

Constitution et cohésion de la matière – Chapitre 5 : Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge – Spectroscopies de résonance magnétique nucléaire du proton

I. Généralités sur les spectroscopies d'absorption

1. Interaction rayonnement-matière et niveaux d'énergie d'une molécule
2. Spectrophotométrie – grandeurs mesurées

II. Spectroscopie d'absorption UV-visible

1. Aspects pratiques
2. Couleurs et longueurs d'onde absorbée
3. Loi de Beer-Lambert

III. Spectroscopie d'absorption infrarouge : outil pour identifier les groupes caractéristiques d'entités chimiques organiques

1. Absorption infrarouge et vibrations de liaisons
2. Méthode d'analyse d'un spectre IR
3. Table d'absorptions
4. Exemples d'application (présentation des bandes d'absorption classiques)

IV. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton : outil pour identifier la structure de la chaîne carbonée d'une entité chimique organique

1. Principe et allure générale d'un spectre RMN
2. Évolution du déplacement chimique
3. Notion de protons chimiquement équivalents : courbe d'intégration
4. Couplages
5. Analyser un spectre RMN au regard d'une structure moléculaire donnée
6. Table de spectroscopie RMN

Extrait du programme de 1^{ère} S

Notions	Capacités exigibles
Absorbance, spectre d'absorption, couleur d'une espèce en solution, loi de Beer-Lambert.	Expliquer ou prévoir la couleur d'une espèce en solution à partir de son spectre UV-visible. Déterminer la concentration d'un soluté à partir de données expérimentales relatives à l'absorbance de solutions de concentrations connues.
Identification des groupes caractéristiques par spectroscopie infrarouge.	Exploiter, à partir de valeurs de référence, un spectre d'absorption infrarouge.

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant. Transmittance, absorbance. Loi de Beer-Lambert Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton Exploitation de spectres RMN ^1H . Déplacement chimique, intégration. Multiplicité d'un signal : couplages du premier ordre $A_m X_p$ et $A_m M_p X_q$.	Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à la nature et à l'énergie de la transition associée. Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une entité chimique organique. Savoir exploiter la loi de Beer-Lambert (dans le cadre d'un dosage par étalonnage par exemple) Confirmer ou attribuer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton et de tables de nombres d'onde ou de déplacements chimiques caractéristiques.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Savoirs	Savoir-faire
Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant. Transmittance, absorbance. Principe d'une mesure d'absorbance. Notion de spectre d'absorption. Loi de Beer-Lambert (une seule espèce colorée ou plusieurs), coefficient d'absorption molaire, unités. Relation qualitative entre la couleur observée dans le visible et la longueur d'onde absorbée.	Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à la nature et à l'énergie de la transition associée. Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une entité chimique organique. Savoir exploiter la loi de Beer-Lambert (dans le cadre d'un dosage par étalonnage par exemple)
Spectroscopie RMN : Exploitation de spectres RMN ^1H . Déplacement chimique, intégration. Multiplicité d'un signal : couplages du premier ordre $A_m X_p$ et $A_m M_p X_q$.	Confirmer ou attribuer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton et de tables de nombres d'onde ou de déplacements chimiques caractéristiques.

Ordres de grandeur à connaître

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

$$\lambda_0 \approx 200 \text{ nm à } 800 \text{ nm}$$

$$\text{Energie associée : } \Delta E_{\text{el}} \approx 10^2 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

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

$$\lambda_0 \approx 2,5 \mu\text{m à } 25 \mu\text{m}$$

$$\text{Energie associée : } \Delta E_v \approx 10^1 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

I. Généralités sur les spectroscopies d'absorption

1. Interaction rayonnement-matière et niveaux d'énergie d'une molécule

a. Rappels sur la description de la lumière

La lumière peut être décrite comme une onde électromagnétique. Pour décrire une onde électromagnétique monochromatique, on utilise indifféremment sa fréquence ν , sa période T , la longueur d'onde dans le vide λ .

Liens entre les grandeurs caractéristiques de la propagation d'une onde :

$$\lambda = c \times T = \frac{c}{\nu}$$

Avec c la célérité de l'onde

La lumière peut aussi être décrite comme un ensemble de corpuscules : les photons. Le photon est un corpuscule de masse nulle se déplaçant à la vitesse de la lumière, transportant un quantum d'énergie $\varepsilon = h\nu$ avec h la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s). Loi de Planck-Einstein :

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Quantum d'énergie (aspect corpusculaire) Longueur d'onde (aspect ondulatoire)

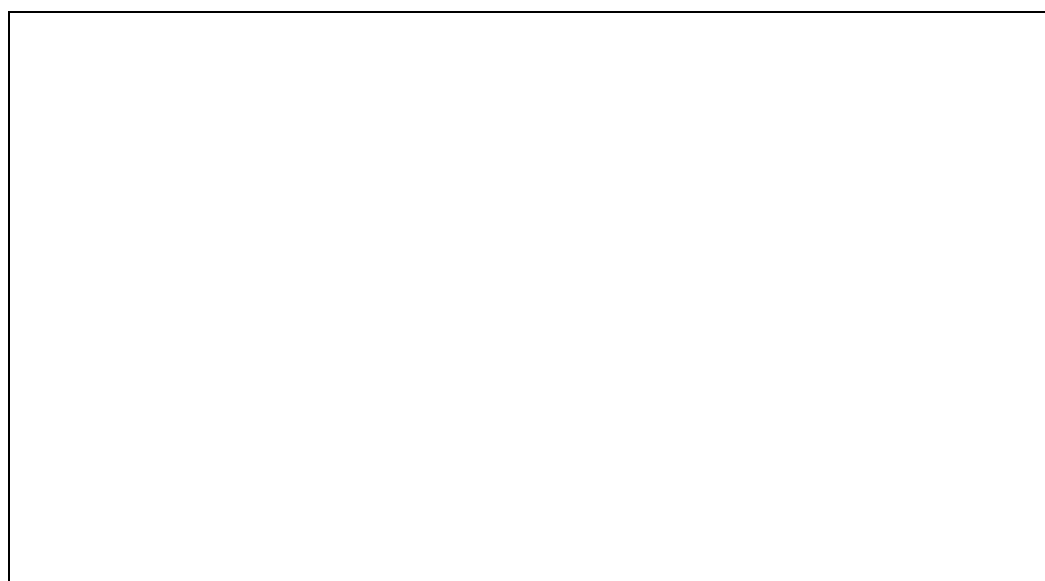
b. Niveaux d'énergie d'une molécule

L'énergie propre d'une molécule peut en première approximation être décomposée en trois termes indépendants :

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

- E_{el} : énergie électronique (niveau énergétique lié aux orbitales occupées par les électrons).
- 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 : $\Delta E_{\text{r}} \ll \Delta E_{\text{v}} \ll \Delta E_{\text{el}}$.



Ordres de grandeur :

$\Delta E_{\text{el}} \approx 150 \text{ à } 2400 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta E_{\text{v}} \approx 5 \text{ à } 150 \text{ kJ.mol}^{-1}$

$\Delta E_{\text{r}} \approx 1,2 \text{ J.mol}^{-1} \text{ à } 5 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Figure 1 : Niveaux énergétiques



Les spectres d'absorption IR et UV-visible sont des spectres comportant des bandes d'absorption liées aux multiples transitions possibles, et non des raies comme on peut l'observer pour les atomes, les multiples transitions donne des spectres à l'allure continue et non discrète.

a. Transition 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 $\varepsilon = h\nu_0$ correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques :

$$E' - E = h\nu_0 = \frac{hc_0}{\lambda_0}$$

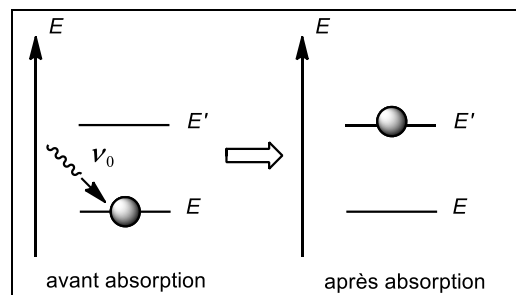


Figure 2 : Absorption de rayonnement électromagnétique

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 :

Longueur d'onde du rayonnement absorbé et nature de la transition :

- **Transitions électroniques des électrons de valence** : ont lieu dans le domaine de l'**UV-visible** (spectroscopie UV-visible)
- **Transitions vibrationnelles** : ont lieu dans le domaine du proche **infrarouge** (spectroscopie IR)
- **Transitions rotationnelles** : ont lieu dans le domaine de l'**infrarouge lointain et microonde**
- **Transitions des états de spin nucléaire (RMN)** : ont lieu dans le domaine des ondes radio mais le principe est à part.

