

ANALYSE DE SPECTRES IR ET RMN



Capacité(s) contextualisée(s) mise(s) en jeu durant l'activité :

- ✓ Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.
- ✓ Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données.
- ✓ Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- ✓ Identifier les protons équivalents.
- ✓ Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins.

Situation de départ

A la fin de l'activité, vous disposez des spectres infrarouges et RMN de 7 molécules allant de A à G ainsi que de leurs formules brutes.



Problème

(analyser, réaliser, valider, communiquer)



A l'aide des documents suivants et de vos connaissances, déterminer le nom de chacune de ces 7 molécules.

Toute prise d'initiative sera valorisée.

L'ensemble de la démarche suivie et des calculs correspondants doivent apparaître de manière détaillée.

Documents



(s'approprier)

Doc.1 : Principe de la spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est une **spectroscopie d'absorption** basée sur les interactions rayonnement-matière.

Une onde électromagnétique de fréquence ν_0 peut être absorbée par une molécule qui va ainsi passer d'un niveau énergétique à un autre (**Fig.1**).

L'absorption n'est possible que si l'énergie de l'onde correspond à la différence d'énergie entre les deux niveaux énergétiques :

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

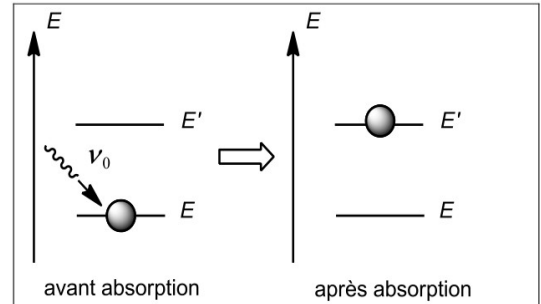


Fig.1 Absorption de rayonnement électromagnétique

En spectroscopie IR, l'onde est caractérisée par son **nombre d'onde** en cm^{-1} :

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

Une molécule possède une **énergie propre** qui peut être décomposée trois termes indépendants :

$$E = E_{el} + E_v + E_r$$

E_{el} : énergie **électronique**.

E_v : énergie **vibrationnelle** associée aux mouvements des atomes autour de leurs positions d'équilibre sans mouvement d'ensemble (**Fig.2**).

E_r : énergie **rotationnelle**, associée aux mouvements de rotation de la molécule autour d'un axe passant par le centre d'inertie.

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

Fig.2 Exemples des modes de vibration d'un groupement CH_2

Animations :

<http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#>

<http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#>

Toutes ces énergies sont quantifiées (**Fig.3**) et sont propres à une molécule.

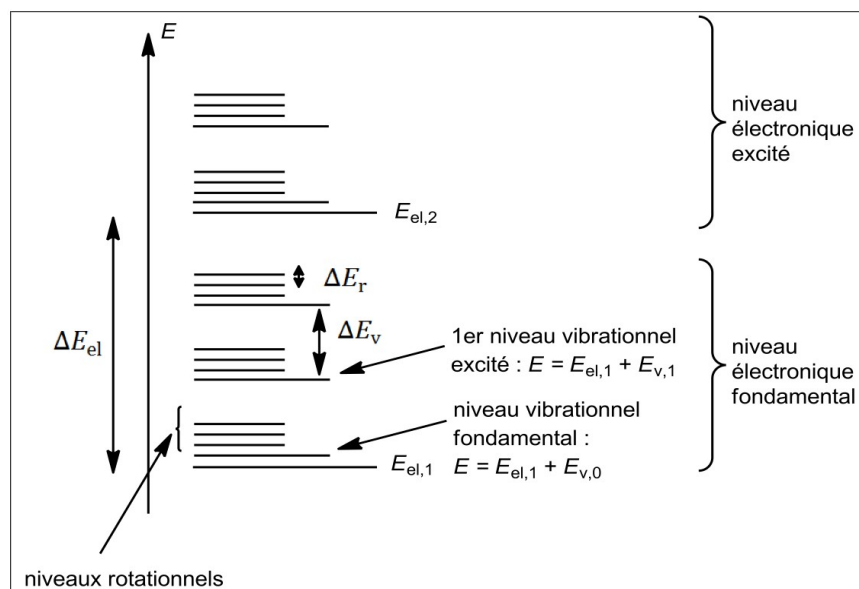


Fig.3 Niveaux énergétiques d'une molécule

La différence entre deux niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels ne sont pas du même ordre de grandeur :

$$\Delta E_r \ll \Delta E_v \ll \Delta E_{el}$$

La spectroscopie IR 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 :

$$\sigma_0 \approx 500 \text{ cm}^{-1} \text{ à } 4000 \text{ cm}^{-1}$$

Animation :

<http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#>

En réalité une transition entre niveaux vibrationnels s'accompagne d'un changement de niveau rotationnel (**Fig.4**).

On obtient alors une bande d'absorption et non une série de pics à cause de la précision du spectromètre.

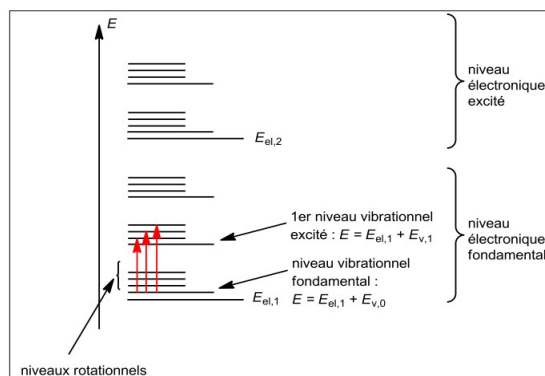


Fig.4 Transitions rotation-vibrationnelles

Doc.2 : Table spectroscopique IR simplifiée

liaison	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
O-H alcool libre	3580-3670	F ; fine
O-H alcool lié	3200-3400	F ; large
N-H amine	3100-3500	m
N-H amide	3100-3500	F
$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$	3000-3100	m
$\text{C}_{\text{tét}}\text{-H}$	2800-3000	F
$\text{C}_{\text{tri}}\text{-H}$ aldéhyde	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	2500-3200	F à m ; large
C=O ester	1700-1740	F
C=O amide	1650-1740	
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730	F
C=O acide	1680-1710	F
N-H amine ou amide	1560-1640	F ou m

Animation :

