres IR possèdent de **nombreuses bandes d'absorption**, d'autant plus marquées que la liaison est polarisée, dont une « empreinte » correspondant aux liaisons C-C, C-H que l'on retrouve dans les spectres de la plupart des molécules étudiées et qui est donc difficilement exploitable.

**La spectroscopie IR permet de déterminer les groupes fonctionnels d'une molécule.**

## 2. Exploiter un spectre IR pour déterminer les groupes fonctionnels d'une molécule.

### 2.1 Tables de données IR (voir cours)

Un exemple de table est donné ci-dessous.

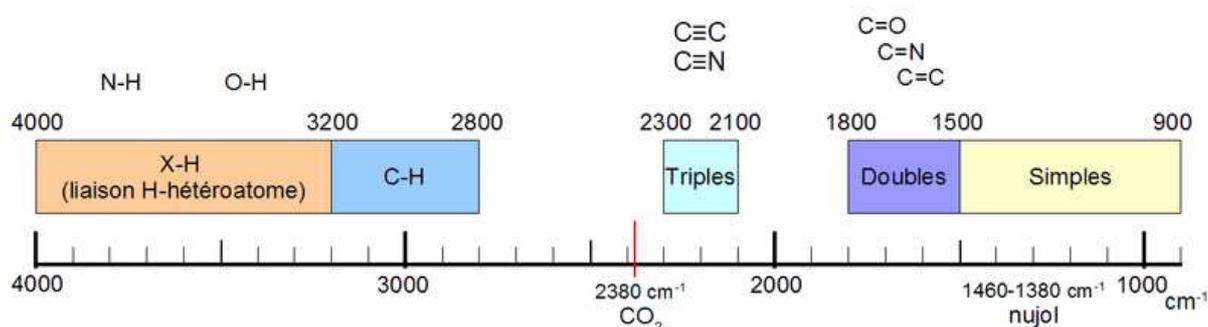
Les tables ne donnent pas la valeur de la longueur d'onde absorbée  $\lambda$  mais celle du nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$ , notée  $\nu^*$  ou  $\nu$  avec  $\nu = 1/\lambda$ .

Groupes caractéristiques	Formule	Fonction	Bandes caractéristiques ( $\text{cm}^{-1}$ )
hydroxyle	—OH	alcool	O—H alcool libre : 3 580 – 3 670 O—H alcool lié : 3 200 – 3 400
carbonyle (fin de chaîne)		aldéhyde	C=O : 1 650 – 1 730 C <sub>ald</sub> —H : 2 750 – 2 900 (deux bandes)
carbonyle (milieu de chaîne)		cétone	C=O : 1 650 – 1 730
carboxyle (fin de chaîne)		acide carboxylique	O—H : 3 200 – 3 400 C=O : 1 680 – 1 710
carboxyle (milieu de chaîne)		ester	C=O : 1 700 – 1 740
amino	ou —NH <sub>2</sub> —NH—	amine	N—H : 3 100 – 3 500 (souvent deux bandes) et 1 560 – 1 640 (large)
amide	 ou 	amide	N—H : 3 100 – 3 500 et 1 560 – 1 640 C=O : 1 640 – 1 690

**Fig. 9** Plages de nombres d'onde délimitant les bandes d'absorption IR des principaux groupes caractéristiques et fonction chimique associée.

### 2.2 Lien entre nombre d'onde et énergie

Les liaisons C-C et C=C peuvent s'étirer (ou se comprimer). En vous aidant de la table simplifiée ci-dessous, déterminer laquelle de ces deux liaisons nécessite le plus d'énergie pour vibrer. Conclure.

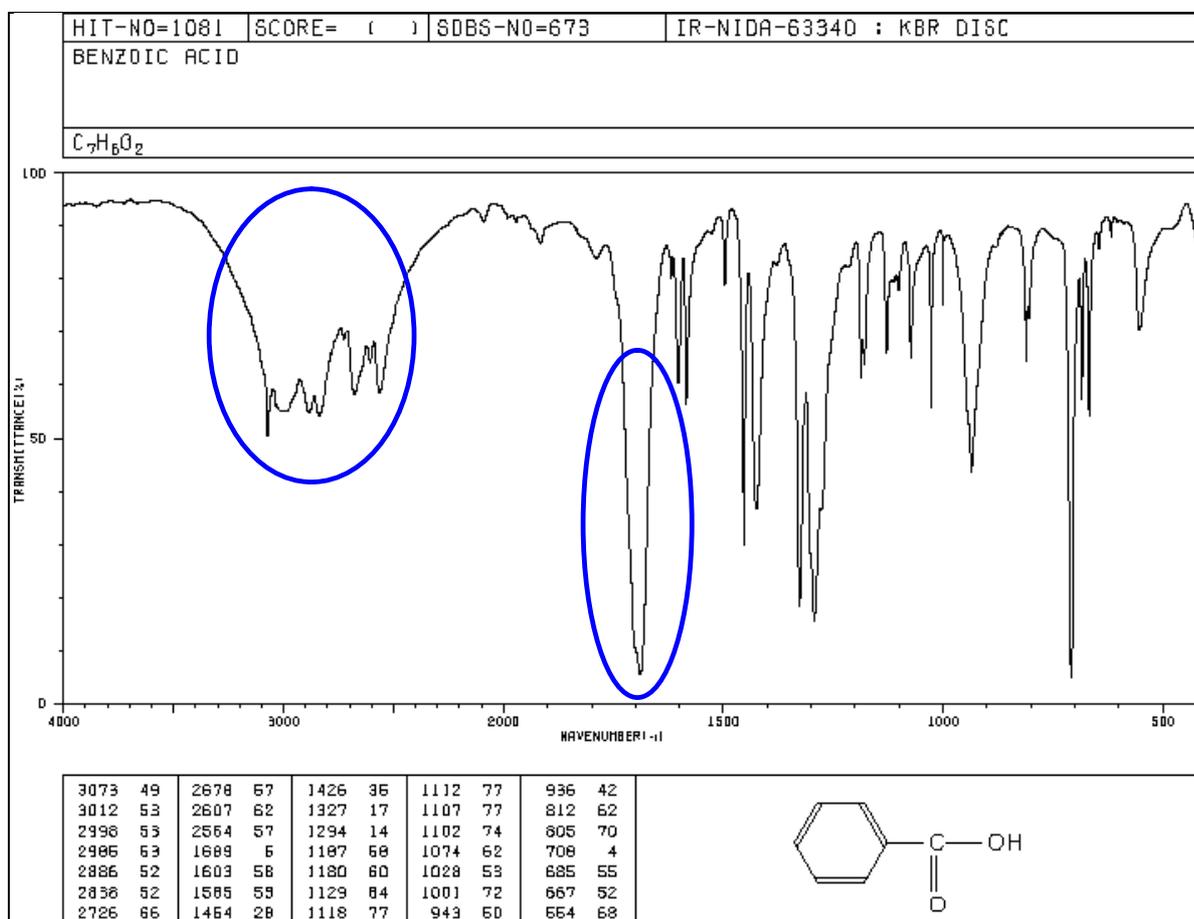


### ➤ Exemple 1 (étude guidée)

Observer les spectres ci-dessous.

Quelles sont les grandeurs portées chaque axe ? Qu'indique le tableau de données ?

Retrouver des points communs et les différences dans les spectres ci-dessous, en particulier déterminer la zone correspondant à « l'empreinte » de la molécule.



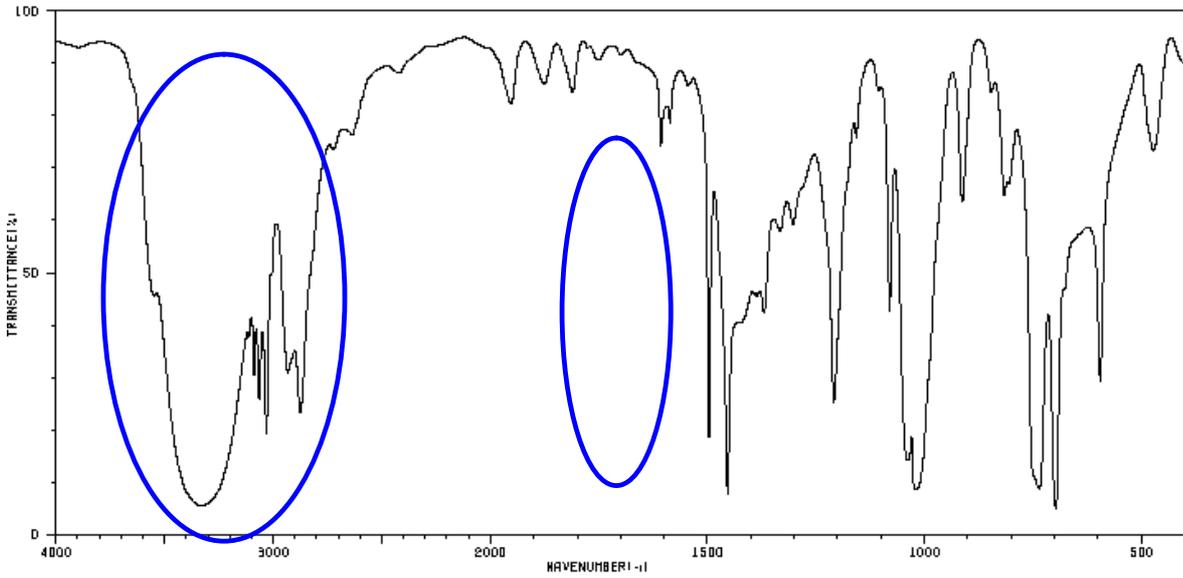
Remarque : vibrations de valence de la liaison –OH des alcools ou des acides

La liaison OH étant polarisée, il en résulte des liaisons hydrogène intermoléculaires et certaines fois intramoléculaires. En phase gazeuse et/ou dans des solutions très diluées, les liaisons hydrogène sont inexistantes et le spectre IR montre une bande d'absorption moyenne et étroite.