2. Spectroscopie – Grandeurs mesurées

Définitions :

La **spectroscopie**, est l'étude expérimentale du spectre d'un phénomène physique, c'est-à-dire de sa décomposition sur une échelle d'énergie, ou toute autre grandeur se ramenant à une énergie (fréquence, longueur d'onde, etc.).

La **spectrophotométrie**, est une méthode analytique quantitative et qualitative qui consiste à mesurer l'**absorbance** ou la **transmittance** d'une substance chimique donnée :

- en solution dans le cas de la spectrophotométrie UV-visible,
- liquide pur ou en mélange solide dans le cas de la spectrophotométrie IR

a. Principe d'une mesure

Il existe plusieurs techniques pour quantifier ce qu'absorbe un échantillon. Voici le principe général :

On envoie un faisceau de lumière monochromatique, de longueur d'onde λ et d'intensité $I_0(\lambda)$ sur un échantillon contenant d'une espèce chimique absorbante (dans une cuve pour la spectrophotométrie UV-visible, échantillon liquide pur ou dans une pastille solide pour la spectrophotométrie IR).

À la sortie de l'échantillon, l'expérimentateur observe un faisceau transmis d'intensité $I_t(\lambda)$, la longueur d'onde n'ayant pas été modifiée. Si $I_t(\lambda) < I_0(\lambda)$ alors la substance a absorbé une partie de l'onde lumineuse à la longueur d'onde λ .

Il suffit ensuite de modifier la valeur de la longueur d'onde pour effectuer la mesure suivante et obtenir le spectre de l'échantillon

Remarque : pour plus de précision il existe des spectrophotomètres à double faisceau (le faisceau émergent est comparé en permanence à un faisceau de référence), et des spectrophotomètres à transformée de Fourier dans le cas de la spectroscopie IR (toutes les longueurs d'onde sont analysées en même temps).

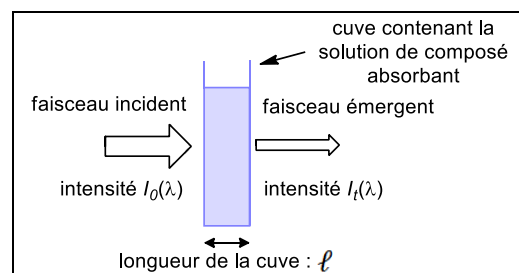


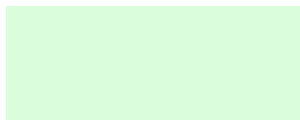
Figure 3 : Schéma de principe de la spectrophotométrie d'absorption (exemple de mise en œuvre dans le cadre de la spectrophotométrie UV-visible)

b. Transmittance et absorbance

Pour évaluer l'absorption du composé on utilise deux grandeurs sans unité :

➤ **La transmittance : T (plutôt utilisée en spectroscopie IR)**

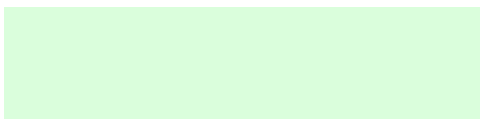
Elle mesure la proportion d'intensité lumineuse transmise par la solution :



On a $0 < I_t(\lambda) < I_0(\lambda)$ donc $0 < T(\lambda) < 1$.

➤ **L'absorbance (ou densité optique) : A (plutôt utilisée en spectroscopie UV-visible)**

Une deuxième grandeur a été introduite pour des raisons pratiques :



A est comprise entre 0 (pas d'absorption) et $+\infty$ (absorption totale).

II. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Intérêt de la spectroscopie UV-visible :

La spectroscopie UV-visible est rarement utilisée pour identifier une espèce chimique, mais plus souvent pour déterminer la concentration en quantité de matière en solution d'une espèce chimique colorée car l'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration en quantité de matière des espèces colorées en solution.

1. Aspects pratiques

On peut effectuer deux types de mesures :

- Mesure pour une valeur fixée de λ .
- Balayage en longueur d'onde : on obtient ainsi un **spectre d'absorption** de la substance en solution, c'est-à-dire la courbe traçant l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

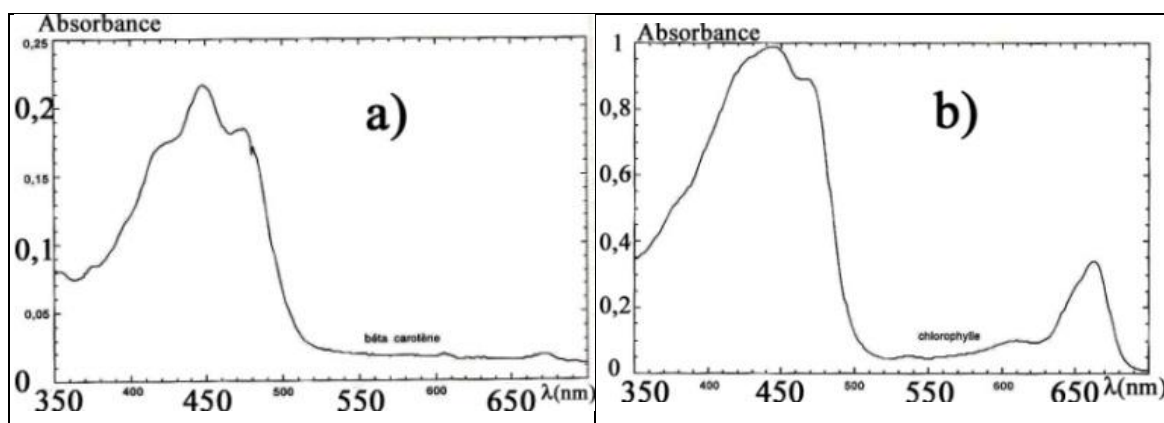


Figure 4 : exemple de spectres d'absorption dans le visible : a) β -carotène, b) chlorophylle

Particularités pratiques :

Nécessité de faire un blanc :

Dans les deux cas il faut faire ce que l'on appelle un blanc. En effet, si l'on veut mesurer uniquement l'absorbance du composé étudié il faut s'affranchir de toutes les autres sources d'absorption : les parois de la cuve et le solvant. Voici la marche à suivre pour une mesure à λ fixé :

1. Placer dans l'appareil une cuve de mesure (dite cuve de référence) ne contenant que le **solvant**.
2. Relever l'absorbance, et calibrer l'appareil pour lui signifier que cette absorbance doit être nulle (ceci se fait avec un bouton sur les appareils à aiguille, et automatiquement avec les appareils numériques dont vous disposez).
3. Retirer la cuve de référence et placer la cuve contenant la substance absorbante. Relever la mesure.

Pour le balayage en longueur d'onde, il suffit de placer la cuve de référence pour que l'appareil mesure son absorbance à chaque λ . Il soustraira la courbe obtenue à celle de l'échantillon.

Précision : les mesures d'absorbance sont d'autant plus précises qu'elles se situent dans la gamme de longueur d'onde pour laquelle la molécule absorbe le plus.

Limites d'utilisation des spectrophotomètres :

- **Plus A est petite** plus les valeurs se rapprochent de la valeur de la variabilité intrinsèque de l'appareil et **ne peuvent être exploitées**.
- **Plus A est grande** plus le détecteur reçoit peu de lumière, quand on se rapproche de la limite de détection le détecteur ne peut plus distinguer deux valeurs proches de A . Vous verrez apparaître **un écrêtage de la courbe**. Cette limite dépend de l'appareil utilisée.

2. Couleurs et longueurs d'onde absorbée

Dans le cadre de la spectroscopie visible, on peut relier la couleur de la substance avec les longueurs d'onde absorbées. En effet, nous voyons une solution colorée car elle absorbe une partie de la lumière blanche qu'elle reçoit et transmet le reste. Ainsi notre œil ne reçoit qu'une partie de la lumière blanche et le cerveau l'analyse pour définir une couleur.

a. Espèce n'absorbant que dans une gamme de longueur d'onde

Vous avez du voir dans le secondaire la théorie des couleurs complémentaires, c'est une théorie des couleurs simplifiées qui stipule que la couleur perçue par le cerveau est la couleur complémentaire de la couleur absorbée majoritairement. Pour simplifier encore plus on peut utiliser l'étoile des couleurs qui permet de visualiser rapidement quelles sont les couleurs complémentaires :

Placer les trois couleurs primaires (bleu, jaune, rouge) aux sommets d'un triangle. Placer entre chacun des sommets du triangle un nouveau sommet (pour construire l'étoile) avec la couleur mélange (secondaire).

Bien évidemment cette théorie est très simplificatrice et ne fonctionne que lorsque la molécule n'absorbe que dans un seul domaine.