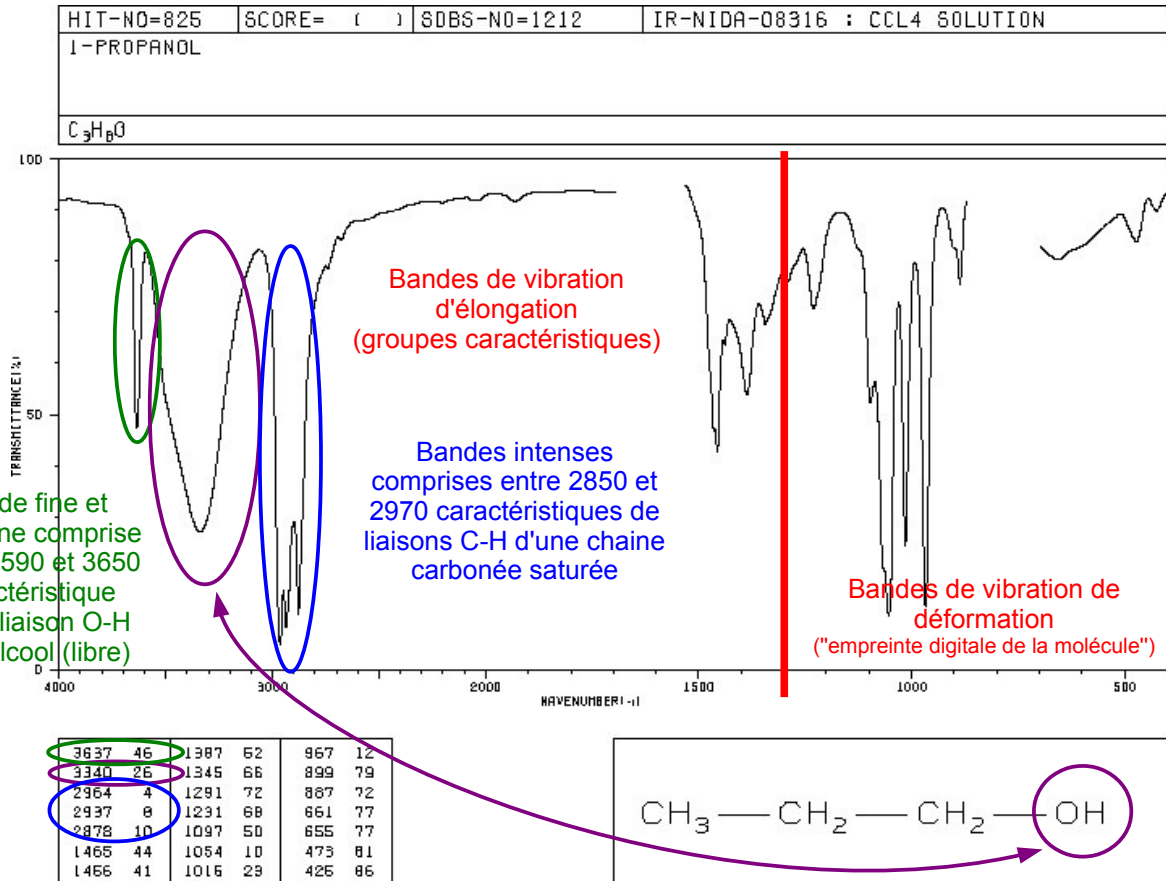
<http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#>

Au final, la présence de certaines bandes d'absorption caractéristiques dans un spectre IR propre à un type de liaison permet d'identifier les groupes caractéristiques d'une molécule.

Doc.3 : Analyse d'un spectre IR

Un spectre IR représente la variation de la transmittance en % d'un échantillon en fonction du nombre d'onde en cm^{-1} de l'onde incidente.

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



Bande large et intense comprise entre 3200 et 3600 caractéristique d'une liaison O-H d'un alcool (lié)

La zone des empreintes digitales sera souvent difficile à analyser...

Animation :

<http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#>

La plupart du temps, un spectre IR ne suffira pas à identifier une molécule. Pour cela, il faudra également étudier en parallèle son spectre RMN et son spectre de masse.

Doc.4 : Principe de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

A la différence des spectroscopie IR et UV-visible, la RMN n'est pas une **spectroscopie** d'absorption mais **de résonance**.

Le **noyau de l'atome d'hydrogène (proton)** se comporte comme un **petit aimant**.

Un aimant possède un moment magnétique que l'on peut symboliser par un vecteur. En l'absence de champ magnétique les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire (**Fig.1**).

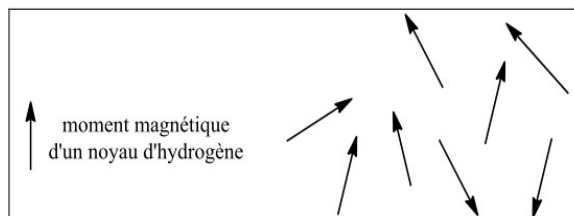


Fig.1 Moments magnétiques orientés aléatoirement

Soumis à un champ magnétique les moments magnétiques des noyaux s'orientent. Deux orientations sont possibles : parallèlement au champ magnétique ou anti-parallèlement (**Fig.2**).

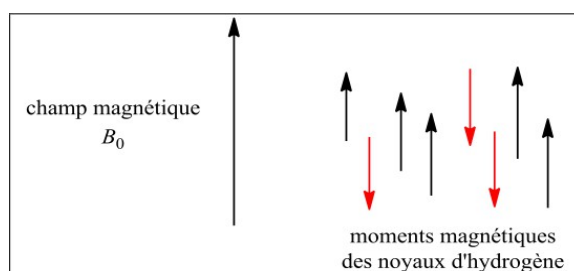


Fig.2 Moments magnétiques orientés en présence d'un champ magnétique extérieur

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

Animation :

<http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#>

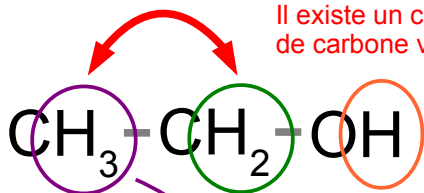
Doc.5 : Analyse d'un spectre RMN

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

Le déplacement chimique est une grandeur qui ne dépend pas de B_0 permettant d'avoir des spectres universels.

Couplage :

Il existe un couplage entre les atomes d'hydrogène portés par des atomes de carbone voisins. On observe alors un multiplet de **n+1 pics** (Fig.3).

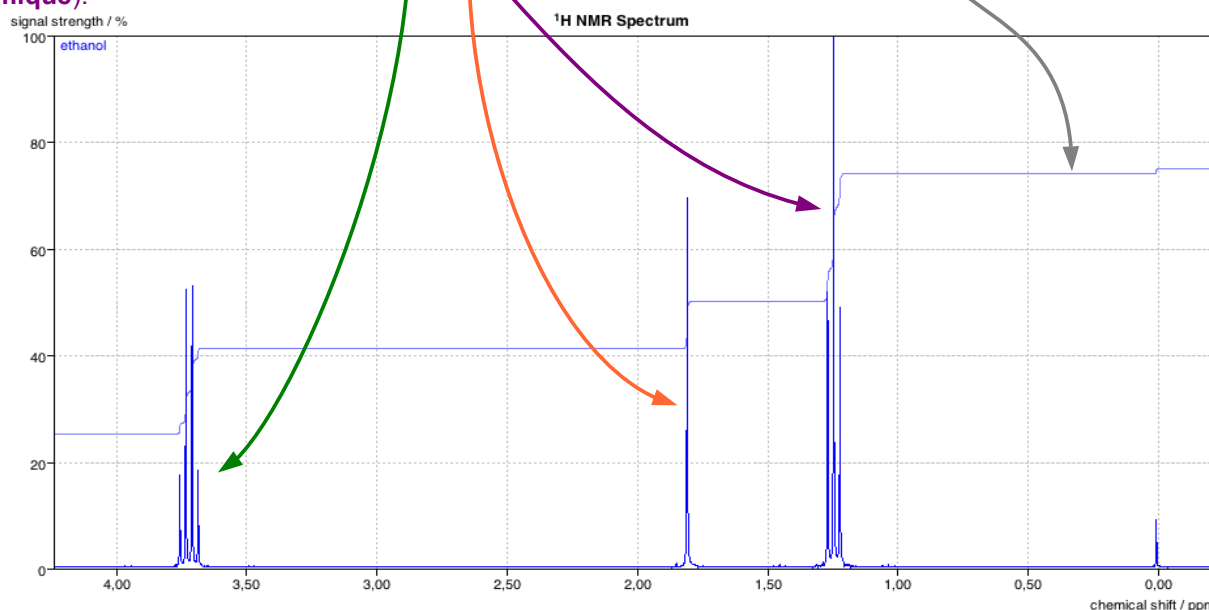


H équivalents :

Des atomes d'hydrogènes sont dits magnétiquement équivalents s'ils résonnent rigoureusement à la même fréquence (**même environnement chimique**).

Courbe d'intégration :

La hauteur de cette courbe est proportionnelle à l'aire se trouvant sous les pics du spectre. Elle donne une information concernant le nombre d'hydrogène résonnant à chaque fréquence.



La plupart des **couplages** avec les **protons** des fonctions **alcool** et **amine** ne sont pas observés.

