
CARACTÉRISATION DE COMPOSÉS ORGANIQUES

SPECTROSCOPIES INFRAROUGE ET DE RÉSONANCE

MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE

Table des matières

1 Principe des analyses spectroscopiques	1
1.1 Niveaux d'énergie d'une molécule	1
1.2 Transitions spectroscopiques	2
1.3 Spectroscopie d'absorption	3
2 Spectroscopie d'absorption InfraRouge (IR)	4
2.1 De la molécule au spectre	4
2.2 Présentation de spectres infrarouges	6
2.3 Bandes d'absorption caractéristiques	7
3 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	8
3.1 Spin nucléaire et moment magnétique	8
3.2 Intéraction entre un spin nucléaire et un champ magnétique	9
3.3 Informations contenues dans un spectre RMN	9
4 Applications : analyses de spectres	13
4.1 Méthodologie	13
4.2 Exemples rapides pour s'entraîner	13
4.3 Annales	14



Ce document est inspiré du cours de Solène Legrand et de celui de Vincent Wieczny en préparation aux IChO des années antérieures.

Introduction

Spectroscopies : études d'un système par son interaction avec des
La Figure 1¹ rappelle les différents domaines du spectre des ondes électromagnétiques.

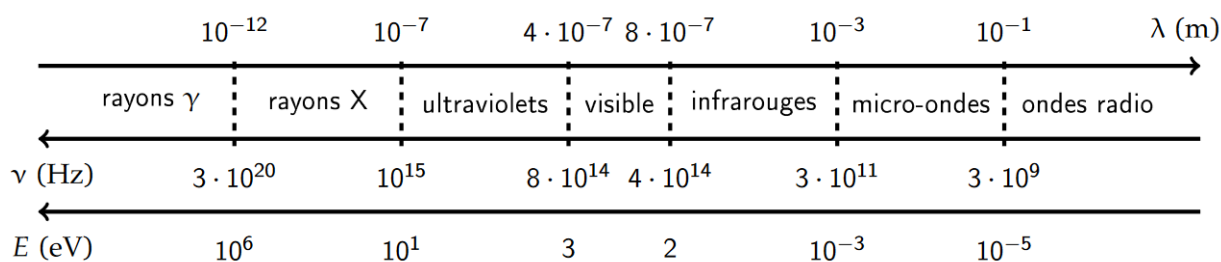


FIGURE 1 – Spectre des ondes électromagnétiques.¹

On retiendra

Comment se fait cette interaction entre les ondes électromagnétiques et les molécules ?

1 Principe des analyses spectroscopiques

Comme pour les atomes, les niveaux énergétiques des molécules sont

1.1 Niveaux d'énergie d'une molécule

L'énergie d'une molécule est composée de plusieurs termes :

- l'énergie E_{el} , associée aux électrons qui occupent des niveaux d'énergie différents.
- l'énergie liée au **mouvement des noyaux**. Celle-ci peut se décomposer en trois contributions :
 - l'énergie cinétique de **translation**, associée aux mouvements de translation en bloc des molécules. Elle n'est pas quantifiée et est donc inexploitable en spectroscopie.
 - l'énergie E_{vib} , associée à la déformation des molécules par modification des longueurs et des angles des liaisons.
 - l'énergie E_{rot} , associée aux mouvements de rotation des molécules sur elles-mêmes sans déformation.

En supposant que les différentes contributions ne sont pas couplées, on peut écrire l'énergie totale d'une molécule :

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

1. Figure tirée du cours de Vincent Wieczny.

Cependant, ces contributions ne sont pas du même ordre de grandeur, on retiendra :

avec ΔE_i la différence d'énergie entre deux niveaux i .

On peut considérer :

- qu'à chaque **niveau électronique** correspondent plusieurs **niveaux vibrationnels**;
- qu'à chaque **niveau vibrationnel** correspondent plusieurs **niveaux rotationnels**.