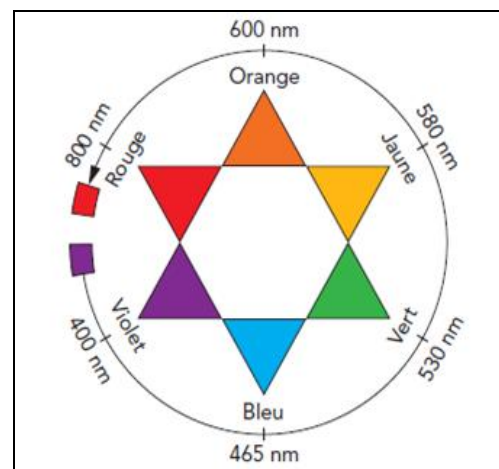


Figure 5 : Étoile des couleurs permettant de retrouver les couleurs complémentaires

b. Espèce absorbant dans plusieurs domaines de longueurs d'onde

Si l'espèce absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, la couleur perçue est la somme des couleurs non absorbées.

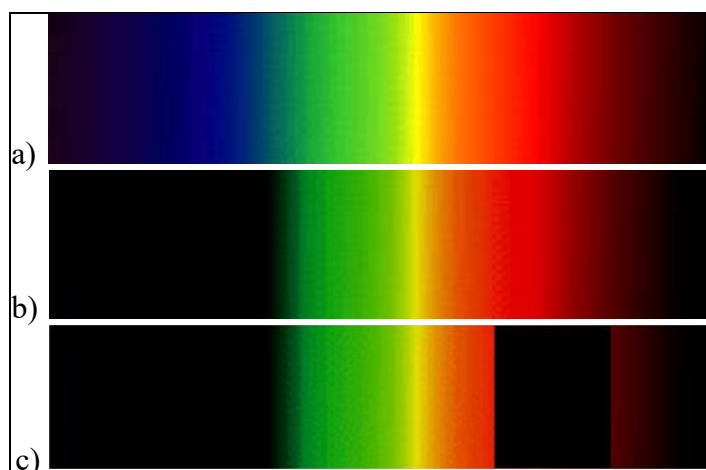


Figure 6 : Spectre visible de la lumière blanche d'une lampe à incandescence (a), de la lumière de cette lampe transmise par une solution contenant du β -carotène (jaune-orangée) (b), transmise par une solution contenant de la chlorophylle. (c).

β -carotène : l'absorption est importante dans le bleu et le violet : la solution apparaît jaune-orangée

Chlorophylle : l'absorption s'effectue dans plusieurs domaines spectraux, la solution diffuse ce qu'elle n'a pas absorbé, principalement le vert.

c. Types d'espèces chimiques absorbant dans le visible

Pour effectuer leurs transitions électroniques, seuls certains types d'espèces chimiques absorbent dans le domaine du visible (la plupart absorbe plutôt dans l'UV :

- les complexes des métaux de transition, comme par exemple l'ion complexe hexaaquacuvivre (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, obtenu par dissolution dans l'eau de sulfate de cuivre $\text{Cu}(\text{SO}_4)$
- les molécules organiques très conjuguées (cf. chapitre 6) comme par exemple l'indigo.

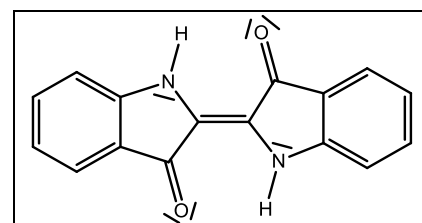


Figure 7 : Formule topologique de l'indigo (colorant utilisé pour teindre en bleu les jeans)

3. Loi de Beer-Lambert

La spectroscopie UV-visible est rarement utilisée pour identifier une espèce chimique, mais plus souvent pour déterminer la concentration en quantité de matière en solution d'une espèce chimique colorée car l'absorbance à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration en quantité de matière des espèces colorées en solution.

a. Une seule espèce absorbe en solution à la longueur d'onde fixée

Loi de Beer-Lambert à une espèce absorbante :

S'il n'y a qu'une seule espèce en solution, notée X , qui absorbe à la longueur d'onde fixée : l'absorbance est proportionnelle à la concentration de cette espèce selon la loi de Beer-Lambert à une espèce :

b. Plusieurs espèces absorbent en solution à la longueur d'onde fixée

Loi de Beer-Lambert à n espèces absorbantes :

Pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes ($X_i, i = 1 \text{ à } n$), l'absorbance est la somme des absorbances de chaque espèce respectant individuellement la loi précédente.

c. Limite de la loi de Beer-Lambert

Limite du modèle linéaire :

La loi de Beer-Lambert est un modèle, modèle qui n'est plus valide quand la concentration en espèces absorbantes est trop importante (les molécules ne se comportent plus indépendamment les unes des autres). La limite dépend des molécules absorbantes, mais on retiendra l'ordre de grandeur suivant :

Modèle valable pour $c < 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

II. Spectroscopie d'absorption infrarouge : outil pour identifier les groupes caractéristiques d'entités chimiques organiques

Intérêt de la spectroscopie IR :

La spectroscopie IR permet l'identification des groupes caractéristiques présents dans une molécule organique. Pour cela, on excite une molécule afin de provoquer des transitions entre ses niveaux d'énergie de vibration, liés aux liaisons qu'elle comporte. La fréquence de la radiation monochromatique absorbée est fonction de la nature des atomes liés et de la multiplicité de la liaison.

La loi de Beer-Lambert est aussi valable pour cette spectroscopie mais moins utilisée.

1. Spectres d'absorption IR

Allure des spectres :

En spectroscopie infrarouge, on représente la transmittance (en %) de l'échantillon en fonction du nombre d'onde σ (en cm^{-1}) de la lumière incidente :

La spectroscopie infrarouge met en œuvre des transitions entre les niveaux vibrationnels d'une molécule. La gamme en terme de nombre d'onde, associée à ces transitions est : $\sigma \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ à 12500 cm^{-1} .

Le domaine qui nous intéressera dans le cadre des molécules organiques étudiées est plus restreint :

L'axe des abscisses est orienté de la droite vers la gauche.

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

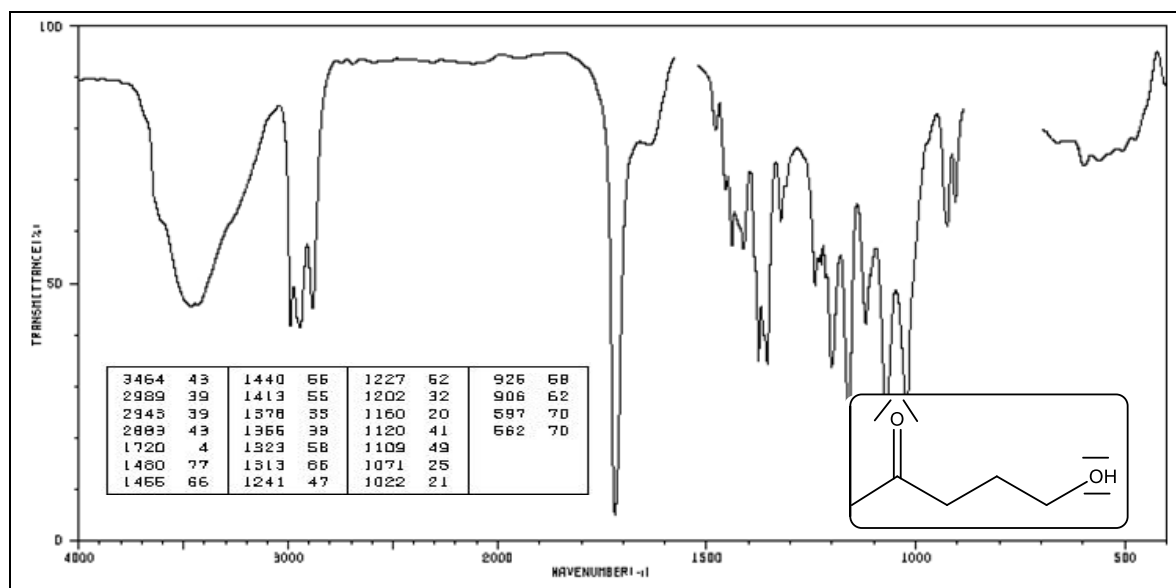


Figure 8 : Exemple de spectre d'absorption IR

2. Absorption infrarouge et vibrations de liaisons (hors programme)

a. Molécule diatomique : $A - B$

➤ Modèle classique :

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 :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

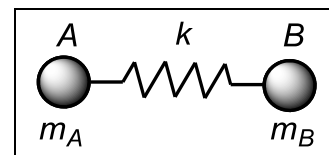


Figure 9 : modélisation de la liaison covalente

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 (N.m ⁻¹)	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

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 : ce modèle vous est donné à titre indicatif, car le précédent suffit pour comprendre la suite

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 :

$$E_v = h\nu_0 \left(v - \frac{1}{2} \right)$$

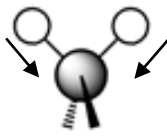
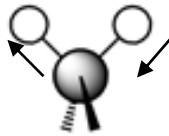
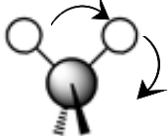
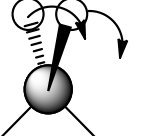


Avec : ν_0 la fréquence donnée par la loi de Hooke et v un entier positif ou nul appelé nombre quantique vibrationnel.