Animations :

<http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#>



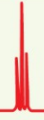



<http://www.rsc.org/learn-chemistry/collections/spectroscopy/introduction#>

Doc.6 : Table de déplacement chimique et allure du massif d'un proton en fonction de son environnement

La fréquence de résonance du proton dépend de son voisinage.

Proton	δ (en ppm)
H-C-C	0,5-1,5
H-C-C-O	1,4-2,0
H-C-C=C	1,6-2,3
H-C-Ar	2,3-3,0
H-C-CO-	2,2-2,7
H-C-CO-O-	2,0-2,3
H-C-O-C	3,3-3,7
H-C-OH	3,4-3,0
H-C-O-Ar	3,8-4,3
H-C-O-CO-	3,7-4,8
H-O-C-	1,0-6,0
H-C-N-	2,3-2,8
H-C-C=C-CO	2,0-2,4
H-C=C-CO	4,0-6,5
H-C-X avec X = {F, Cl, Br, I}	1,9-4,2
H-C-C-X	1,5-1,9
H-CO-	9,5-12
-CO-O-H	9,0-12
Ar-H	6,0-8,5

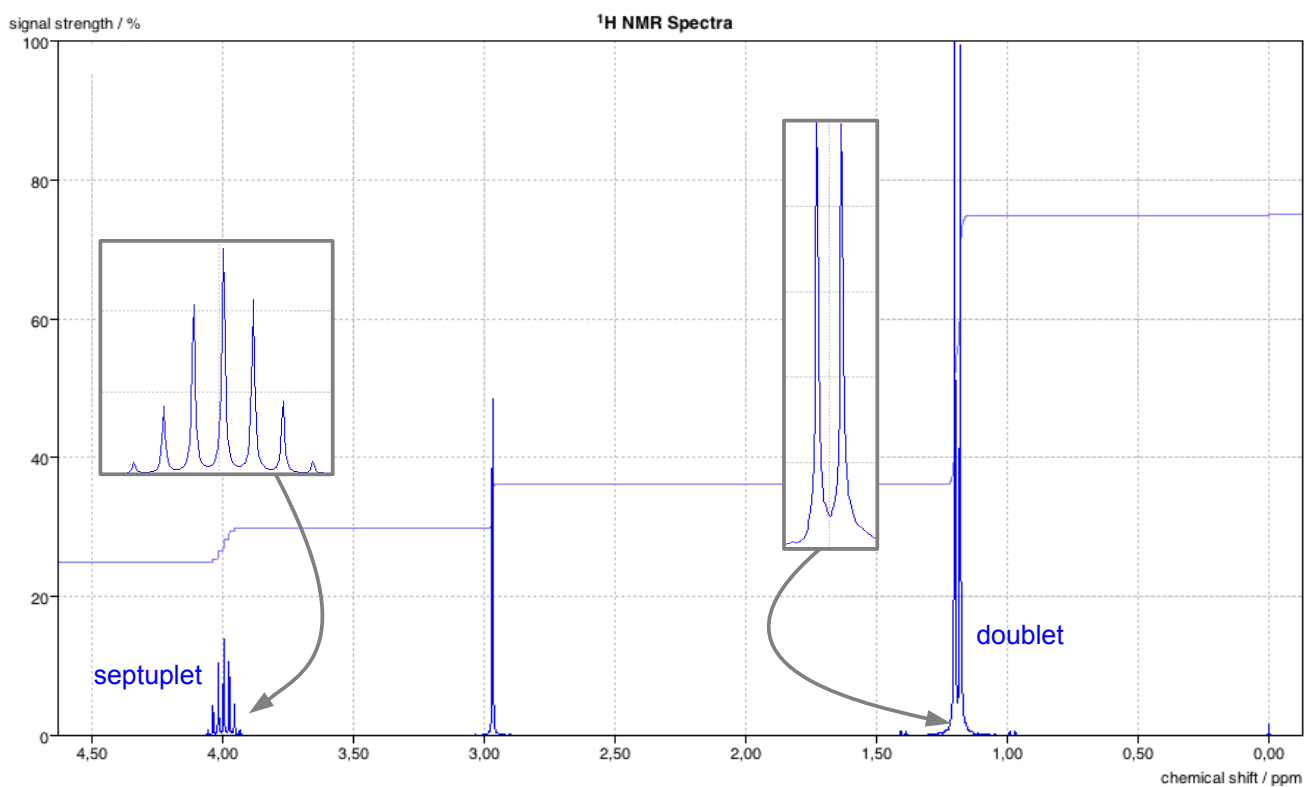
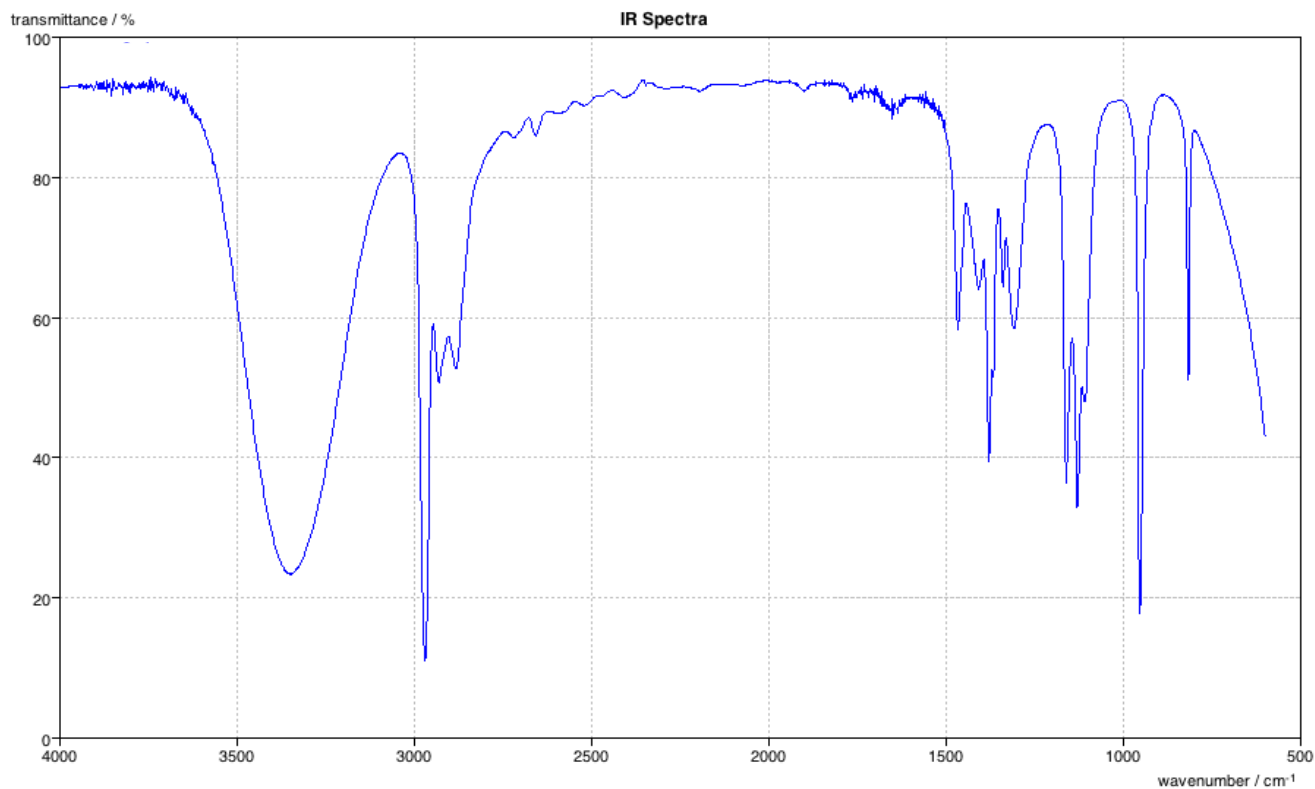
Ar = aromatique

Allure du massif	Nom	Nombre de protons voisins (= nombre d'atomes d'hydrogène portés par l'atome de carbone adjacent)
	Singulet	Le proton à l'origine du signal n'a pas de proton voisin.
	Doublet	Le proton à l'origine du signal a 1 proton voisin.
	Triplet	Le proton à l'origine du signal a 2 protons voisins.
	Quadruplet	Le proton à l'origine du signal a 3 protons voisins.
	Quintuplet	Le proton à l'origine du signal a 4 protons voisins.
	Multiplet de forme complexe	Signal non analysable.