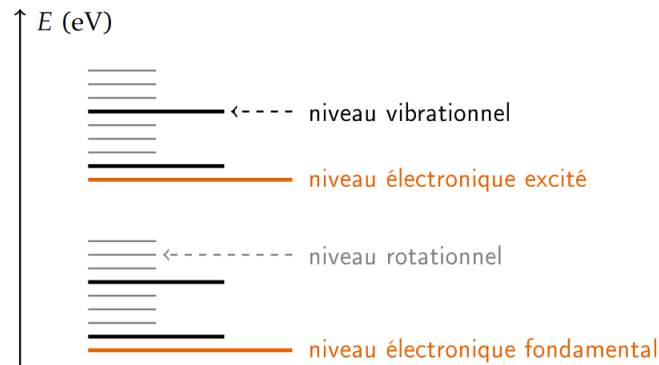


FIGURE 2 – Diagramme des niveaux d'énergie d'une molécule. ¹

1.2 Transitions spectroscopiques

Rappel : relation de PLANCK - EINSTEIN

Le lien entre la différence d'énergie ΔE entre deux états et la longueur d'onde λ de l'onde qui doit être absorbée pour assurer la transition entre ces états est donné par la relation de PLANCK - EINSTEIN :

avec ΔE la différence d'énergie (J), h la constante de Planck ($h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s), c la vitesse de propagation de la lumière ($c = 3,00 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), ν la fréquence de l'onde électromagnétique (Hz) et λ sa longueur d'onde (m).

Exercice d'application : Pour passer d'un niveau vibrationnel fondamental à un niveau vibrationnel excité, la molécule de propanone absorbe un photon d'énergie $E_{\text{photon}} = 2,13$ eV. Quelle est la longueur d'onde de l'onde associée à cette transition ? ($1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19}$ J)

Les transitions intéressantes en spectroscopie ont des domaines de longueur d'onde différents. En effet, la différence d'ordre de grandeur entre les transitions électroniques, rotationnelles et vibrationnelles impliquent une différence de longueurs d'ondes des photons concernés.

Transition entre des niveaux	Ordres de grandeurs	Domaines de longueurs d'ondes	Domaine spectral
Electronique	$\Delta E_{el} \approx 15 \text{ eV à } 250 \text{ eV}$	$50 \text{ nm} < \lambda_{el} < 800 \text{ nm}$	visible, proche IR
Vibrationnel	$\Delta E_{vib} \approx 0,5 \text{ eV à } 5 \text{ eV}$	$2,5 \text{ }\mu\text{m} < \lambda_{vib} < 15 \text{ }\mu\text{m}$	proche IR
Rotationnel	$\Delta E_{rot} \approx 5 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$	$20 \text{ }\mu\text{m} < \lambda_{vib} < 2,5 \text{ mm}$	micro-ondes

TABLEAU 1 – Tableau présentant les différents domaines spectraux concernés par chaque transition énergétique.

Les différentes spectroscopies qui vont nous intéresser sont :

- les spectroscopies d'absorption comme la **spectroscopie** qui concerne des transitions **électroniques** et la **spectroscopie** qui concerne les transition **vibrationnelles**.
- la **spectroscopie de résonance magnétique** qui concerne les niveaux d'énergie **nucléaires** des atomes de la molécules (et non plus électroniques).

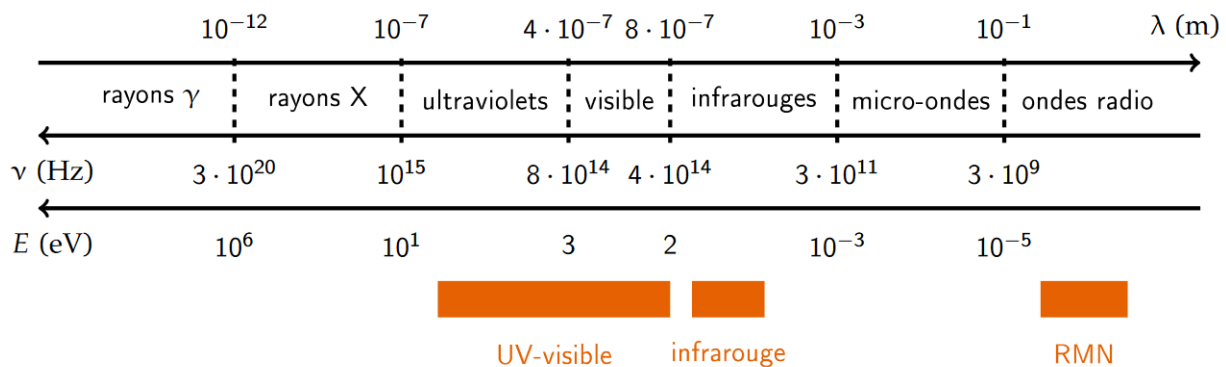
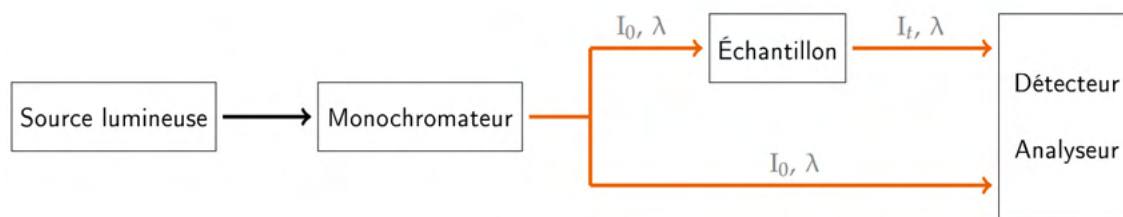