La transition entre deux niveaux peut se faire si $\Delta v = +1$, on retrouve donc une transition possible si $v = \nu_0$ 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 :

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

Vibration d'élongation (de valence)		Vibration de déformation	
		Dans le plan	Hors du plan
			
symétrique		asymétrique (rotation plane)	asymétrique (balancement)
Chaque mode possède sa propre fréquence de résonance.			
		symétrique (cisaillement)	symétrique (torsion)

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 infrarouges 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.

3. Méthode d'analyse d'un spectre IR

Il s'agit en général, grâce à une table de spectroscopie IR, de repérer la présence ou l'absence de groupes caractéristiques sur une molécule dont on connaît en général la formule brute.

Il faut repérer sur le spectre, les bandes d'absorption en dehors de la zone des empreintes digitales et autres que celles correspondant à la vibration d'élongation des liaisons C – H des alcanes, puis identifier sur la table, les liaisons correspondant à ces bandes en analysant la valeur des nombres d'onde relevés. Ainsi on en déduit les groupes caractéristiques présents sur la molécule.

4. Table des absorptions classiques

liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde cm^{-1}	Aspect de la bande
O – H alcool libre (solution très diluée)	élongation	3450 - 3700	moyenne et fine
O – H alcool en liaison intramoléculaire		2700 - 3200	large
O – H alcool en liaison intermoléculaire		3150 - 3550	intense et large
N – H amine	élongation	3250 - 3500	faible à moyenne, une ou deux bandes
N – H amide	élongation	3200 - 3600	moyenne, une ou deux bandes
C – H (C linéaire d'un alcyne)	élongation	3250 - 3350	intense et fine
C – H (C triangulaire d'un alcène)	élongation	3000 - 3100	moyenne
C – H (C triangulaire d'un aromatique)	élongation	3000 - 3100	faible
C – H (C tétraédrique)	élongation	2800 - 3000	moyenne, multiple
C – H (C triangulaire d'un aldéhyde)	élongation	2700 - 2900	moyenne, souvent deux bandes
O – H acide carboxylique	élongation	2500 - 3000	intense, large
$\text{C} \equiv \text{C}$	élongation	2100 - 2260	faible à moyenne, absente si l'alcyne est symétrique
$\text{C} \equiv \text{N}$	élongation	2150 - 2260	faible à moyenne
C = O anhydride	élongation	1720 - 1820	intense, deux bandes
C = O chlorure d'acyle	élongation	1770 - 1820	intense
C = O ester	élongation	1700 - 1740	intense
C = O carbonyles	élongation	1700 - 1740	intense, abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison
C = O acide	élongation	1680 - 1720	intense
C = C alcène	élongation	1625 - 1685 variable si conjugaison	faible à moyenne, parfois absente selon la géométrie de l'alcène
C = C aromatique	élongation	1450 - 1600	moyenne, 3 ou 4 bandes, + bandes harmoniques des précédentes entre 1650 et 2000 cm^{-1}
N = O	élongation	1510 - 1580 1325 - 1365	intense, deux bandes
N – H amine amide	déformation	1560 - 1640	moyenne à intense
C – H alcane	déformation	1365 - 1470	moyenne, une bande pour CH_2 , deux bandes pour CH_3
C – O	élongation	1000 - 1450	intense
C – C	élongation	800 - 1200	variable
C – F	élongation	1000 - 1040	intense
C – H aromatique	déformation	675 - 900	Très variable en intensité et en nombre selon le degré de substitution du cycle aromatique
C – Cl	élongation	700 - 800	intense
C – Br	élongation	600 - 750	intense
C – I	élongation	500 - 600	intense

5. Exemples d'application (présentation des bandes d'absorption classiques)

a. Les bandes d'absorption liées à 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 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 -$.

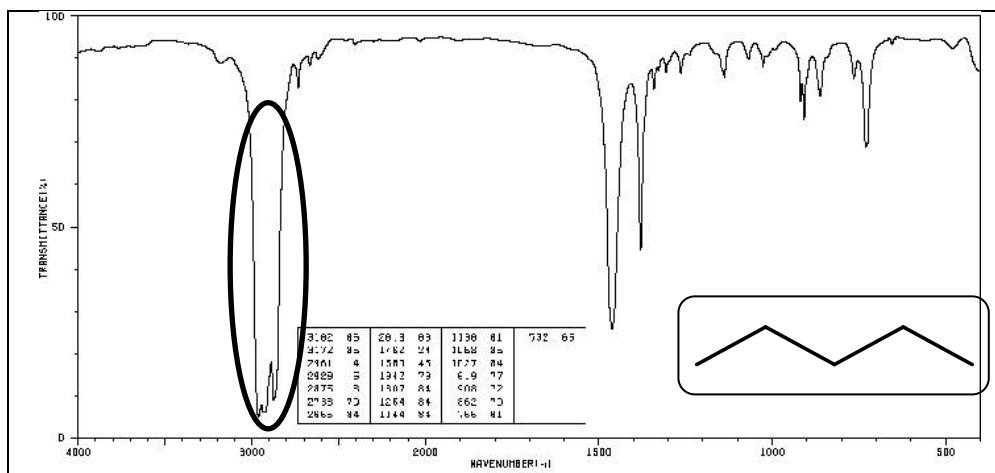


Figure 10 : Spectre d'absorption IR du pentane

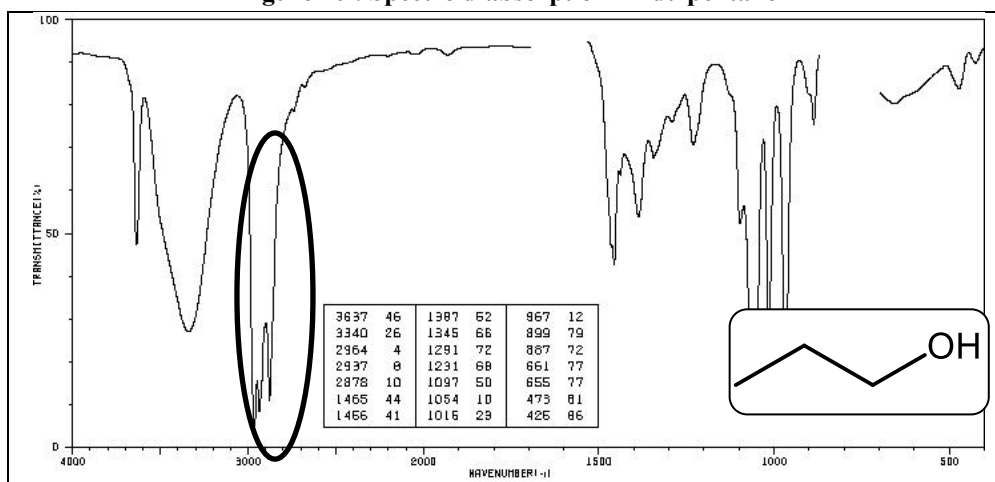


Figure 11 : Spectre d'absorption IR du propan-1-ol

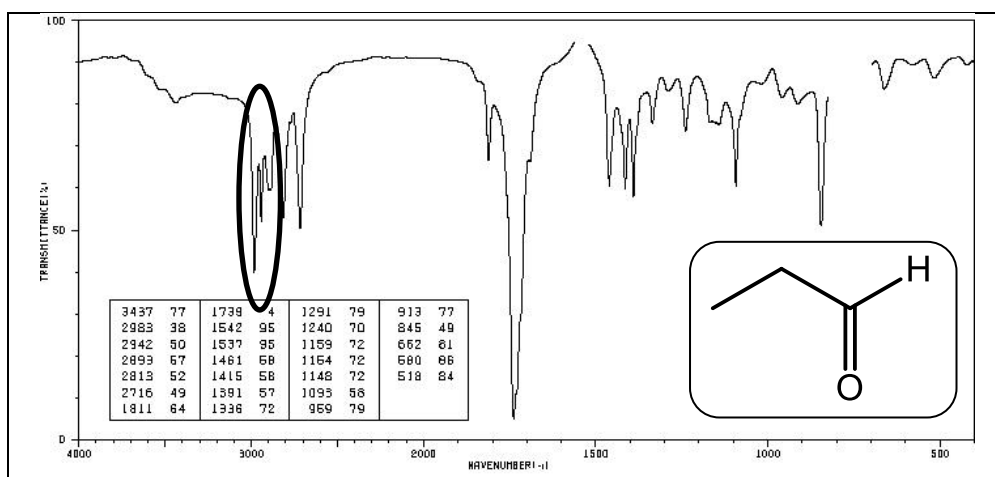


Figure 12 : Spectre d'absorption IR du propanal

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

Seules les vibrations d'élongation de la liaison $\text{C} - \text{H}$ 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

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
$\text{C} - \text{H}$ alcane	élongation	2800 - 3000	moyenne, multiple

difficilement analysables.

b. Groupement caractéristique hydroxy : classe fonctionnel des alcools

Présentons les spectres d'un alcool primaire et d'un alcool secondaire.