Source : Livre chimie Term S BELIN

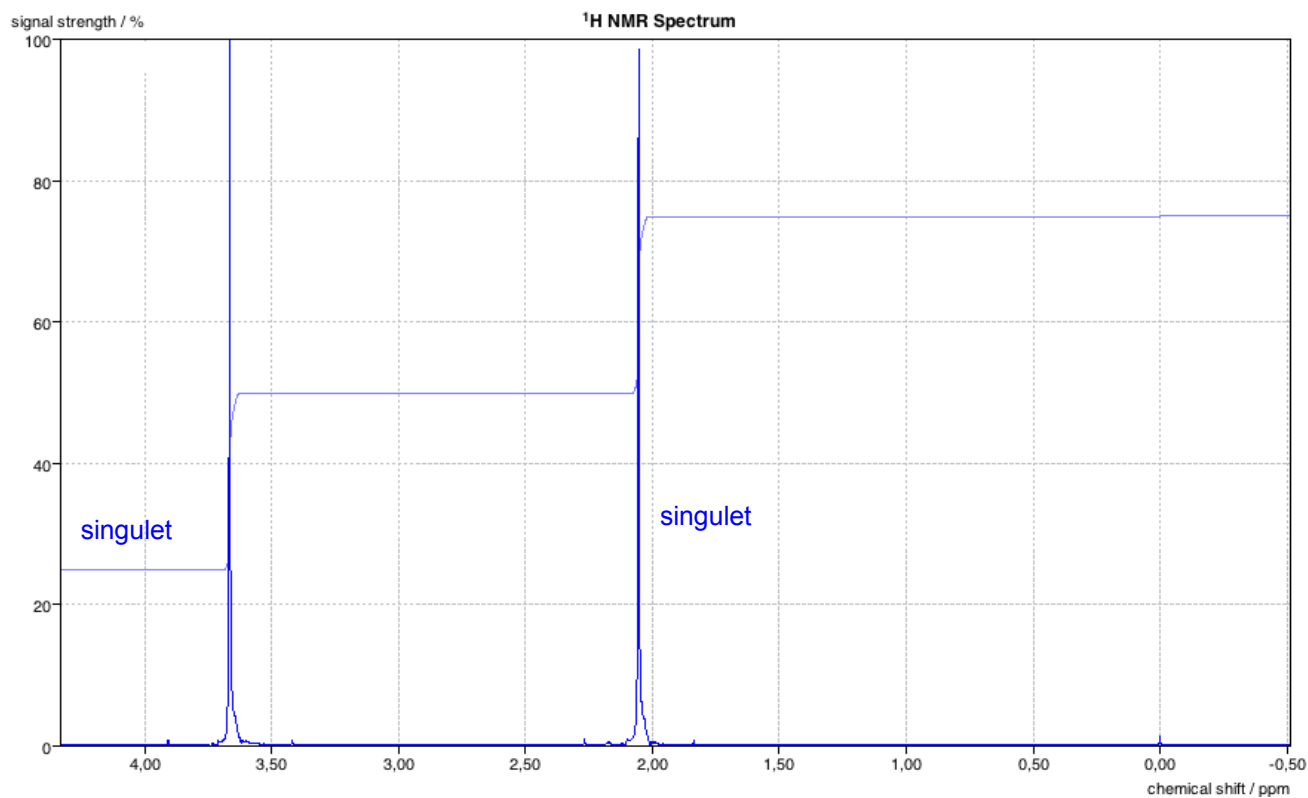
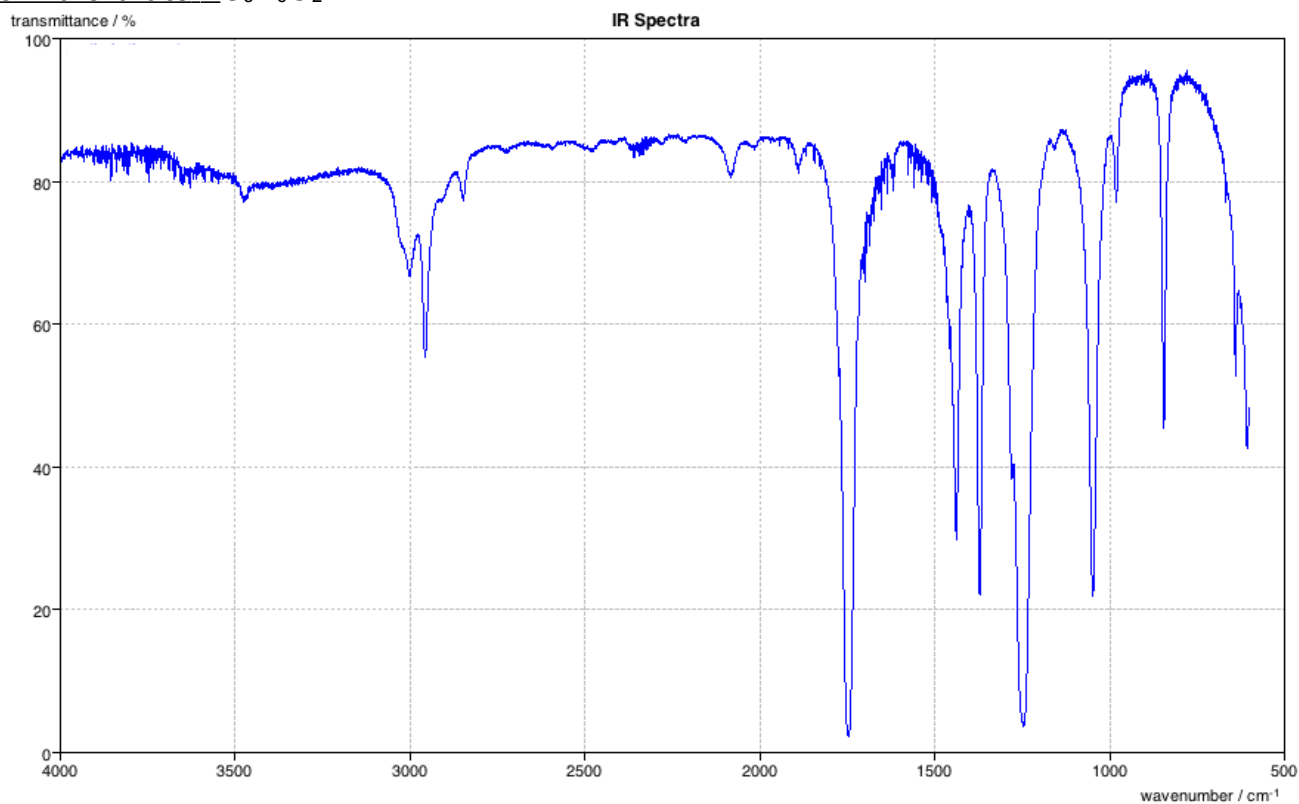
MOLECULE A