Dans des conditions plus usuelles, c'est-à-dire en solution, ou avec un solide, les liaisons hydrogène modifient les conditions vibratoires de la molécule et la vibration de valence se traduit par un pic intense et large.

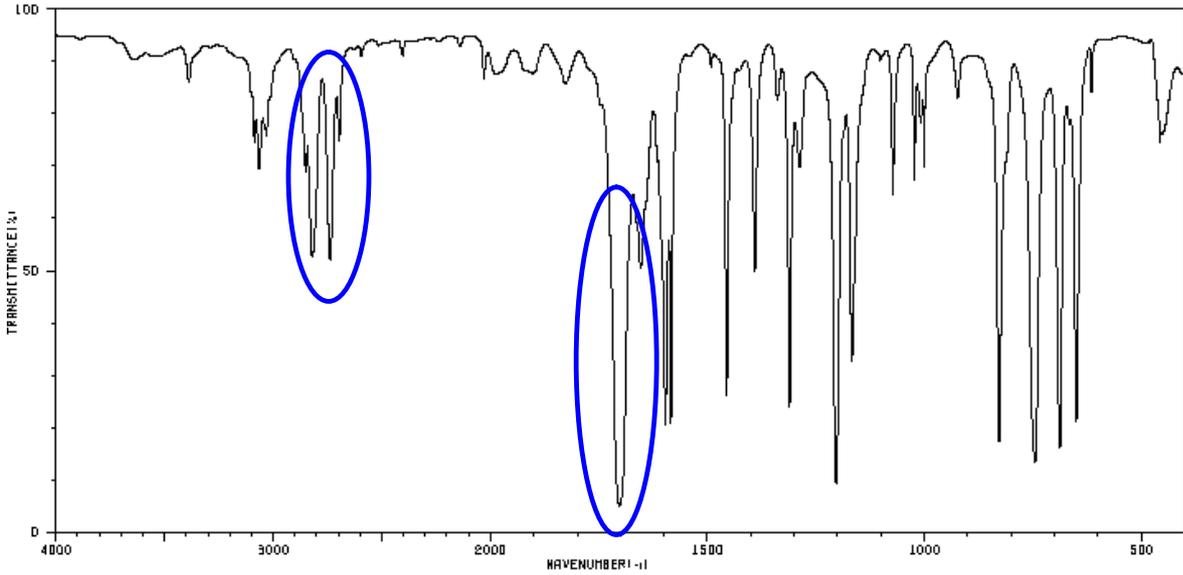
1. Pourquoi la liaison OH est-elle polarisée ?
2. Rappeler ce qu'est une liaison hydrogène. Pourquoi sont-elles inexistantes en solution diluée ?

HIT-NO=1125	SCORE= ( )	SDBS-NO=685	IR-NIDA-05226 : LIQUID FILM
BENZYL ALCOHOL			
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O			



3325	5	1962	79	1497	18	1080	41	806	54	
3088	29	1876	84	1454	7	1039	19	736	8	
3065	24	1811	81	1370	41	1018	8	696	4	
3031	18	1607	72	1332	55	913	60	696	27	
2932	29	1593	79	1303	57	846	81	473	70	
2875	22	1587	77	1209	23	817	62			
2419	84	1644	81	1167	72	812	64			

HIT-NO=1117	SCORE= ( )	SDBS-NO=672	IR-NIDA-05223 : LIQUID FILM
BENZALDEHYDE			
C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O			



3086	72	1981	84	1697	20	1204	8	828	16	
3065	66	1916	84	1584	20	1168	31	746	13	
3031	72	1909	84	1456	25	1073	62	668	15	
2860	66	1901	84	1391	47	1023	64	667	74	
2820	50	1828	81	1339	79	1008	74	650	20	
2738	50	1703	4	1311	23	1001	66	615	61	
2696	72	1664	49	1288	68	924	79	467	72	

### 3. Méthode d'étude d'un spectre IR (voir cours)

1. Rechercher la présence d'un groupe carbonyle C=O : présence d'une bande intense vers 1700 - 1800  $\text{cm}^{-1}$ . Si oui, continuer ci-dessous, sinon, passer au 2.

1.1. Essayer de trouver d'autres bandes caractéristiques des fonctions comprenant un C=O :

- doublet  $\nu_{\text{C-H}}$  des aldéhydes entre 2650 et 2800  $\text{cm}^{-1}$ .
- bande large et forte  $\nu_{\text{O-H}}$  des acides entre 2500 et 3300  $\text{cm}^{-1}$
- bande très forte  $\nu_{\text{C-O}}$  des esters à 1200  $\text{cm}^{-1}$
- - bande attenante au  $\nu_{\text{C=O}}$  de la fonction amide primaire et secondaire :  $\delta_{\text{N-H}}$  vers 1650  $\text{cm}^{-1}$  et bande(s)  $\nu_{\text{N-H}}$  vers 3300  $\text{cm}^{-1}$  (F ; deux bandes pour les primaires et une pour les secondaires)

1.2. Vérifier la fréquence d'absorption du  $\nu_{\text{C=O}}$  en fonction des autres bandes trouvées :

- 1660-1685  $\text{cm}^{-1}$  pour les amides
- 1700  $\text{cm}^{-1}$  pour les acides
- 1715  $\text{cm}^{-1}$  pour les cétones
- 1720-25  $\text{cm}^{-1}$  pour les aldéhydes
- 1740-55  $\text{cm}^{-1}$  pour les esters