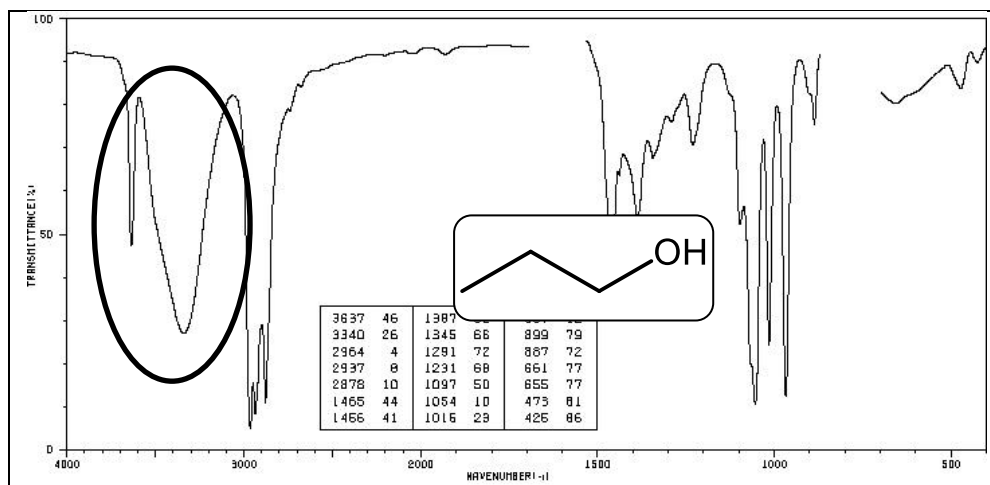


Figure 13 : Spectre d'absorption IR du propan-1-ol

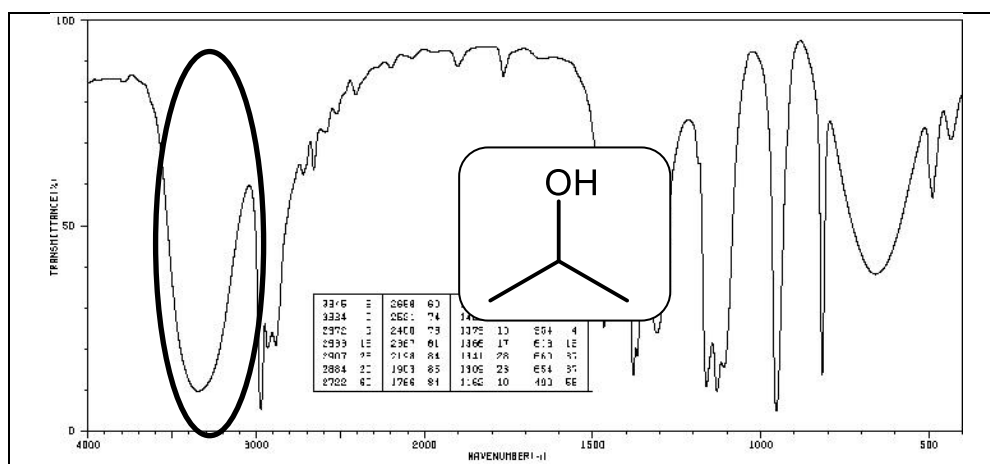


Figure 14 : Spectre d'absorption IR du propan-2-ol

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

C'est la bande d'absorption de la liaison O – H, la bande d'absorption de la liaison C – O se situe dans la zone des empreintes digitales.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O – H (alcool libre)	élongation	3450 – 3670	Moyenne et fine
O – H (alcool en liaison H intermoléculaire)	élongation	3150 – 3550	Intense et large
C – O	élongation	1000 – 1450	Intense

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 (aldéhyde et cétone)

Présentons les spectres d'un aldéhyde et d'une cétone.

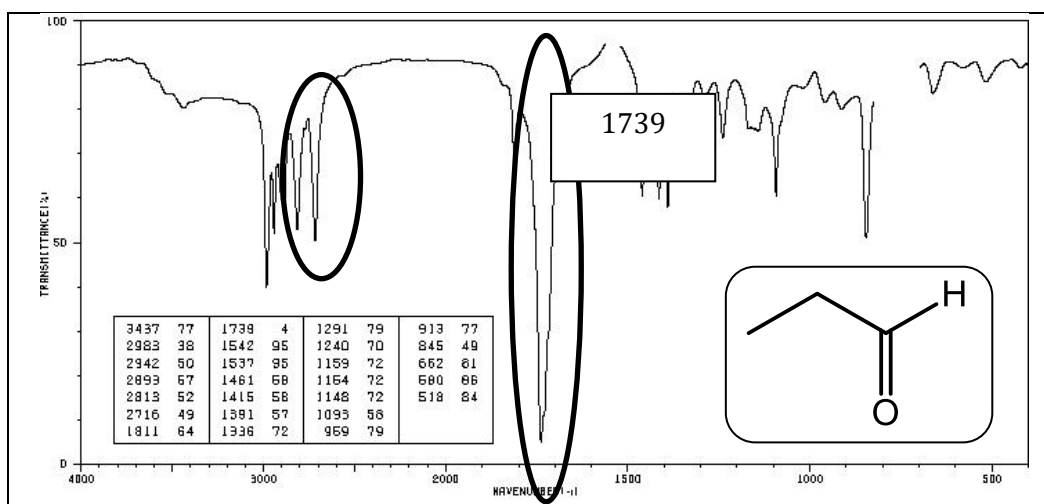


Figure 15 : Spectre d'absorption IR du propanal

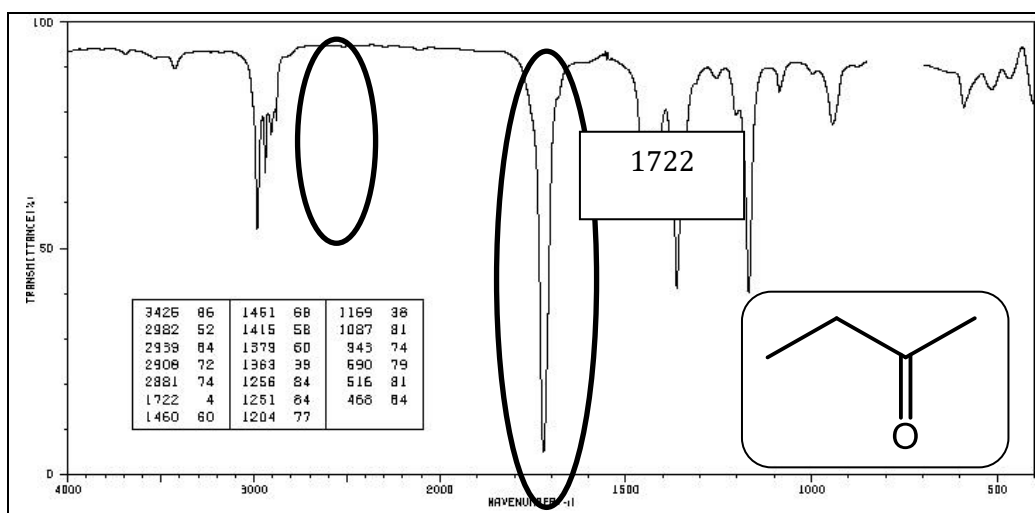


Figure 16 : Spectre d'absorption IR du butan-2-one

Point commun visible à tous les spectres : bande d'absorption fine vers $1720 - 1740 \text{ cm}^{-1}$,

Particularité du spectre de l'aldéhyde : deux bandes proches entre 2700 et 2900 cm^{-1} pour les aldéhydes uniquement.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C – H (aldéhyde)	élongation	2700 – 2900	Moyenne, souvent deux bandes
C = O (carbonyles)	élongation	1700 – 1740	Intense, abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison
C – O	élongation	1000 – 1450	Intense

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 (acide carboxylique)