FIGURE 3 – Spectre des ondes électromagnétiques complétés avec les domaines concernés par les différentes spectroscopies. ¹

1.3 Spectroscopie d'absorption

Pour acquérir un spectre d'absorption, on utilise un dont le schéma de principe est détaillé Figure 4. Le monochromateur sert à sélectionner une longueur d'onde et le détecteur-analyseur permet de comparer l'intensité transmise I_t en sortie de l'échantillon avec l'intensité incidente I_0 . La diminution de l'intensité lumineuse pour une certaine longueur d'onde correspond à la diminution du **nombre de photons transmis** et donc à l'absorption de ces photons par les molécules, qui passent alors à un **niveau énergétique supérieur**. Cela se traduit par une bande ou un pic sur le spectre résultant.

FIGURE 4 – Principe d'un type de spectrophotomètre d'absorption.¹

Absorbance et Transmittance

En spectroscopie UV-Visible, on travaille avec l'**absorbance** A (sans unité). En spectroscopie infrarouge, on utilise la **transmittance** T (sans unité). Elles sont définies de la manière suivante :

$$T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad \text{et}$$

avec A l'absorbance, T la transmittance, I_t l'intensité **transmise** et I_0 l'intensité **incidente**.

Rappel : loi de BEER - LAMBERT

La loi de BEER - LAMBERT permet de relier l'absorbance à la concentration en espèces absorbantes :

$$A(\lambda) = \epsilon_\lambda l c$$

avec A l'absorbance (sans unité), ϵ_λ le coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), l la longueur de la cuve (cm) et c la concentration en espèce absorbante (mol.L^{-1}).

Elle présente des à connaître :

- L'**absorbance ne doit pas être trop élevée** : l'intensité transmise doit être suffisante pour la limite de détection du détecteur.
- La **concentration des espèces ne doit pas être trop importante** : il faut éviter la formation d'agrégats.

2 Spectroscopie d'absorption InfraRouge (IR)

La spectroscopie d'absorption infrarouge repose sur l'absorption d'un photon assurant la transition entre un **niveau vibrationnel fondamental** et un **niveau vibrationnel excité**. Comment est-ce que cette transition se traduit à l'échelle moléculaire ?

2.1 De la molécule au spectre

Pour interpréter les spectres IR, il faut relier l'énergie de la transition avec une vibration spécifique d'une liaison. Pour cela, on utilise le **modèle de** représenté Figure 5.

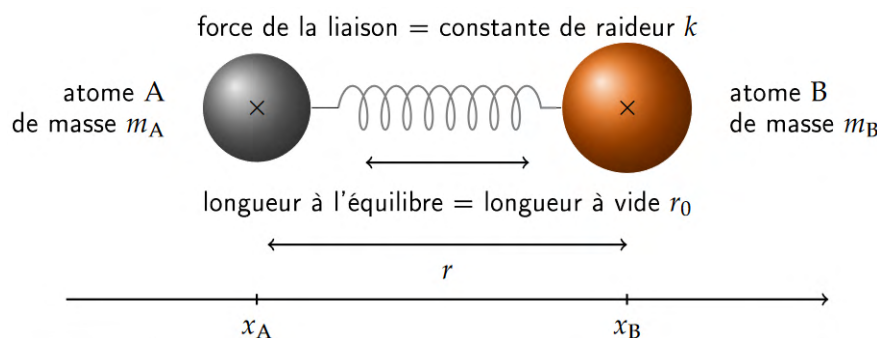


FIGURE 5 – Modélisation de la vibration de liaison chimique par un oscillateur mécanique harmonique. ¹

Ce modèle peut être traité en mécanique quantique. La résolution du système montre que l'énergie de cinétique de vibration est quantifiée : elle ne peut prendre que des valeurs discrètes données par

$$E_n = \frac{h}{2\pi} \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{d'où} \quad \Delta E = \frac{h}{2\pi} \omega_0 = h\nu_0$$

avec E_n l'énergie du niveau vibrationnel n (J), n le nombre quantique de vibration, h la constante de Planck (J.s), ω_0 la pulsation propre de la liaison (s^{-1}) et ν_0 la fréquence propre de la liaison (Hz).