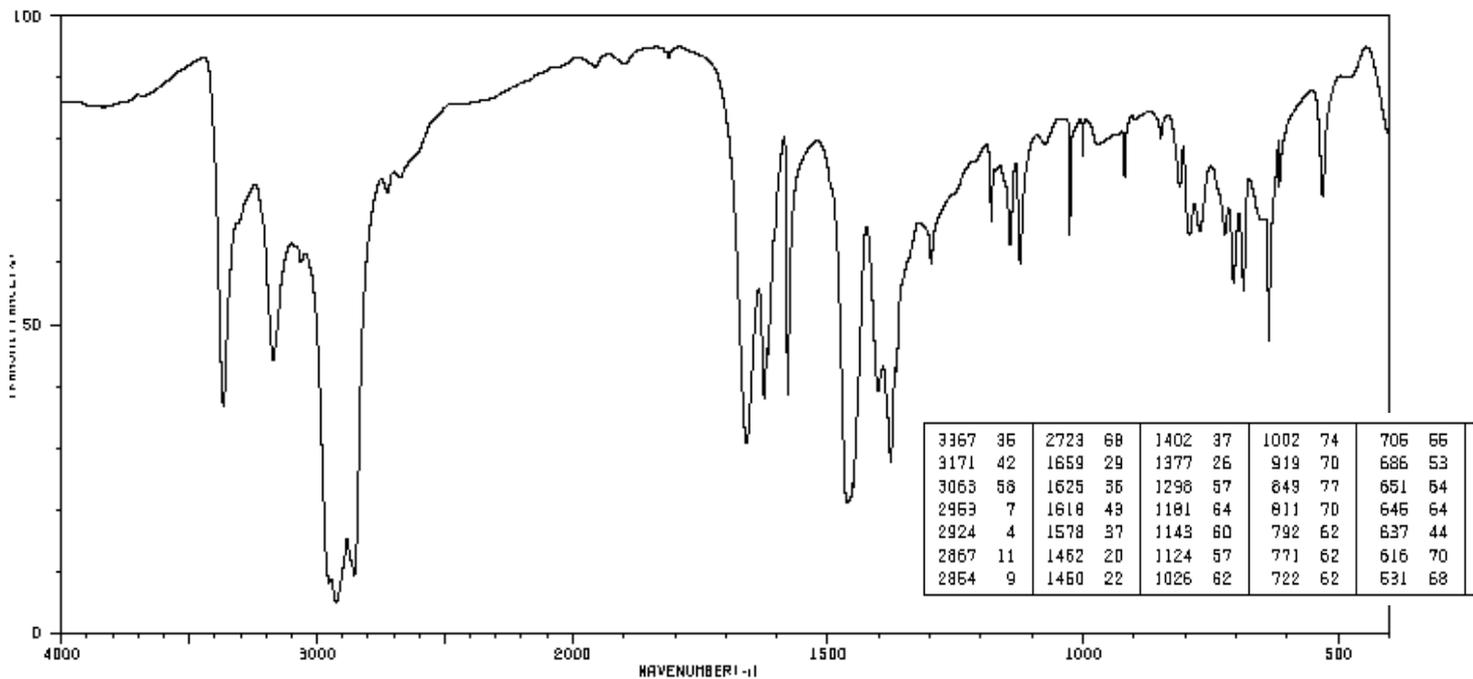
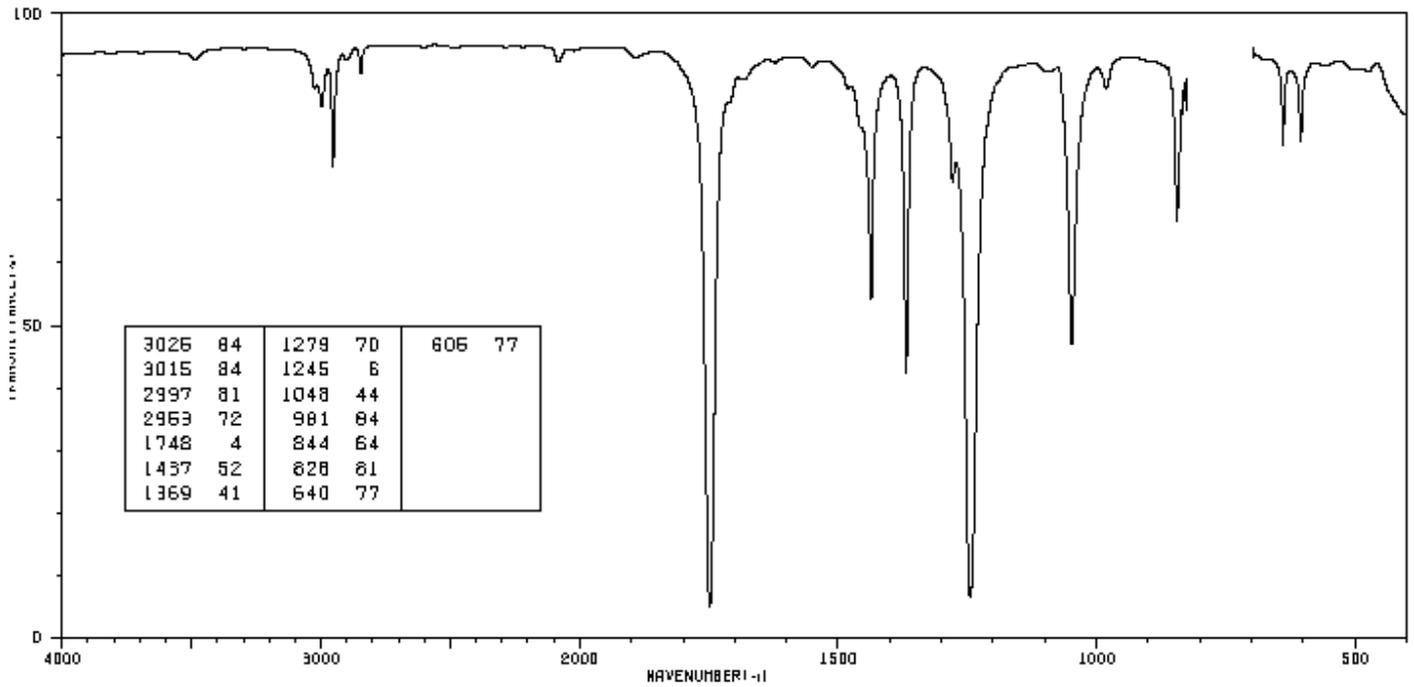
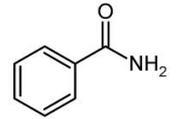
2. Rechercher la présence de bandes fortes et pas trop larges vers 3250 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Il s'agit d'élongations  $\nu_{\text{O-H}}$  des alcools (TF ; 3350  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{N-H}}$  des amines (mf ; deux bandes pour les primaires et une pour les secondaires).

3. Etude des liaisons C-H autres que celles vues auparavant (empreinte):

- $\nu_{\text{C-H}}$  : alcanes : 2850 à 2950  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu_{\text{C-H}}$  : alcènes : 3050 à 3080  $\text{cm}^{-1}$ , avec les  $\nu_{\text{C=C}}$  à 1640  $\text{cm}^{-1}$  (v. aussi les  $\gamma_{\text{C-H}}$ )
- $\nu_{\text{C-H}}$  : aromatiques : 3020 à 3050  $\text{cm}^{-1}$  et les  $\nu_{\text{C=C}}$  vers 1450 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ .

➤ **exemple 2**

Les spectres IR ci-dessous sont ceux de l'éthanoate de méthyle et de la benzamide  
*Retrouvez-les en justifiant.*



## B. SPECTROSCOPIE RMN DU PROTON

### 1. Principe

RMN signifie résonance magnétique nucléaire et concerne les noyaux des atomes ce qui nécessite de grandes énergies. Seuls certains noyaux, aux propriétés magnétiques spécifiques, peuvent se prêter au phénomène de résonance magnétique quand on les place dans un champ magnétique de haute fréquence.

La RMN du proton H est la plus utilisée mais la RMN du carbone 13 est aussi très pratiquée.

**La RMN permet de déterminer la structure complète d'une molécule simple à partir de sa formule brute.**

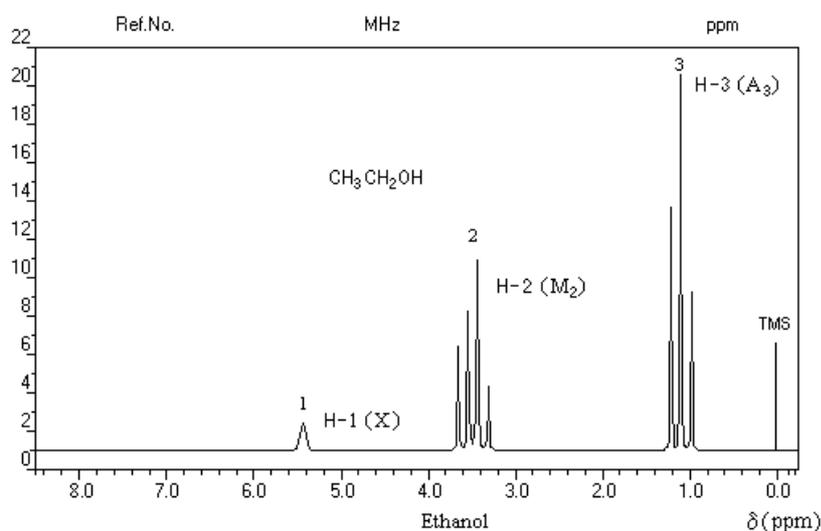
### 2. Exemple de la molécule d'éthanol



a    b    c

**Le spectre est composé de pics dont l'aire sous la courbe est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène concernés.**

En abscisse on lit le **déplacement chimique en ppm** (partie par million) qui est un écart relatif de fréquence :  $\delta = (\nu_e - \nu_r) / \nu_0$  où  $\nu_r$  est la fréquence de résonance d'un produit de référence,  $\nu_e$  est la fréquence de résonance d'un proton de l'échantillon et  $\nu_0$  est la fréquence de l'appareil.



Exemple :  $\delta = 1200/300.10^6 = 4,00.10^{-6} = 4,00 \text{ ppm}$  (en multipliant par  $10^6$ )

$\delta$  est compris entre 0 et 16 ppm.

**Le déplacement chimique des protons H dépend directement de leur environnement.**

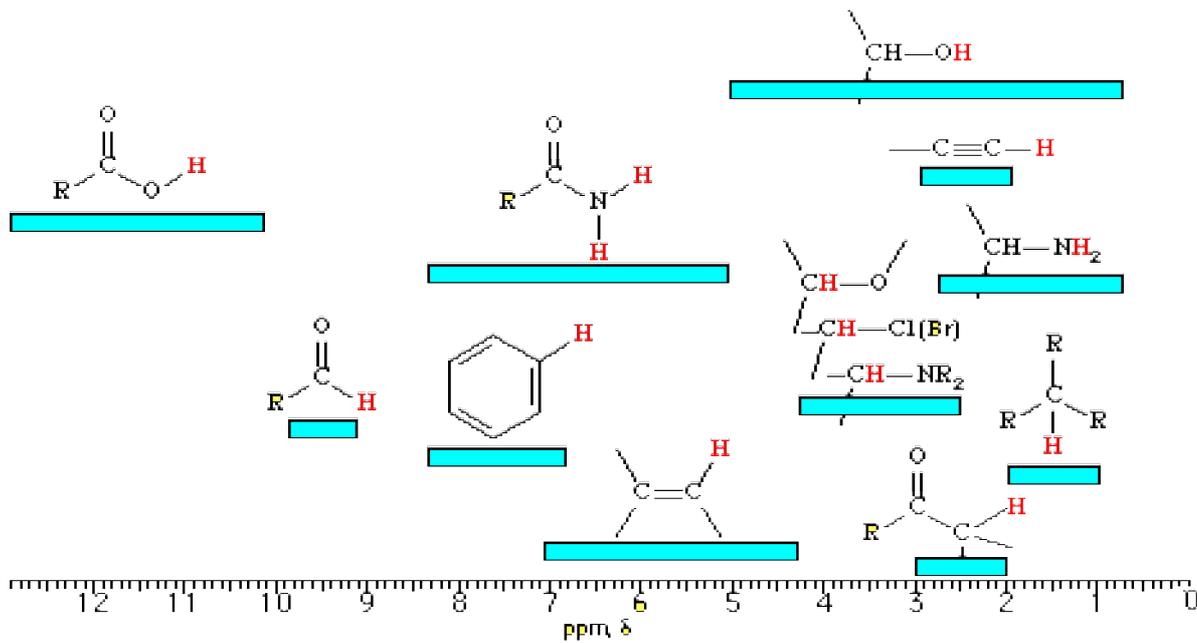
Le 0 est le pic de la référence utilisée, ici le TMS ou tétraméthylsilane (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Si.