Formule brute : C_3H_8O



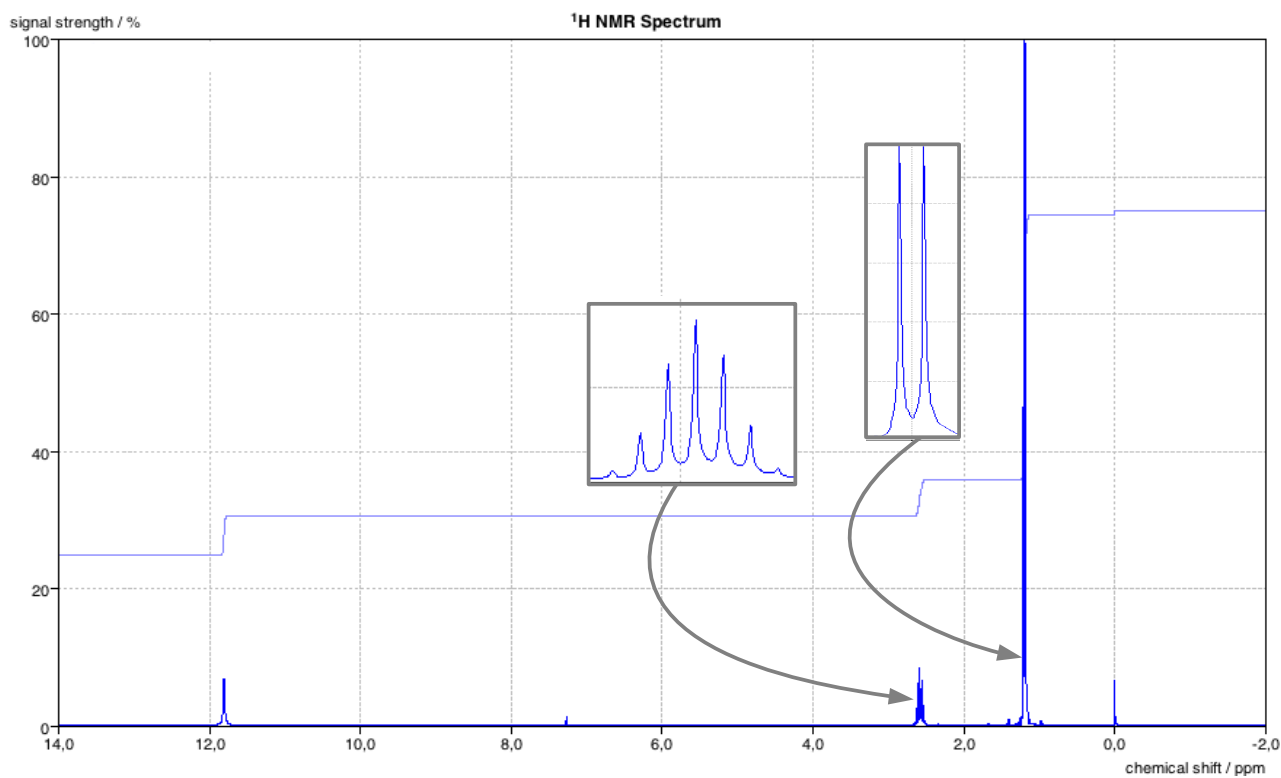
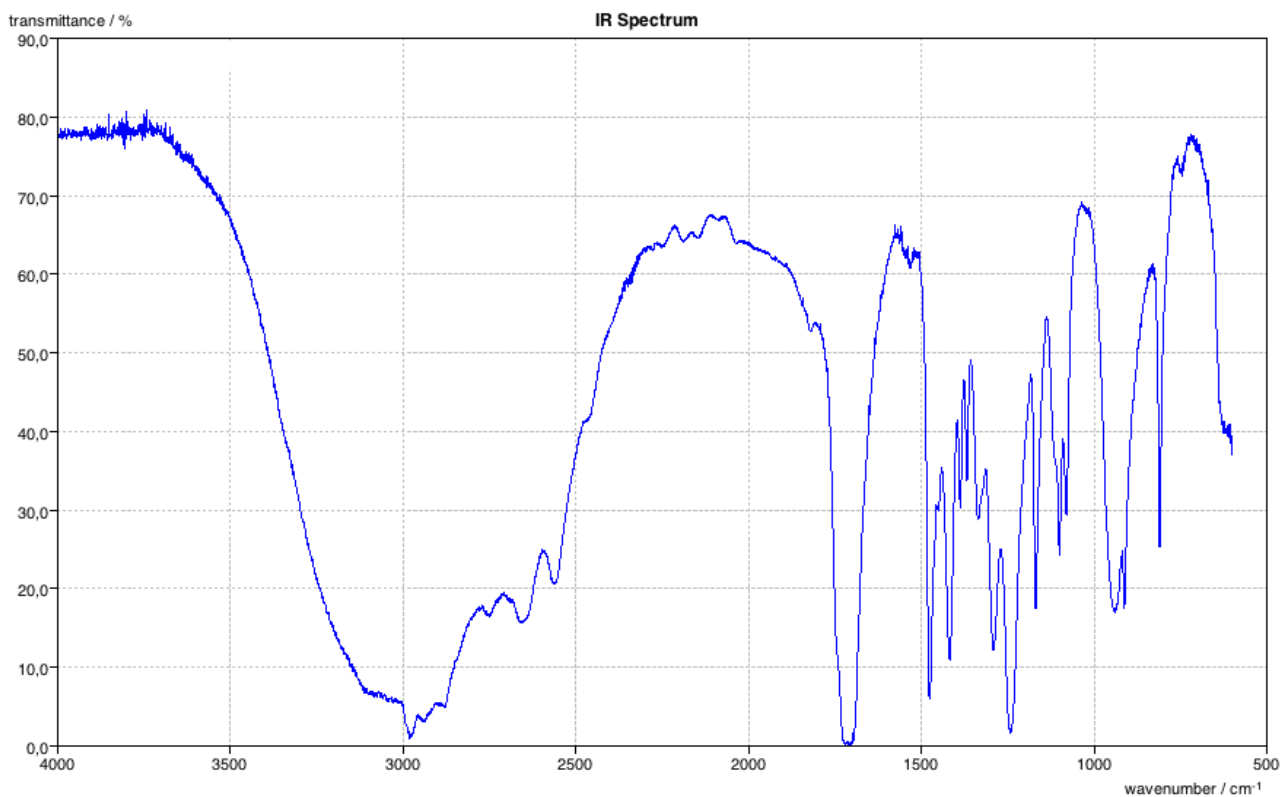
MOLECULE B