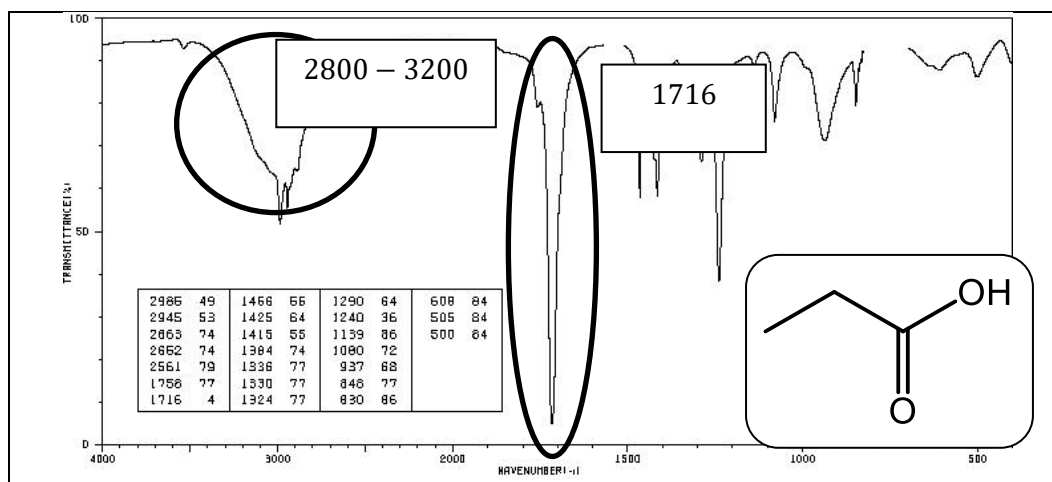


Figure 17 : Spectre d'absorption IR de l'acide propanoïque

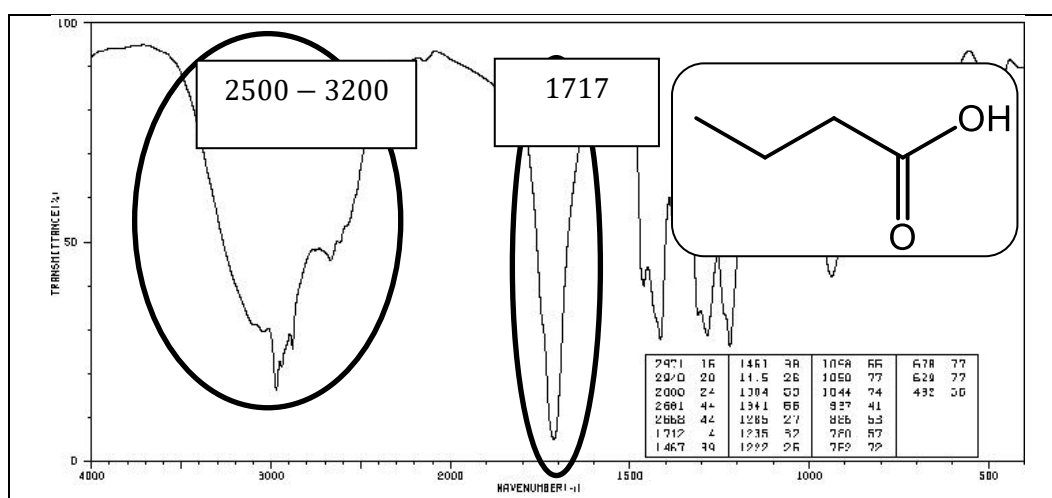


Figure 18 : Spectre d'absorption IR de l'acide butanoïque

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

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 $\text{C}=\text{O}$ entre le groupement carbonyle et le groupement carboxyle.

Il est ainsi possible de distinguer un acide carboxylique, d'une molécule qui contient une fonction alcool et une fonction aldéhyde ou cétone (ex. ci-dessous de la 5-hydroxypentan-2-one).

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O – H (acide carboxylique)	élongation	2500 – 3000	Intense et large
C = O (acide carboxylique)	élongation	1680 – 1720	Intense
C – O	élongation	1000 – 1450	Intense

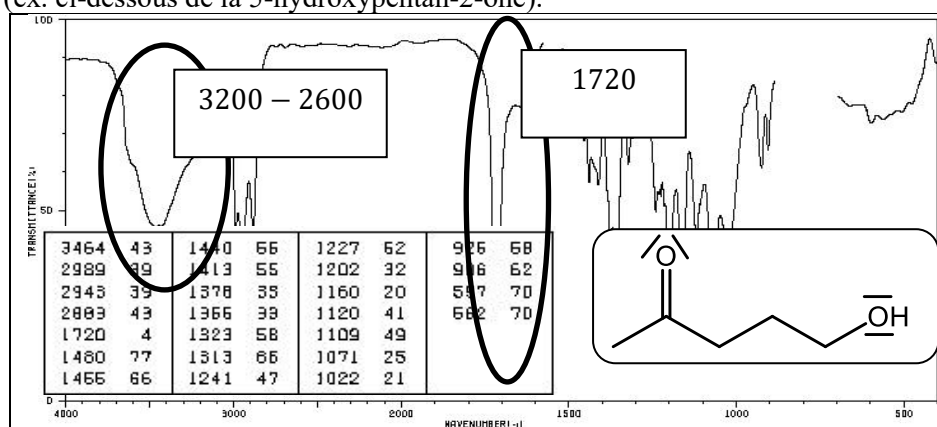


Figure 19 : Spectre d'absorption IR de la 5-hydroxypentan-2-one

e. La double liaison C = C

➤ Alcènes

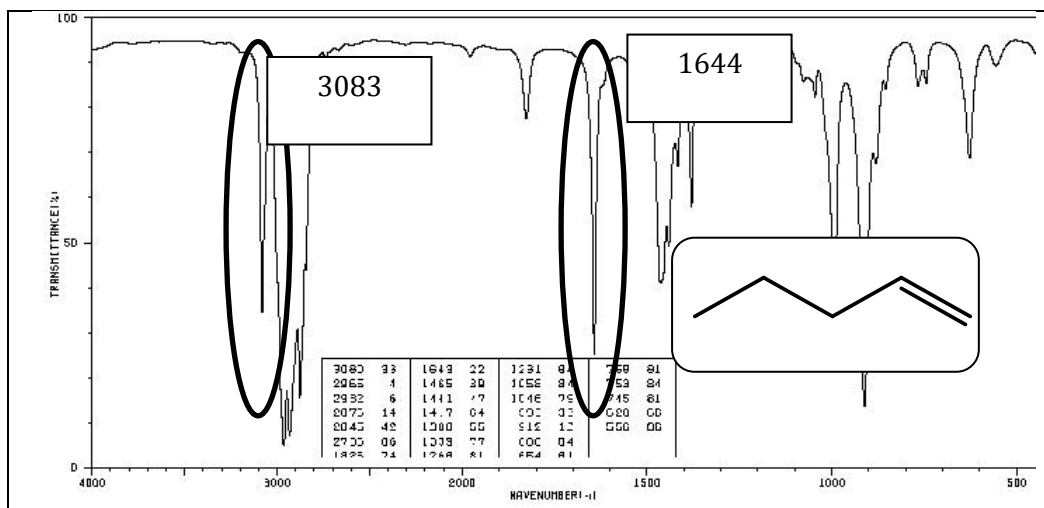


Figure 20 : Spectre d'absorption IR du pent-1-ène

Bandes d'absorption supplémentaire par rapport à l'alcane : bande d'absorption fine entre 1640–1670 cm^{-1} , bande d'absorption fine entre 3000 – 3100 cm^{-1}

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C – H (alcène)	élongation	3000 – 3100	moyenne
C = C (alcène)	élongation	1625 – 1685 Variable si conjugaison	Faible à moyenne

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 peut ne pas apparaître (ex. figure 21)