Cette molécule, inerte chimiquement vis-à-vis des molécules organiques, comporte 4 groupes méthyles **équivalents** car ayant le même voisinage (ils sont indiscernables) : ces 12 atomes H ne donnent qu'un seul pic.

**Des protons ayant même environnement résonnent à la même fréquence et conduisent à une unique valeur du déplacement chimique  $\delta$ .**

Des tables de déplacement chimique (**voir cours**) permettent de dépouiller les spectres.

Exemple de table :



Dans la molécule d'éthanol, il y a 3 types d'atomes H :

Protons a : ils sont 3, **équivalents**, avec 2 voisins (les H b) qui interfèrent.

Protons b : ils sont 2, **équivalents chimiquement**, avec 3 voisins (les H a) qui interfèrent.

Proton c : il est seul, n'a pas d'hydrogène directement dans son voisinage de part la présence de l'élément oxygène (explication simplifiée et simpliste).

Le proton c du groupe alcool est facile à trouver :  $\delta \approx 5,5$  ppm.

On voit les protons a ( $\delta_a \approx 1,1$  ppm) et les protons b ( $\delta_b \approx 3,5$  ppm).

Les protons a ont **2** voisins et le pic est un **triplet**.

Les protons b ont **3** voisins et le pic est un **quadruplet**.

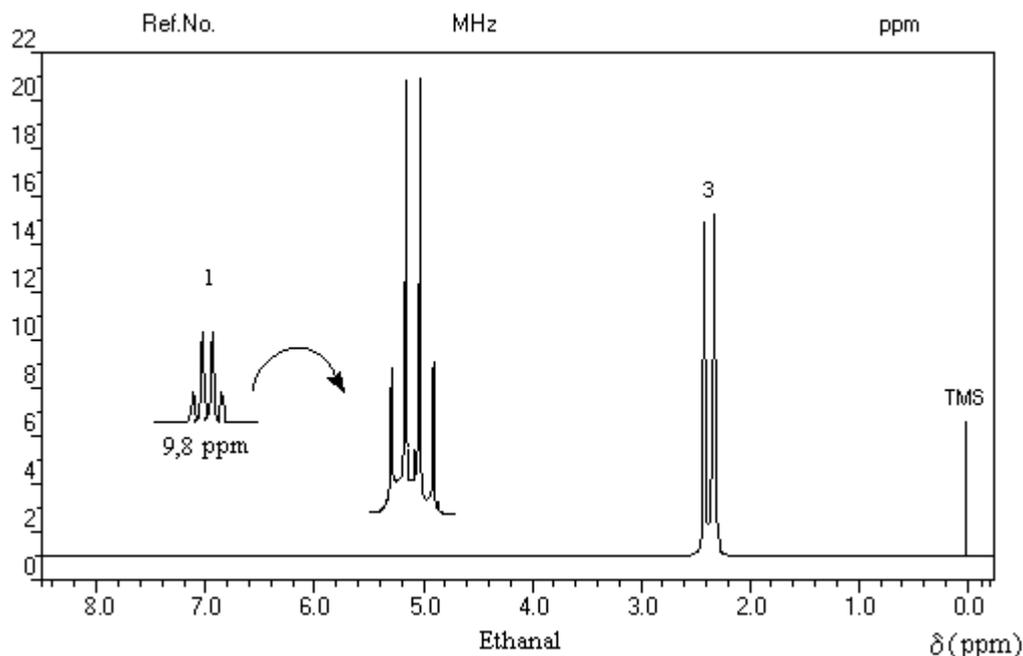
Dans les molécules simples, si des protons équivalents ont **n** protons H voisins, le nombre de raies du pic sera égal à .....

## C. ETUDE DE SPECTRES IR ET RMN

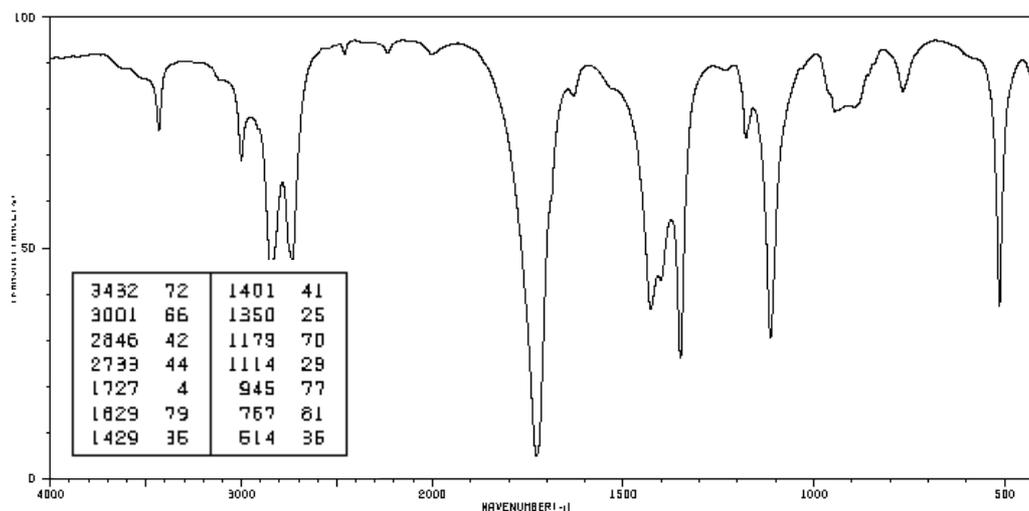
RMN et IR se complètent très bien : l'IR donne des renseignements sur les fonctions chimiques, la RMN en donnant davantage sur la chaîne carbonée.

### 1. Exemple guidé

Spectre RMN de la molécule de formule brute  $C_2H_4O$



Spectre IR de la même molécule



*Aide à la recherche :*

Chercher une fonction chimique en s'aidant du spectre IR.