Formule brute : $C_3H_6O_2$



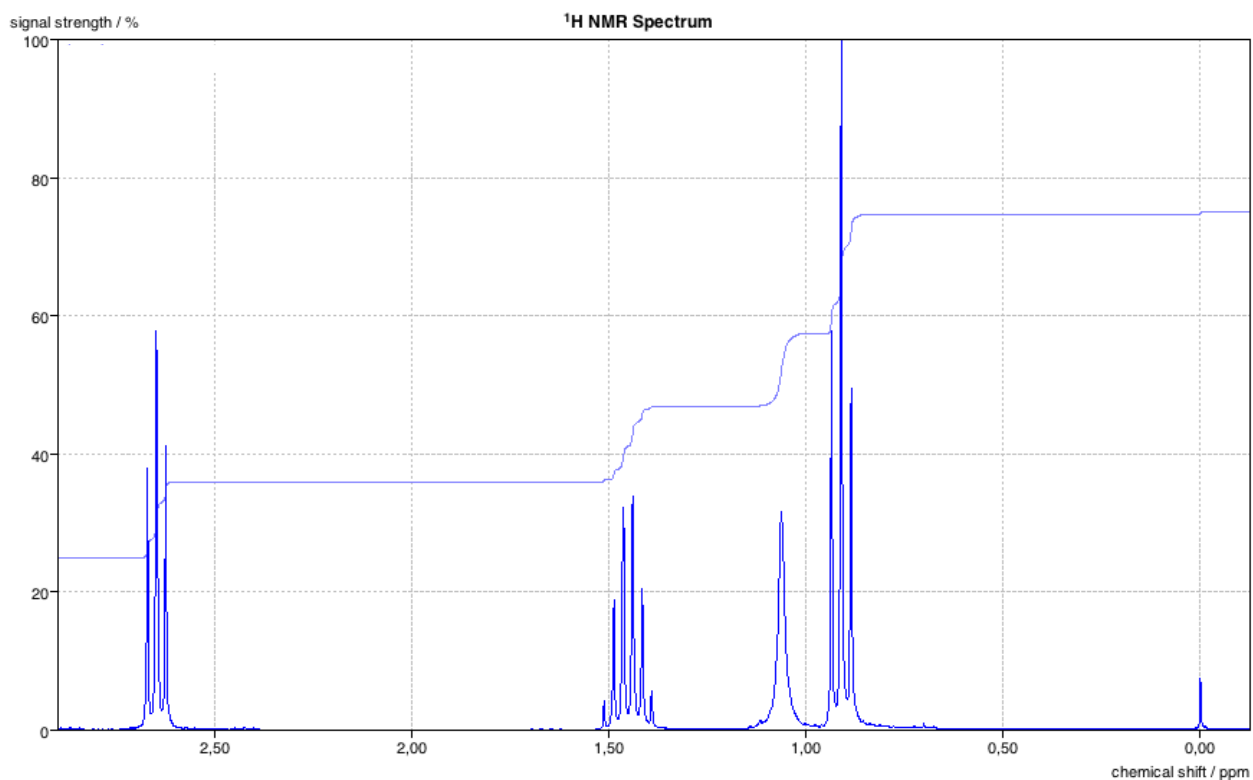
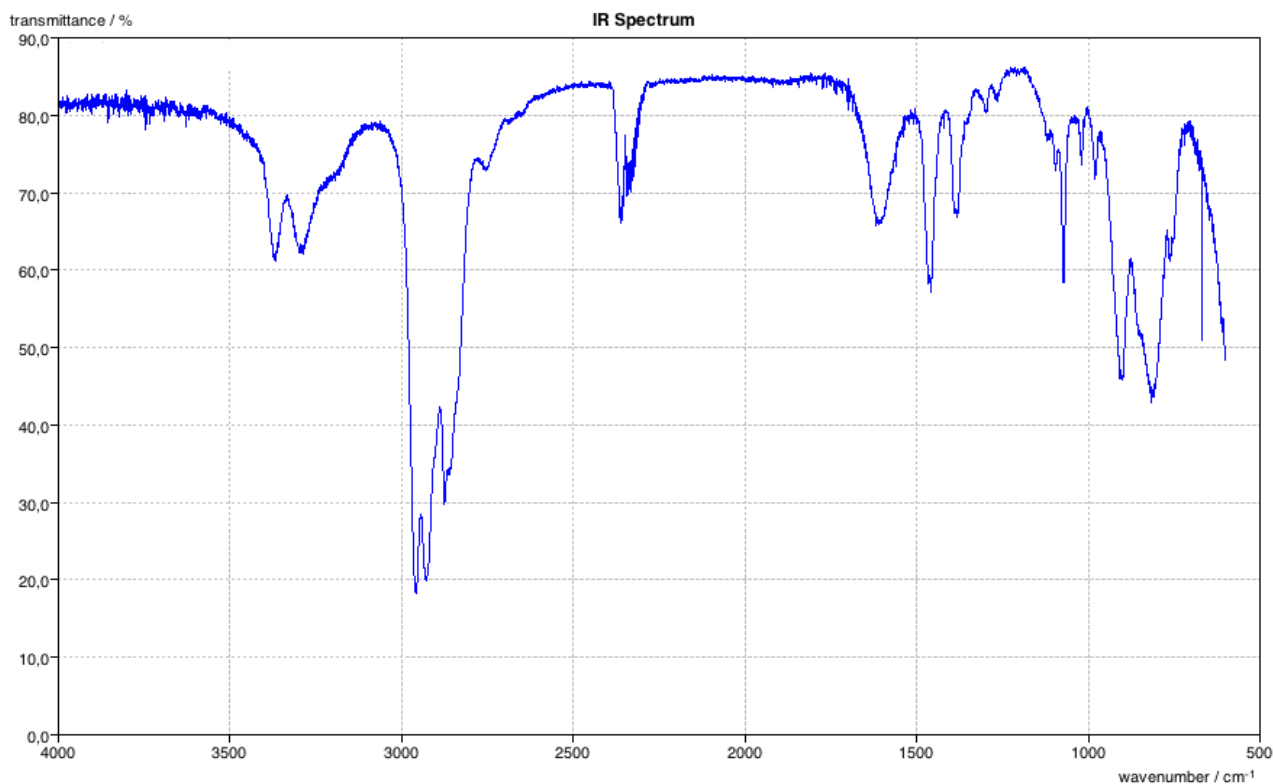
MOLECULE C