La pulsation ω_0 est liée aux caractéristiques de la liaison par la **loi de**

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{ou} \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$$

avec k la constante de raideur du ressort ($kg.s^{-2}$), assimilable à la force de la liaison, et μ la masse réduite du système (kg).

À température ambiante, toutes les molécules sont dans l'état fondamental $n = 0$ d'énergie minimale. Pour observer une transition vibrationnelle, il faut que le photon incident ait une énergie :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

pour la vibration d'une liaison de constante de raideur k et de masse réduite μ .

Extension aux molécules polyatomiques : on peut alors observer non seulement des bandes de vibration..... correspondant à l'allongement de la liaison, mais aussi des bandes de vibration **de déformation** correspondant à la modification des angles entre les liaisons. Les modes de vibrations visibles en IR sont ceux qui induisent une variation du moment dipolaire de la molécule.

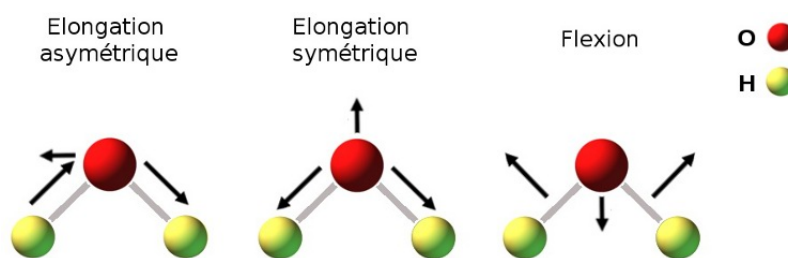


FIGURE 6 – Différents modes de vibration de la molécule d'eau.

2.2 Présentation de spectres infrarouges

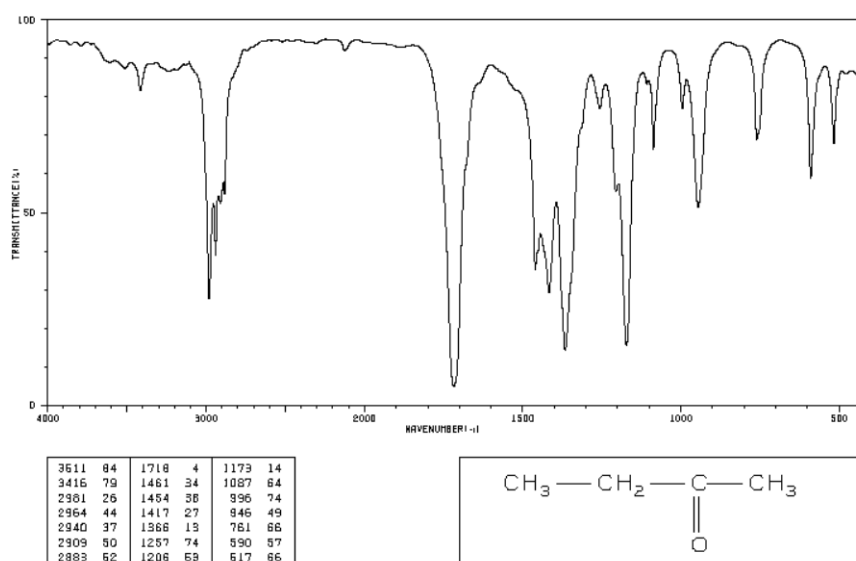


FIGURE 7 – Spectre IR du butan-2-one.

En **abscisse** : le $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ avec σ en cm^{-1} . Les spectres d'absorption s'étendent généralement de 600 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . On a $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ donc d'après le paragraphe précédent :

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

En **ordonnée** : la **transmittance** $T = \frac{I_t}{I_0}$ avec I_t l'intensité **transmise** et I_0 l'intensité **incidente**.

Pour $T = 100\%$: il n'y a pas d'absorption.

Pour $T = 0\%$: il y a absorption totale.

→ Les bandes d'absorption pointent donc **vers le bas** sur un spectre IR.

Rq : D'après la loi de Hooke, les signaux observés devraient être des pics, il s'agit de bandes car les transitions vibrationnelles sont généralement accompagnées de transitions rotationnelles.

Les spectres IR peuvent être décomposés en deux domaines :

– la région $\sigma > 1300 \text{ cm}^{-1}$ où sont visibles les **bandes caractéristiques** des liaisons. Ici, on observe les bandes caractéristiques des liaisons C - H (2900 cm^{-1}) et C = O (1750 cm^{-1}).