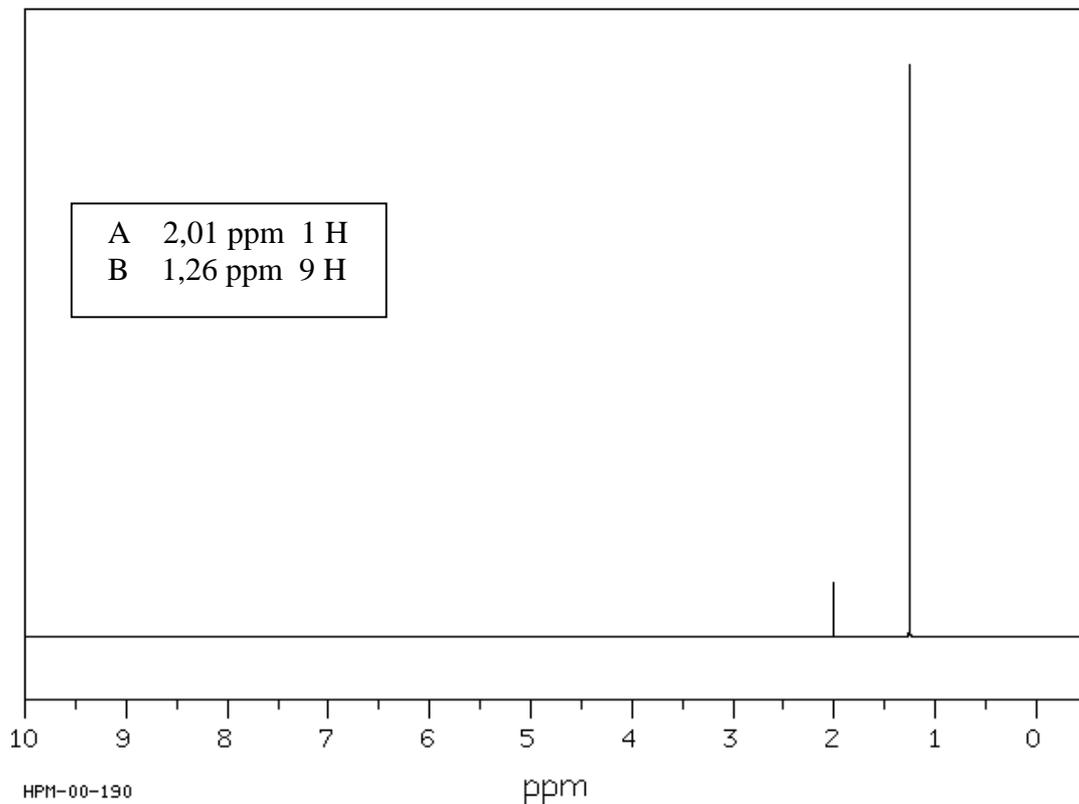
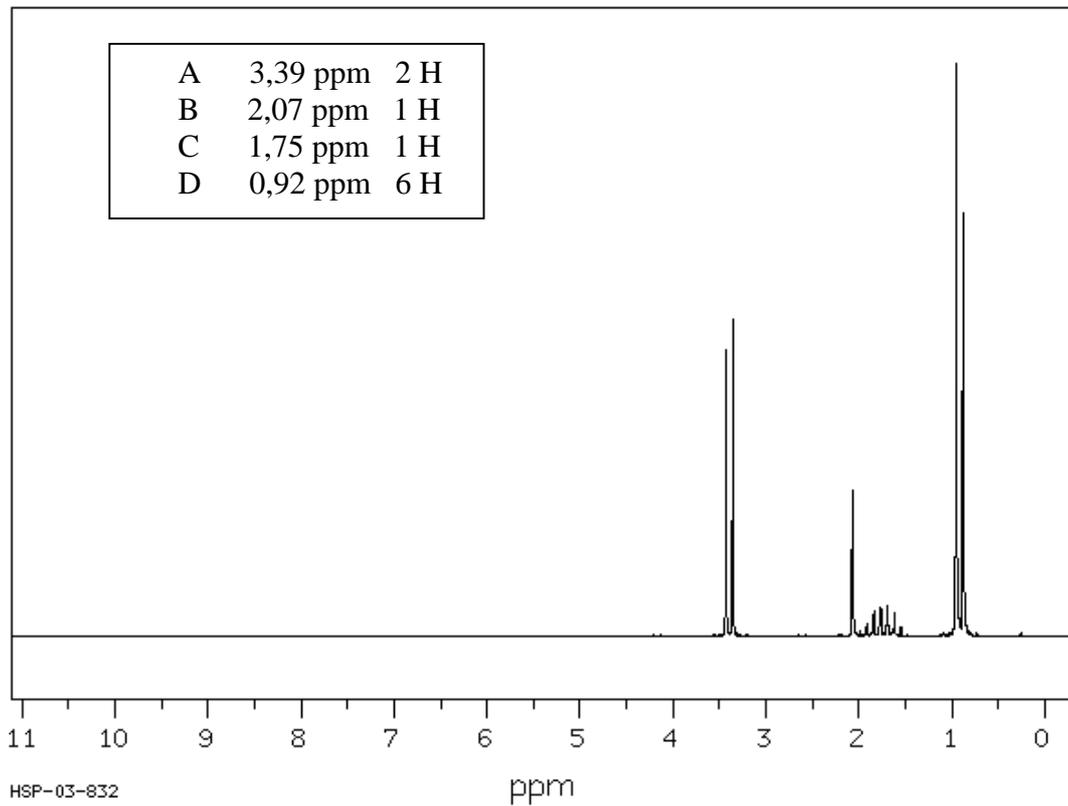
La molécule étant simple, chercher une formule semi-développée possible.

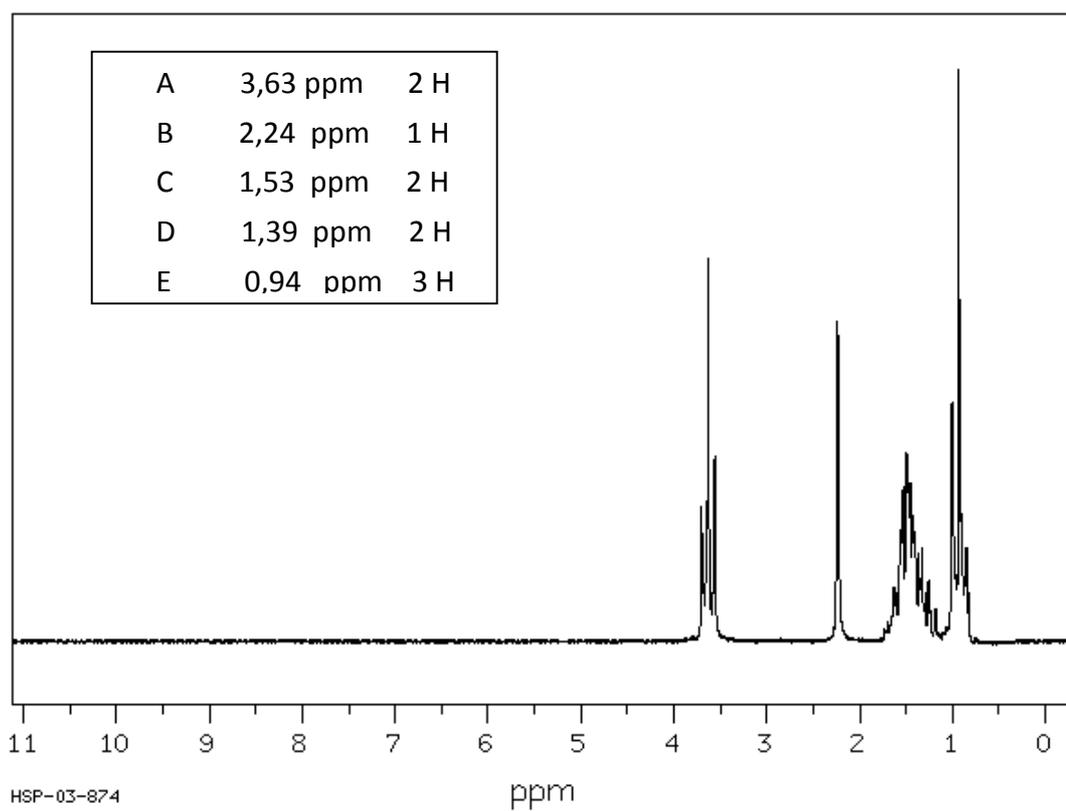
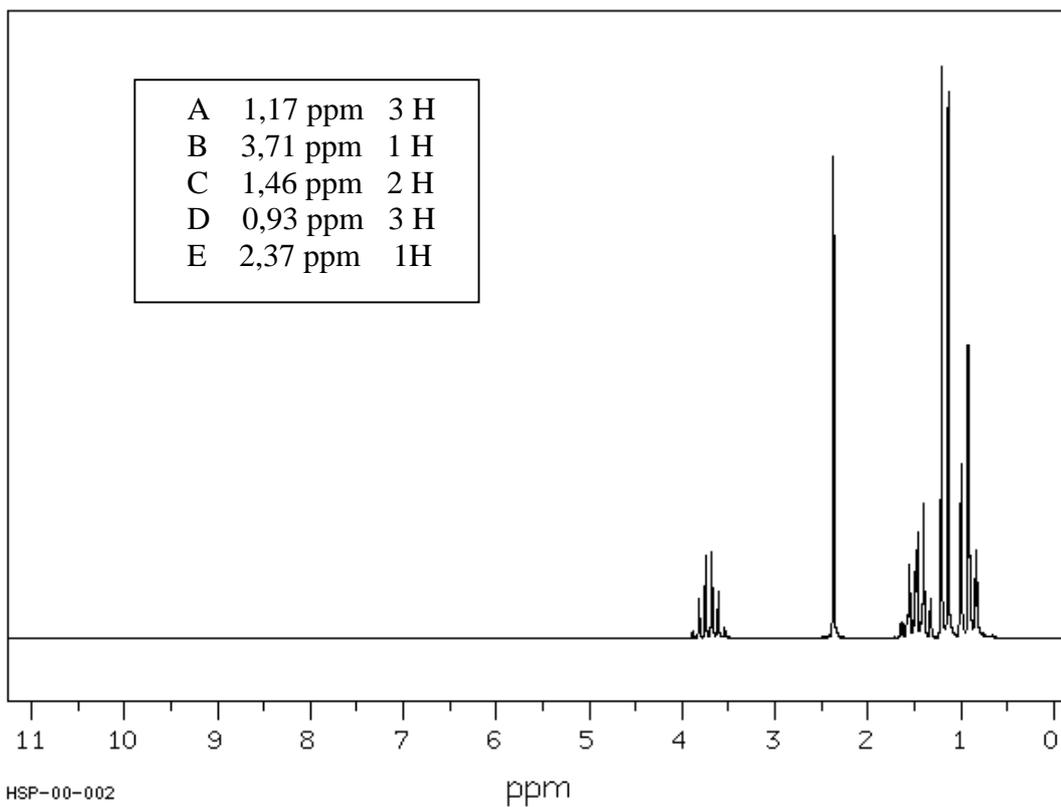
Vérifier avec le spectre RMN et en justifiant.