Formule brute : $C_4H_8O_2$



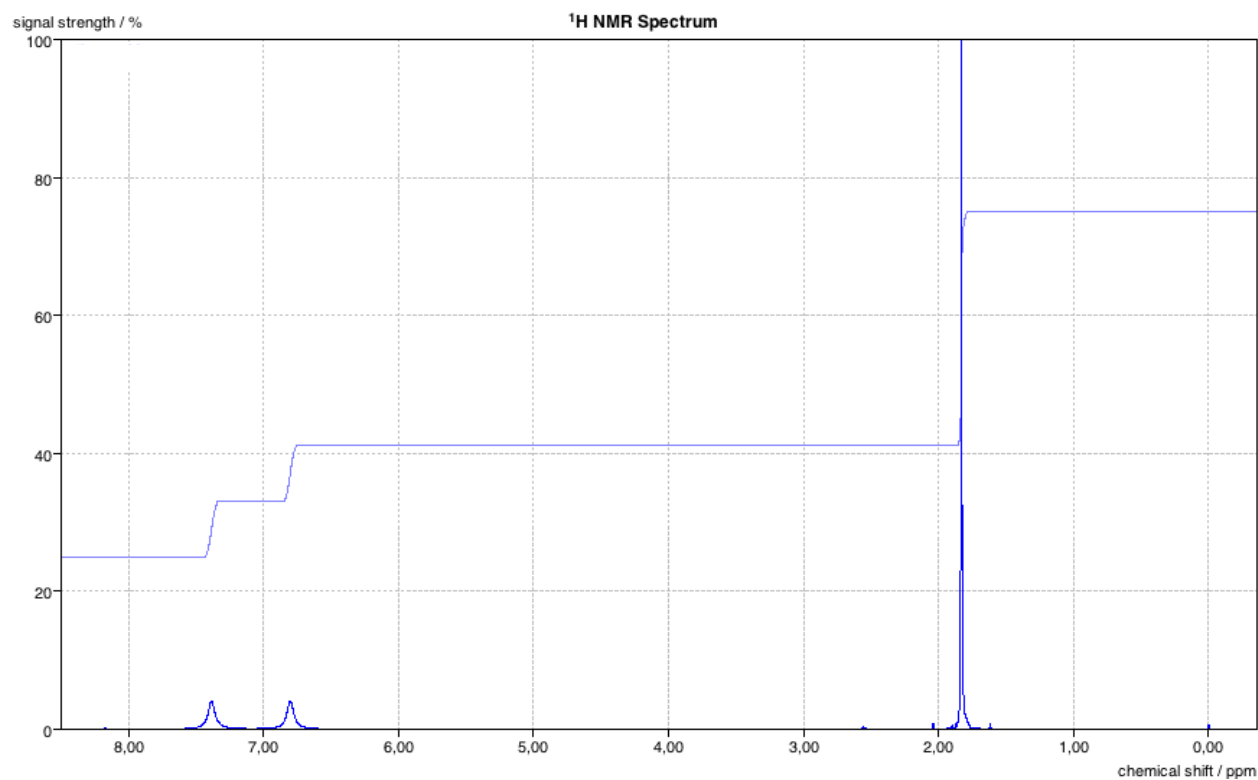
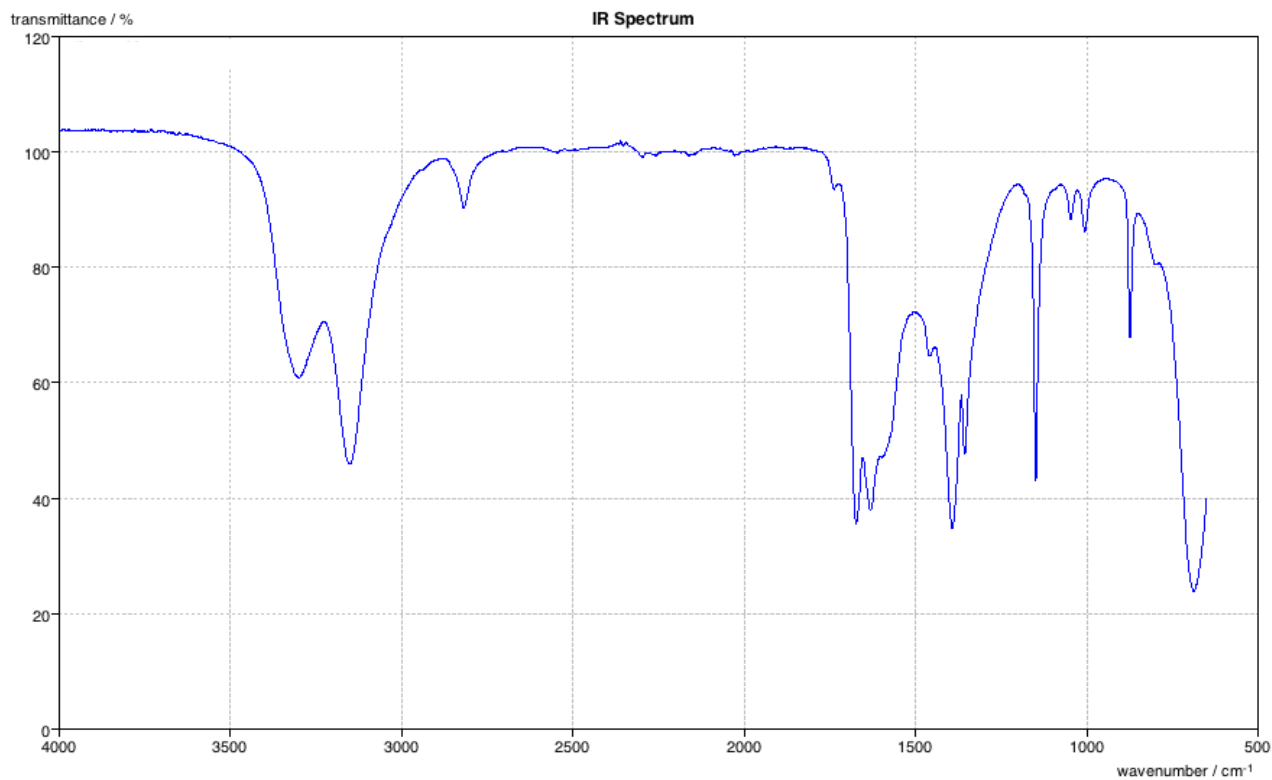
MOLECULE D

Formule brute : C_3H_9N



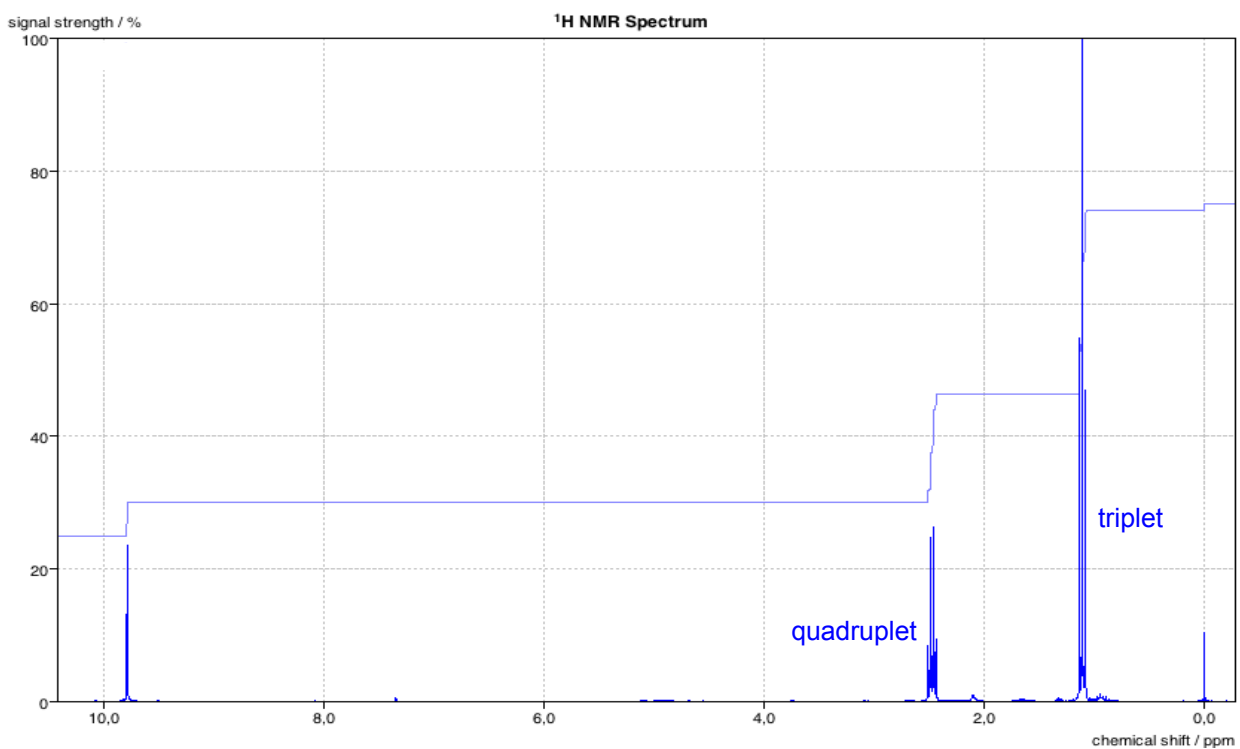
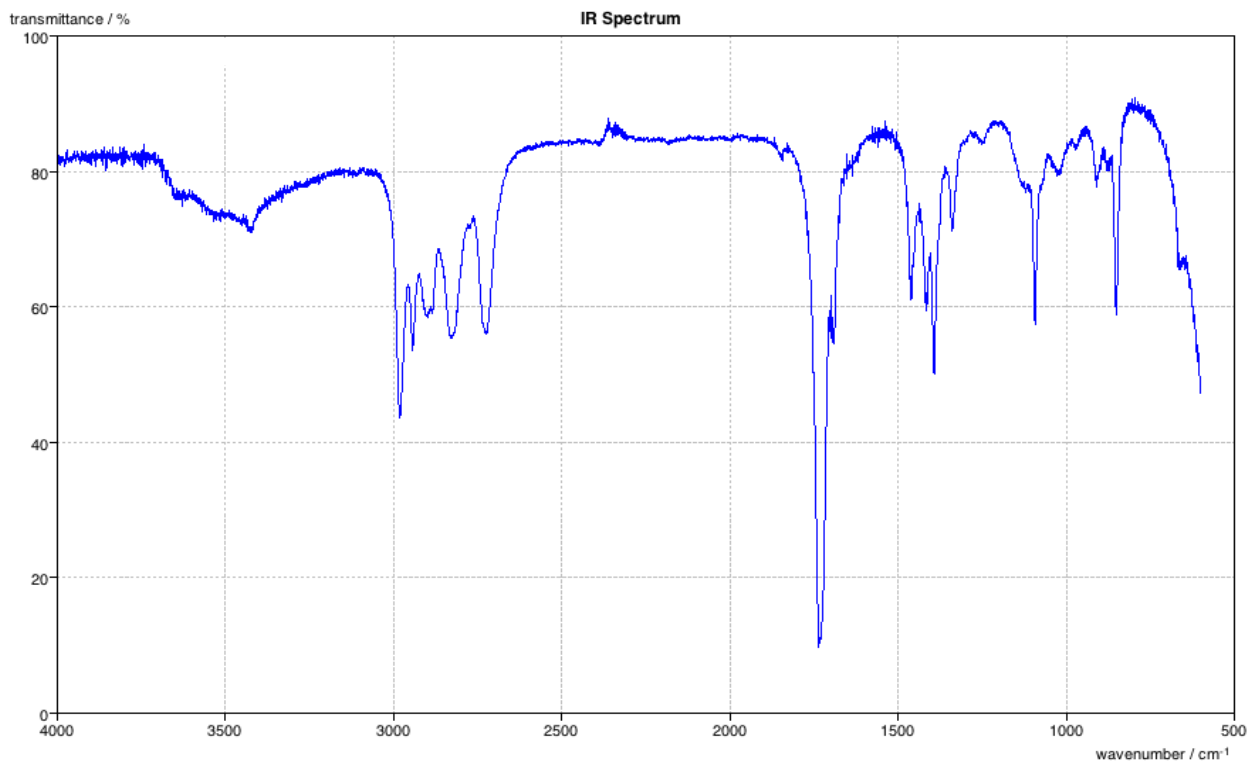
MOLECULE E