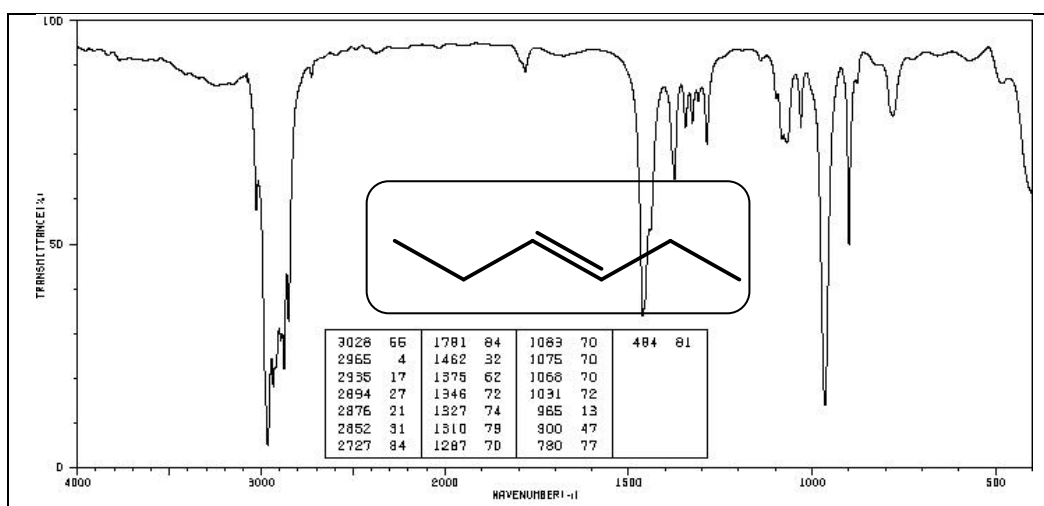


Figure 21 : Spectre d'absorption IR du (E)-hex-3-ène

➤ Cycle aromatique

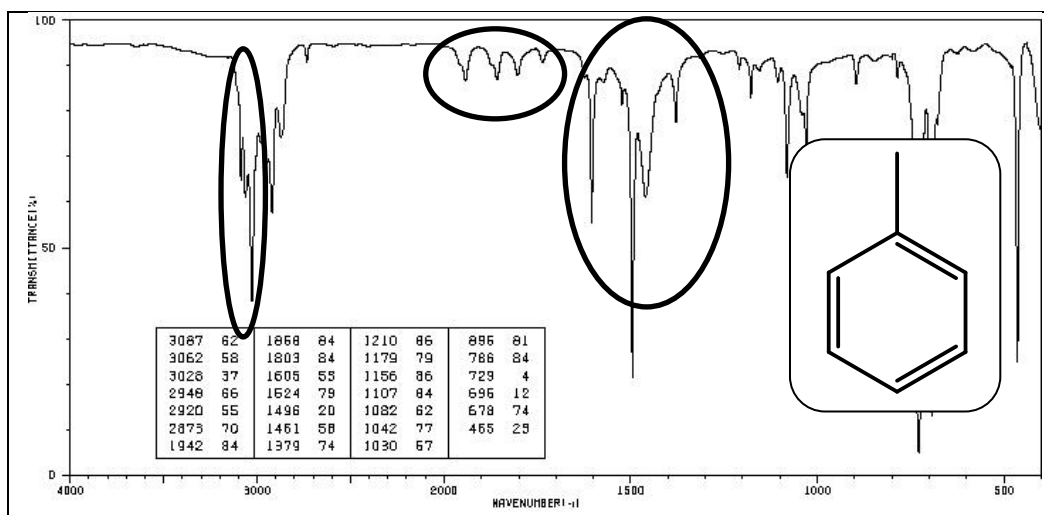


Figure 22 : Spectre d'absorption IR du toluène

Les bandes caractéristiques des composés aromatiques sont difficiles à identifier car elles se situent dans des zones proches des bandes des chaînes carbonées saturées (liaison simple). 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.

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
C – H (aromatique)	élongation	3000 – 3100	Faible
C = C (aromatique)	élongation	1450 – 1600	Moyenne, 3 ou 4 bandes + bandes harmoniques entre 1650 et $2\,000\text{ cm}^{-1}$
C – H (aromatique)	déformation	675 – 900	Très variable en intensité et en nombre selon le degré de substitution du cycle aromatique

III. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton : outil pour identifier la structure de la chaîne carbonée d'une entité chimique organique

Intérêt de la spectroscopie RMN :

La spectroscopie RMN du proton permet d'identifier la structure de la chaîne carbonée d'une entité organique.

1. Principe et allure générale d'un spectre RMN

La spectroscopie RMN du proton permet l'étude de la structure de la chaîne carbonée d'une entité organique. Plongés dans un champ magnétique, les noyaux d'atomes d'hydrogène (protons) sont susceptibles d'être excités (inversion de leur spin) et d'absorber une radiation monochromatique dont la fréquence est fonction :

- du champ magnétique appliqué (dépend de l'appareil utilisé),
- de l'environnement chimique du proton considéré.

Lors de l'enregistrement d'un spectre RMN, tous les protons d'une entité chimique sont excités simultanément et se dés excitent ensuite à une fréquence particulière, appelée fréquence de résonance, caractéristique d'un proton donné dans un environnement donné, ce qui se traduit sur l'enregistrement par un signal.

Sur un spectre RMN (voir ci-contre), l'axe des ordonnées représente l'intensité du signal en unités arbitraires et celui des abscisses représente une grandeur liée à la fréquence de résonance des protons : **le déplacement chimique δ** , en parties par million (ppm), indépendant de l'appareil utilisé :

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

Avec :

ν_0 : fréquence de résonance du proton isolé (fréquence imposée par le champ magnétique de l'appareil et donc variable d'un appareil à l'autre, elle est souvent indiquée par le fabricant).

ν_i : fréquence de résonance du proton considéré dans l'entité

$\nu_{\text{réf}}$: 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.

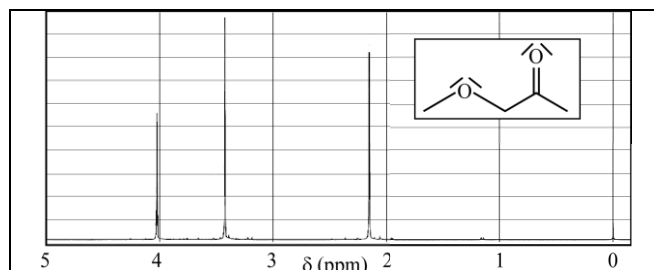


Figure 23 : Exemple de spectre RMN

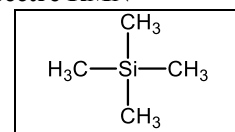


Figure 24 : TMS

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 entités organiques étudiées possèdent une fréquence de résonance supérieure à celle du TMS, le pic est donc bien séparé des autres, à droite du spectre, et les déplacements chimiques usuels sont positifs.

2. Évolution du déplacement chimique

La fréquence de résonance du proton dépend de son voisinage (voir table à la fin du document) :

- plus la densité électronique au voisinage du proton est importante, plus la **fréquence de résonance est faible (déplacement chimique faible)** : le proton est dit **blindé**,
- plus la densité électronique au voisinage du proton est faible, plus la **fréquence de résonance est importante (déplacement chimique important)** : le proton est dit **déblindé**.

Rôle des effets électroniques attracteurs sur le déblindage :

Le proton est d'autant plus déblindé qu'il est à proximité (en termes de nombre de liaisons) d'un atome ou groupe d'atomes à effet électronique attracteur :

- de type inductif : atome très électronégatif,
- de type mésomère : groupe mésomère attracteur.

Remarques :

- Les liaisons multiples influent sur le blindage des protons à proximité comme c'est le cas pour le proton de la fonction aldéhyde : 9,5 – 10 ppm, et ceux portés par les cycles aromatiques : 7,0 – 9,0 ppm.
- Les déplacements chimiques des protons échangeables (fonction relativement acide), comme ceux des groupes OH et NH, sont très variables.

3. Notion de protons chimiquement équivalents : courbe d'intégration

Équivalence de déplacement chimique : équivalence chimique

Remarques :

- On retiendra que les protons au sein d'un groupe méthyle (CH_3) sont toujours équivalents de par la libre rotation autour des liaisons $\text{C} - \text{C}$, deux protons au sein d'un groupe CH_2 sont généralement équivalents sauf en cas de présence d'un atome de carbone asymétrique dans l'entité chimique (analyse hors programme).
- Deux protons éthyléniques (liés à une double liaison $\text{C} = \text{C}$) ne sont pas systématiquement équivalents du fait de l'impossibilité de rotation de la double liaison $\text{C} = \text{C}$.
- De manière générale si deux protons sont symétriques au sein de l'entité par rapport à un plan de symétrie, ou par rapport à un centre de symétrie, alors ils sont équivalents.

L'aire sous la courbe d'un signal RMN est proportionnelle au nombre de protons équivalents résonnant pour ce signal. On peut alors tracer la **courbe d'intégration** du spectre, constituée de paliers. La hauteur de chaque saut vertical est proportionnelle aux nombres de protons responsables de ce signal.

Méthode :

- on mesure la hauteur de chaque pic de la courbe d'intégration,
- en connaissant le nombre total de proton au sein de l'entité chimique on remonte au nombre de protons correspondant à chaque pic.