## 2. Applications

### 2.1 Ci-dessous sont représentés les spectres IR et RMN des alcools isomères de formule brute $C_4H_{10}O$ .

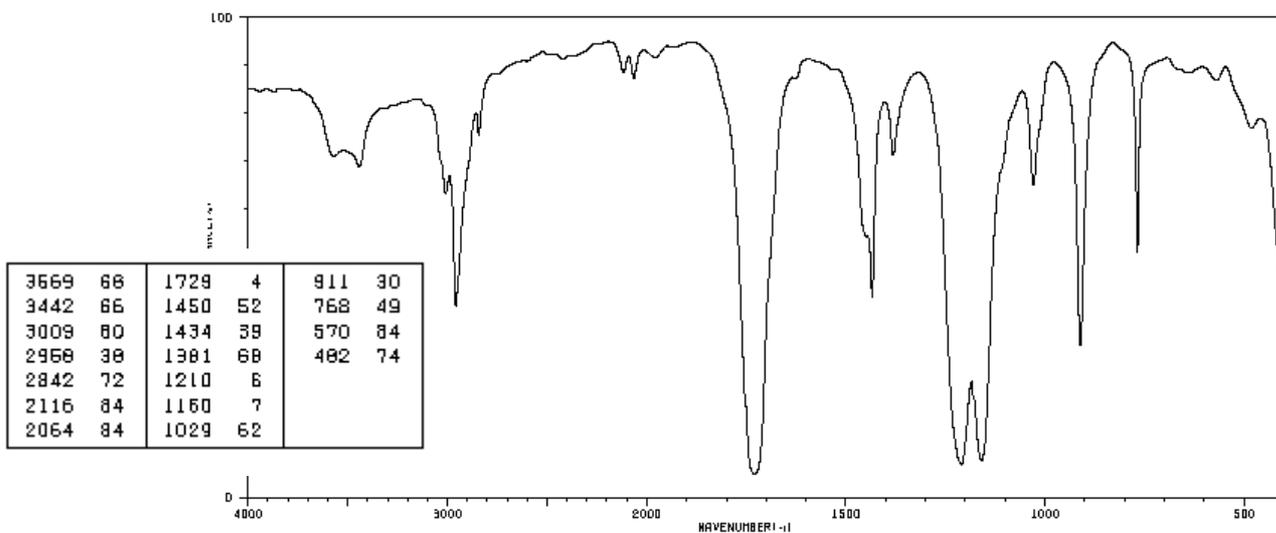
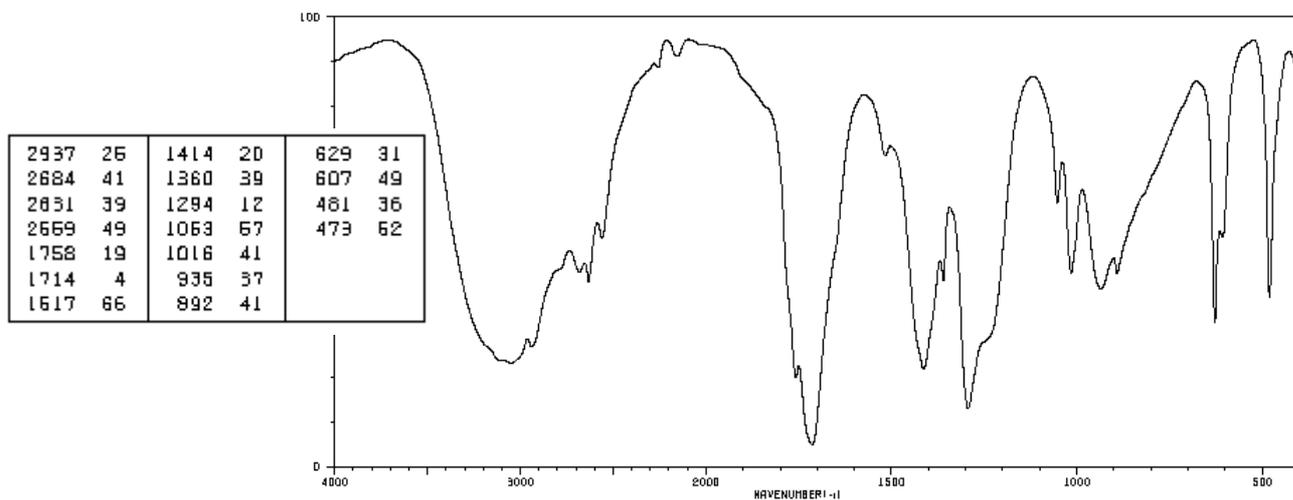
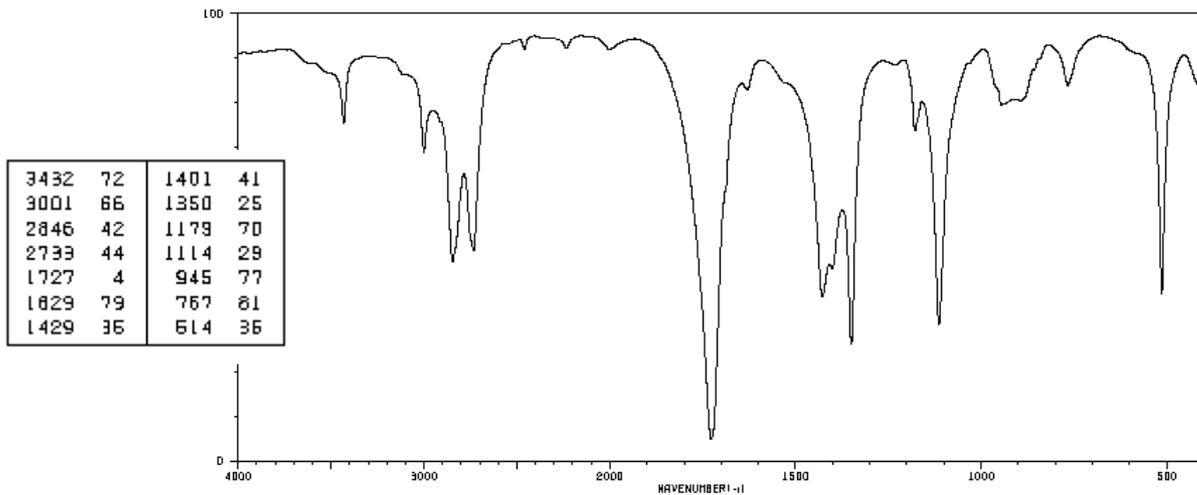
Attribuer chaque spectre à une molécule après avoir déterminé les formules semi-développées des différents isomères, puis identifier les protons équivalents dans chaque molécule.