Formule brute : C_2H_5NO



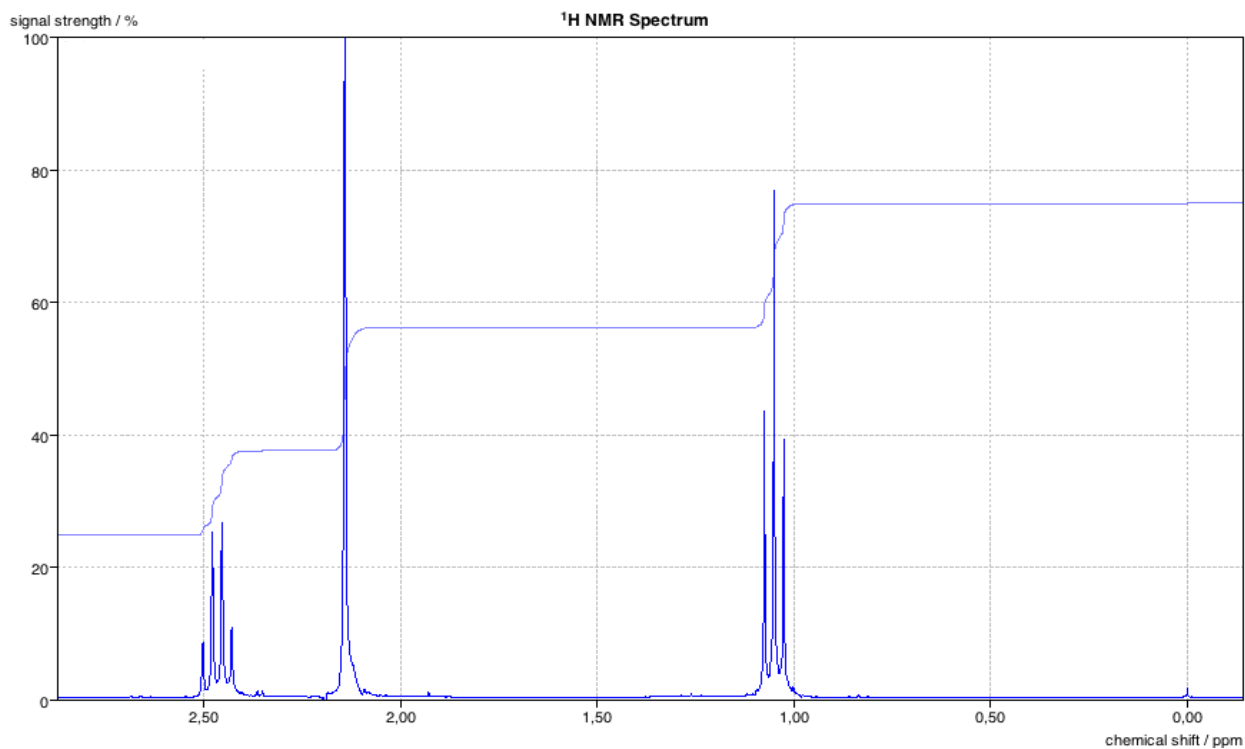
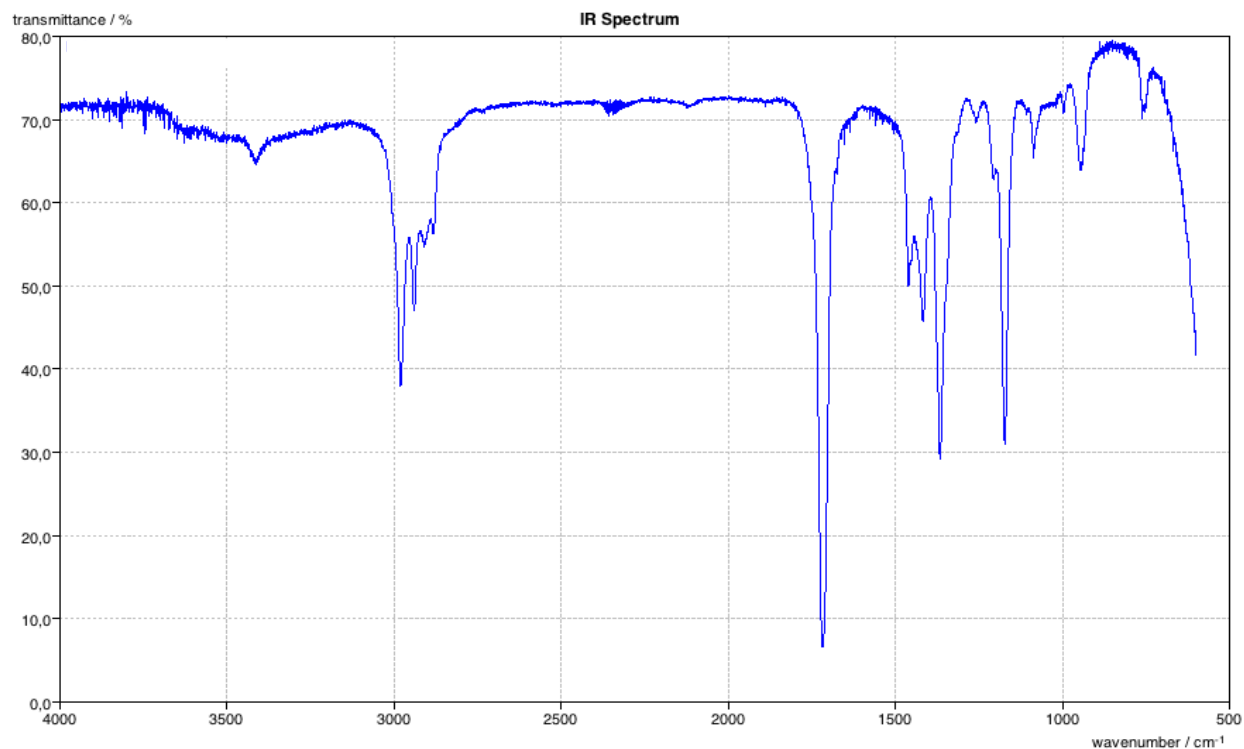
MOLECULE F

Formule brute : C_3H_6O



MOLECULE G

Formule brute : C_4H_8O



Source : <http://spectraschool.rsc.org/>