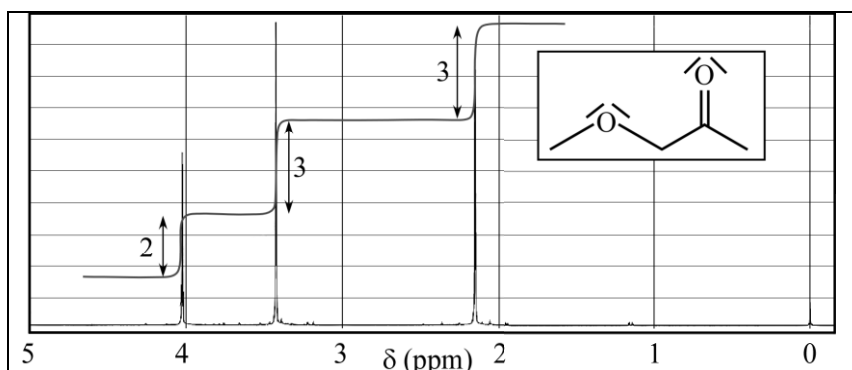


Figure 25 : Exemple de spectre avec courbe d'intégration

4. Couplages

a. Couplages simples du 1^{er} ordre : type A_mX_p

Le signal de résonance associé à un groupe de protons équivalents peut être constitué de plusieurs pics, il est alors appelé **multiplet**. Ceci est dû aux interactions, appelées couplages, entre le proton résonant et les protons à proximité. Nous ne considérons que les **couplages, dits du premier ordre**, entre le(s) proton(s) résonant(s) et les **protons séparés par trois liaisons, simples ou multiples (c'est-à-dire porté par les atomes de carbones voisins)**.

Règle des $(p + 1)$ -uplets

Les intensités relatives des pics au sein d'un multiplet, dû au couplage avec des protons équivalents, suivent la règle du triangle de Pascal ci-contre.

Cas particuliers :

- Les protons portés par un même atome de carbone d'une double liaison peuvent ne pas être équivalents, ils résonneront à deux déplacements chimiques différents et on observera un couplage mutuel.
- Les couplages avec les protons dits échangeables (portés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre) ne sont pas toujours visibles, comme c'est le cas dans la molécule d'éthanamine dont le spectre RMN est présenté ci-dessous.
- De plus ces protons échangeables, peuvent faire apparaître des signaux larges dont l'intégration donne un résultat erroné.

n	multiplicité	intensité relative
0	singulet	1
1	doublet	1 1
2	triplet	1 2 1
3	quadruplet	1 3 3 1
4	quintuplet	1 4 6 4 1

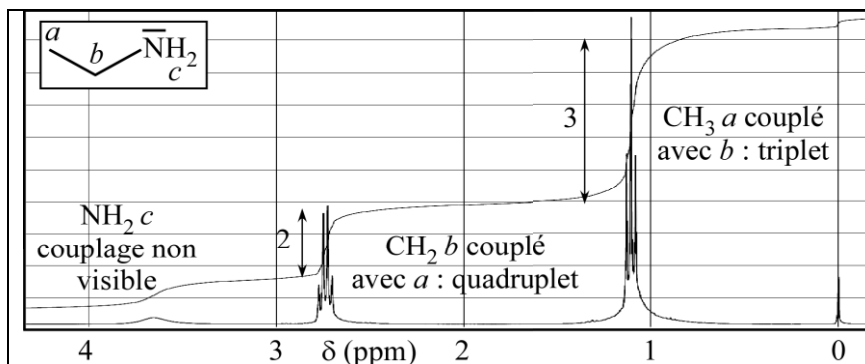
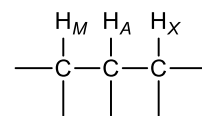


Figure 26 : Exemple de spectre avec couplage

b. Couplages multiples du 1^{er} ordre : type $A_m M_p X_q$

Lorsque les protons voisins ne sont pas équivalents entre eux, la règle des $(p + 1)$ -uplets n'est pas toujours vérifiée. Il n'y a pas donc pas de règle, l'analyse s'effectue au cas par cas. Pour comprendre le principe il faut analyser plus précisément la notion de couplage entre deux atomes d'hydrogène. Le couplage est caractérisé par une constante de couplage notée J qui permet de déterminer l'écart de déplacement chimique entre les deux pics créés par le couplage.



On s'intéresse à la résonance de l'atome d'hydrogène A . La résonance de H_A étant couplé avec celle de H_M (constante de couplage J_{AM}), donne naissance à un doublet lui-même scindé en deux doublets, étant donné le couplage avec H_X (constante de couplage $J_{AX} < J_{AM}$). On obtient ainsi un doublet de doublet.

Mais si H_X et H_M sont équivalents, alors $J_{AM} = J_{AX}$ et les doublets se recoupent : on retrouve le triplet. (si les couplages sont très proches on peut aussi retrouver le triplet).

Cas général :**5. Analyser un spectre RMN au regard d'une structure moléculaire donnée**

L'analyse peut se résumer à l'aide un tableau que l'on complète au fur et à mesure

1. Analyse des groupes de protons équivalents

- Identifier sur la structure proposée le nombre de groupe de protons équivalents, leur attribuer une lettre.
- Repérer sur le spectre le nombre de signaux.

2. Analyse de la courbe d'intégration

- Si la courbe d'intégration est donnée, déterminer le nombre de protons associés à chaque signal.
- Analyser la correspondance avec la structure moléculaire proposée.
- Attribuer les signaux ne présentant pas d'ambiguïté aux groupes de protons correspondants.

3. Analyse de la multiplicité

- Pour chaque groupe de protons équivalents, compter le nombre de protons avec lesquels ils sont couplés.
- En déduire la multiplicité du signal attendue dans le cas d'un couplage avec des protons tous équivalents ou non (dans les cas complexes on ne cherche pas à déterminer l'allure exacte du signal et on note dans l'analyse : multiplet)
- Repérer sur le spectre le signal correspondant.

4. Analyse des déplacements chimiques

En général, les trois étapes précédentes ont permis de valider ou d'invalider la structure proposée et d'attribuer chaque signal à un groupe de protons équivalents. Il s'agit ensuite de vérifier que les déplacements chimiques de chaque groupe de protons correspondent à leur environnement. Ceci dit un tableau vous est présentée page suivante.

6. Table de spectroscopie RMN

La notation **M** représente indifféremment les groupements CH₃, CH₂ ou CH, avec C tétraédrique, *R* représente une chaîne hydrogénocarbonée, Ph le groupe phényle, Ar un cycle aromatique.

Type de protons	δ (ppm)	Type de protons	δ (ppm)
M – CH₂R	0,8 - 1,6	M – CO – NR₂ (R ou H)	1,8 - 2,4
M – C – C = C	1,0 - 1,8	M – C – C ≡ N	1,2 - 2,0
M – C = C	1,6 - 2,6	M – C ≡ N	2,2 - 3,0
M – C – C ≡ C	1,2 - 1,8	M – C – NH₂(ou NR₂)	1,0 - 1,7
M – C ≡ C	1,6 - 2,8	M – C – N⁺R₃	1,4 - 2,1
M – C – Ph	1,1 - 1,8	M – NH₂ et M – NR₂	2,2 - 3,0
M – Ph	2,2 - 2,8	M – N⁺R₃	3,0 - 3,6
M – C – X (X : F, Cl, Br ou I)	1,5 - 2,2	M – C – NH – CO – R	1,1 - 1,8
M – X (X : Br ou Cl)	2,7 - 4,1	M – NH – CO – R	3,0 - 3,8
M – I	2,2 - 4,2	M – C – NO₂	1,6 - 2,5
M – F	4,2 - 4,8	M – NO₂	4,1 - 4,4
M – C – OH ou OR ou OPh	1,1 - 2,0	M – C – SH (ou SR)	1,2 - 1,9
M – OH ou OR	3,2 - 3,8	M – SH (ou SR)	2,1 - 3,2
M – OPh	3,8 - 4,6	C = C – H	4,3 - 7,2
M – C – O – CO – R(ou Ph)	1,3 - 2,0	C ≡ C – H	1,7 - 3,4
M – O – CO – R(ou Ph)	3,6 - 5,0	Ar – H	7,0 - 9,0
M – C – CHO	1,1 - 1,7	OHC – R(ou Ar)	9,5 - 10,0
M – C – CO – R(ou Ph)	1,0 - 2,0	COOH	8,5 - 13
M – CHO et M – CO – R	2,1 - 2,6	HO – R	0,5 - 6,0
M – CO – Ph	2,4 - 3,4	HO – Ar	4,0 - 12,5
M – C – COOH (ou COOR)	1,1 - 1,9	R – CO – NH –	5,0 - 8,5
M – COOH et M – COOR	1,8 - 2,6	–HN – R(ou Ar)	0,5 - 5,0
M – C – CO – NR₂ (R ou H)	1,1 - 1,8	C = C – OH	9 - 17