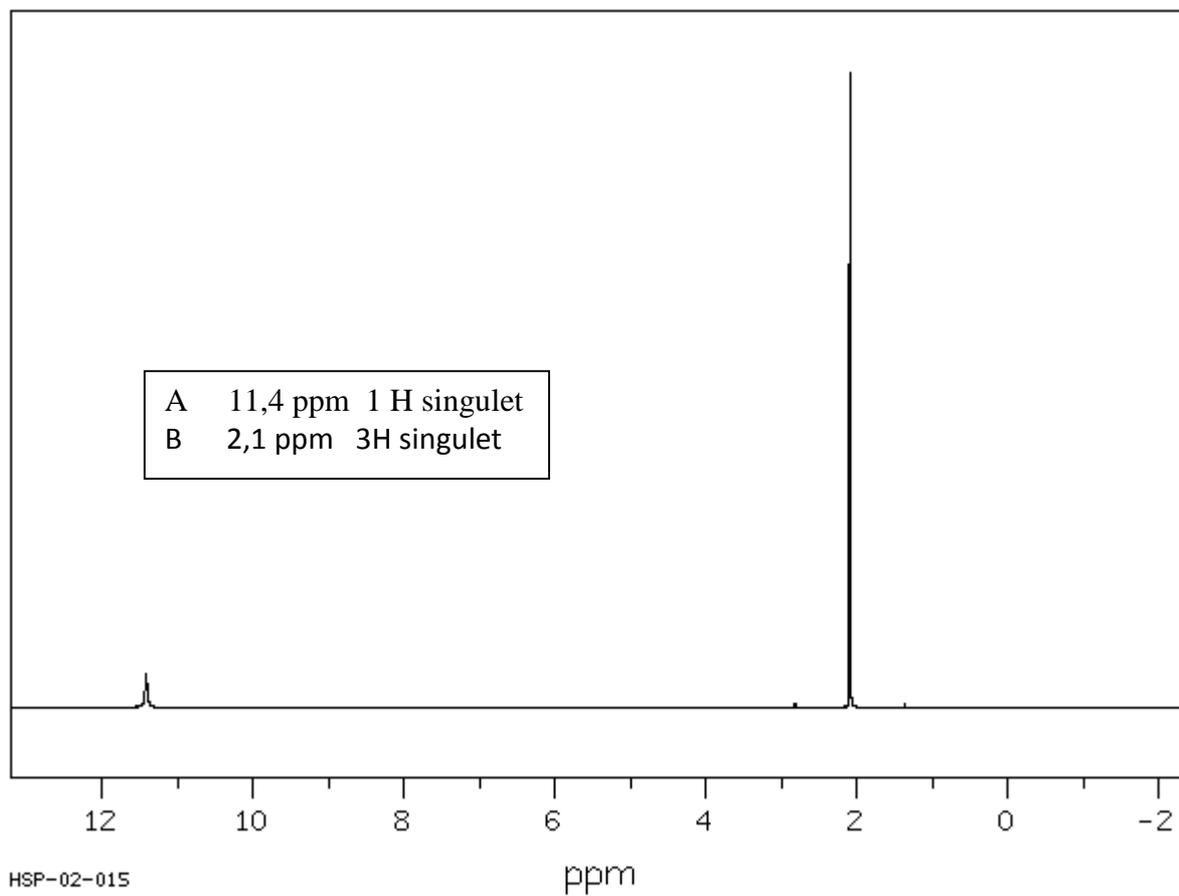
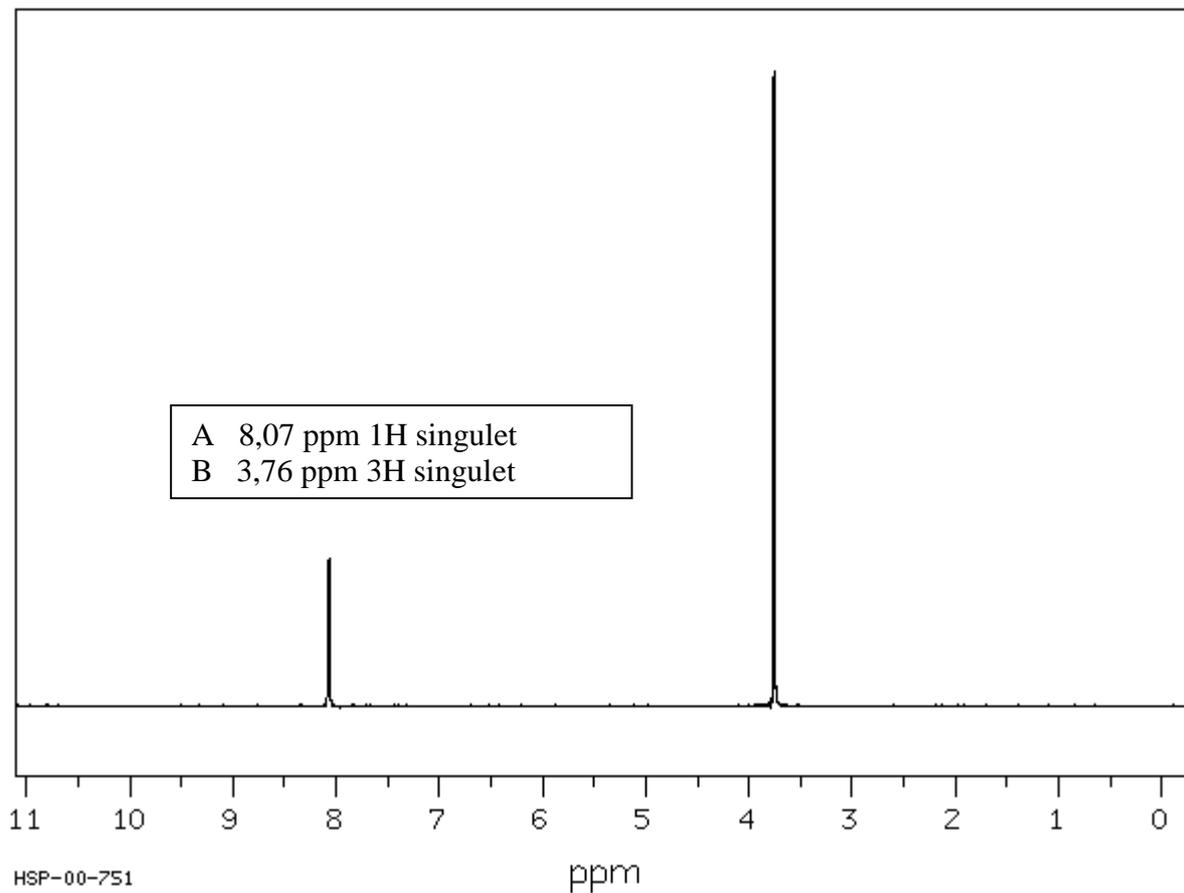


## 2.2 Un des spectres IR ci-dessous est celui de l'acide éthanoïque, un autre celui d'un ester isomère de l'acide éthanoïque.

Quelle est la formule semi-développée de l'acide éthanoïque ? Quelle est celle de l'ester ? Nommer celui-ci et attribuer chaque spectre IR à une molécule, en justifiant.

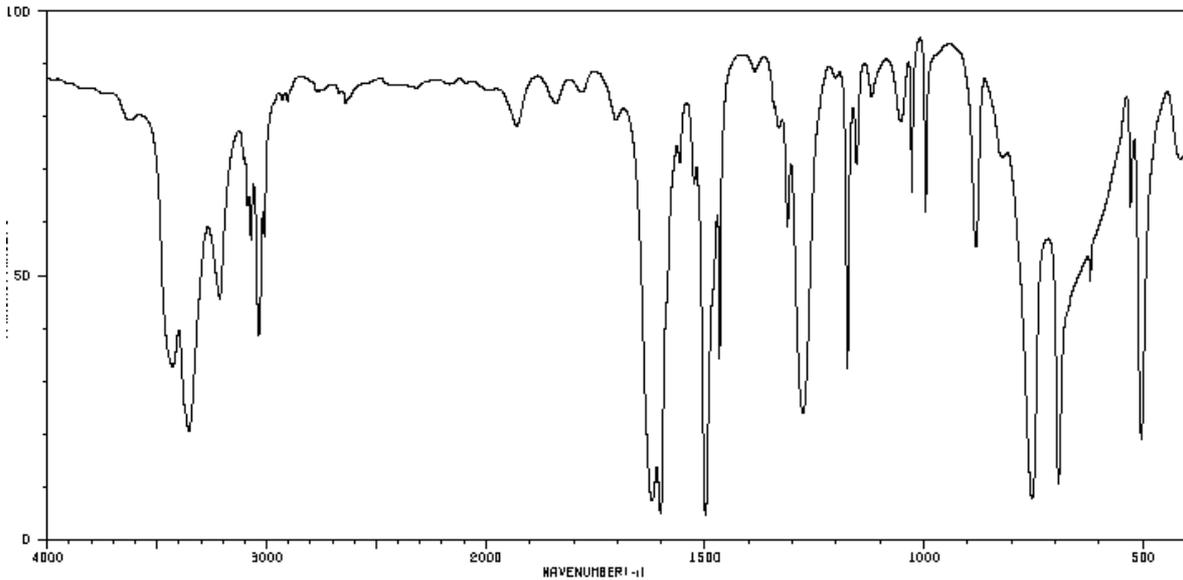


Ci-dessous sont représentés les spectres RMN des deux isomères précédents. *Justifier l'allure de ces spectres après les avoir identifiés.*

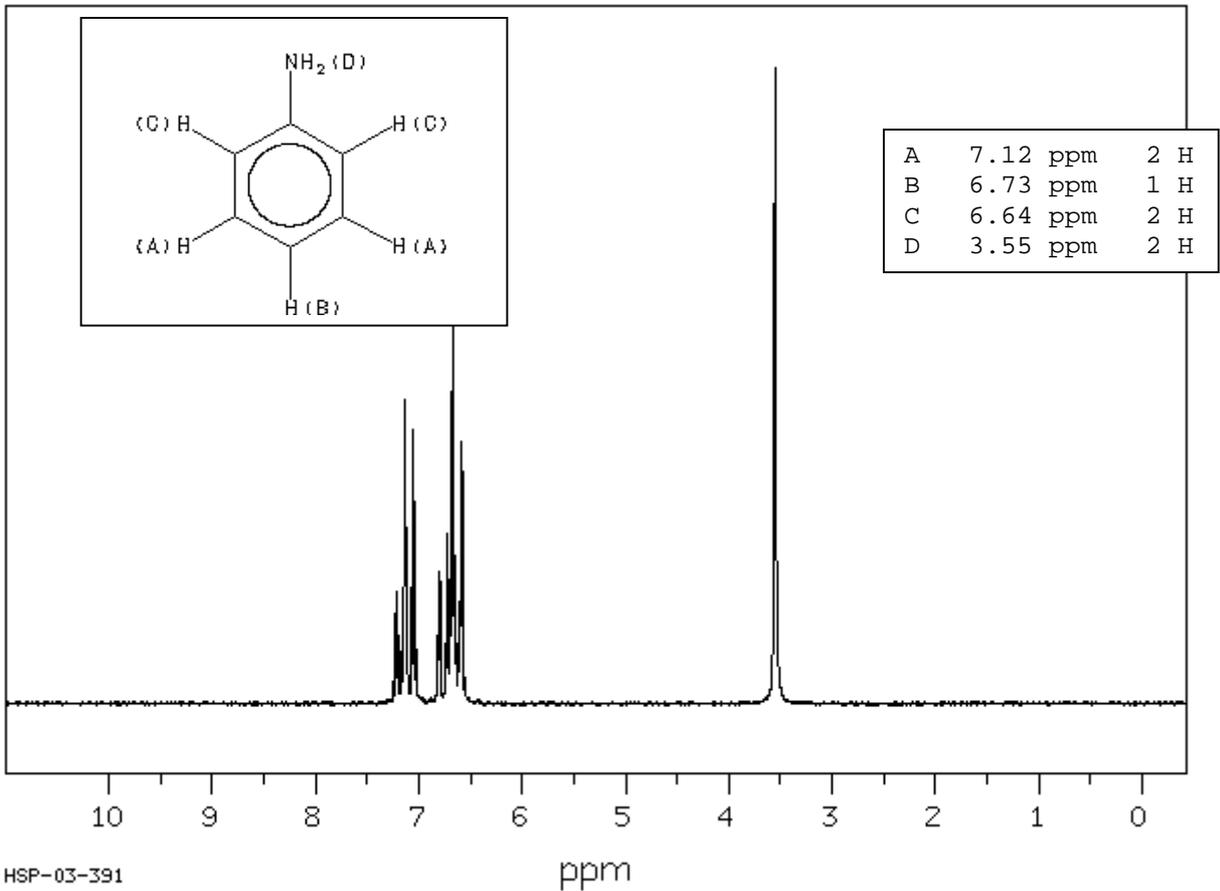


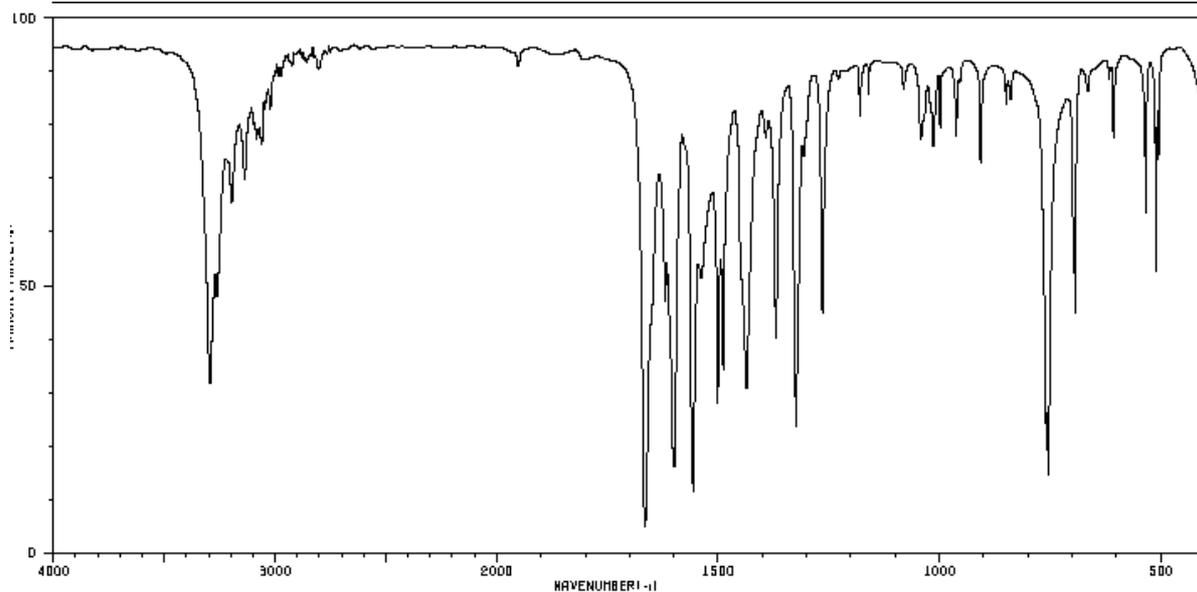
**2.3 Ci-dessous sont représentés des spectres de composés azotés.**

Expliquez ces spectres, en particulier montrer la présence de groupes fonctionnels dans les spectres IR et justifier l'équivalence des protons.

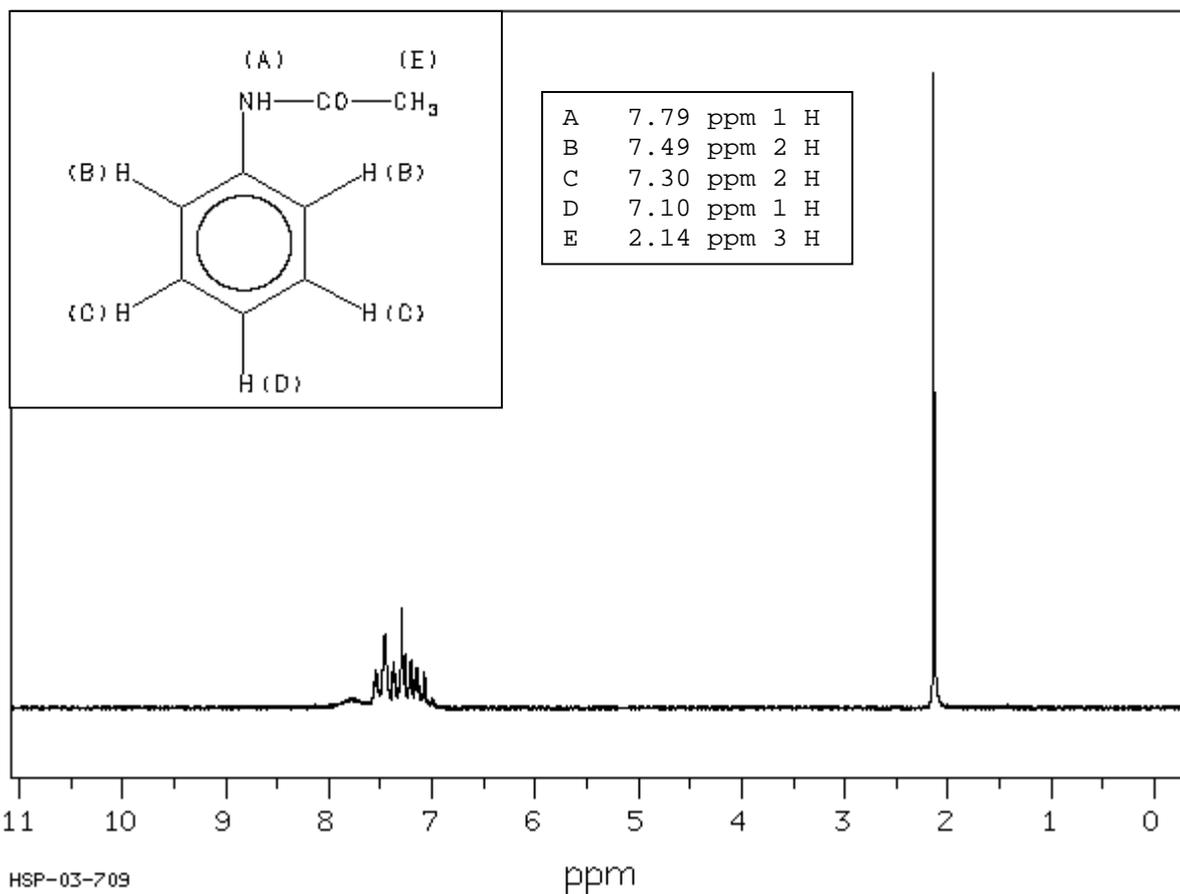
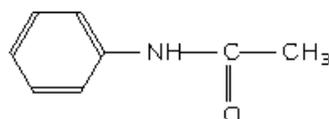


3623	77	3010	67	1706	77	1332	74	996	60
3429	32	2930	81	1621	7	1312	57	881	53
3354	20	2904	78	1601	5	1277	25	754	8
3214	44	2640	79	1557	70	1176	32	693	10
3088	62	2627	81	1525	66	1154	68	620	47
3072	55	1929	77	1496	4	1053	77	529	60
3037	38	1839	79	1467	34	1028	64	604	18





3294	30	3022	78	1489	33	1180	78	761	23
3261	46	1665	4	1436	29	1042	74	754	13
3196	82	1620	44	1393	74	1014	72	694	43
3137	86	1599	16	1369	38	999	77	607	74
3083	74	1557	10	1324	22	962	74	534	60
3059	74	1538	49	1307	72	908	70	511	50
3046	79	1501	26	1265	43	768	62	506	70



2.4 Ci-dessous sont représentés les spectres de deux molécules isomères de constitution, de formule brute  $C_4H_8O_2$ .

A l'aide des différentes données, identifier ces deux molécules.