– la région $\sigma < 1300 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à
Ce domaine est propre à chaque molécule.

Les spectres IR sont utilisés en pratique pour :

- Identifier des **groupes fonctionnels** d'un composé.
- Vérifier la **pureté** d'un produit.
- **Suivre un processus réactionnel** en étudiant l'apparition ou la disparition de bandes caractéristiques.

2.3 Bandes d'absorption caractéristiques

Les caractéristiques importantes d'une bande pour l'identifier sont sa, son et sa **largeur**.

La loi de Hooke montre que le nombre d'onde associé à une bande dépend de la **masse réduite** du système et de la **force de la liaison**.

- Plus la masse réduite du système est **grande**, plus le nombre d'onde associé est Cette masse réduite dépend de la **nature des atomes** engagés dans la liaison. *Exemple des liaisons C - C (1100 cm^{-1}) et C - H (3000 cm^{-1}).*
- Plus la liaison est **forte**, plus sa constante de raideur est grande et donc plus le nombre d'onde associé à la bande de vibration sera **grand**. *Exemple des liaisons C - C (1100 cm^{-1}), C = C (1650 cm^{-1}) et C \equiv C (2200 cm^{-1}).*

→ Conséquence : l'environnement de la liaison entre aussi en compte pour connaître le nombre d'onde associé.

- Effet de la **conjugaison** : lorsqu'une liaison multiple est conjuguée, elle est affaiblie et le nombre d'onde associé *Exemple des liaisons C = O (1715 cm^{-1}) pour la propanone et C = O (1690 cm^{-1}) pour le propenal.*
- Effet de la **liaison hydrogène** : l'association par liaison hydrogène modifie la position et la forme de la bande d'absorption. La liaison covalente dans laquelle l'hydrogène est engagé devient alors plus faible et le nombre d'onde associé diminue.

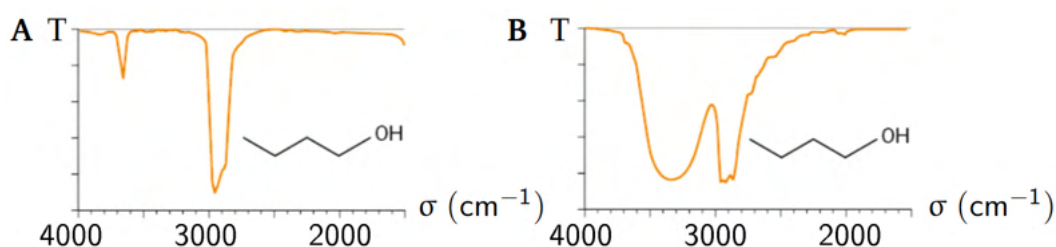


FIGURE 8 – Spectres IR du butan-1-ol en phase gaz A et en phase liquide pure B. ¹

Nombre d'ondes à retenir :

Liaison	Nombre d'onde (en cm^{-1})	Intensité
O - H (alcool libre)	3580 - 3670	Forte (bande fine)
O - H (alcool lié)	3200 - 3400	Forte (bande large)
N - H	3100 - 3500	Moyenne
C_{tri} - H	3000 - 3100	Moyenne
C_{tet} - H	2800 - 3000	Forte
C = O	1650 - 1750	Forte
C = C	1625 - 1685	Moyenne
C - O	1050 - 1450	

TABLEAU 2 – Tableau des nombres d'ondes caractéristiques importants.

3 Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire a été développée à partir des travaux de BLOCH et PURCELL (en 1946). C'est actuellement une des méthodes d'analyse les plus utilisées en chimie organique. Elle repose sur l'application d'un **champ magnétique** sur un échantillon qui cause une**des niveaux d'énergie nucléaires**. Les transitions entre deux niveaux d'énergie nucléaire se font dans le domaine des **ondes radio**.

3.1 Spin nucléaire et moment magnétique

Les neutrons et les protons possèdent un moment de spin, de la même manière que les électrons. Il s'agit d'une propriété intrinsèque de la particule, qui est représentée par le vecteur moment de spin nucléaire \vec{I} . Seules la norme et une composante de ce vecteur (par convention, la composante I_z) peuvent être connues simultanément et sont quantifiées :

$$\|\vec{I}\| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} \quad \text{et} \quad I_z = m_I \frac{h}{2\pi}$$

avec I le **nombre quantique de spin nucléaire**, il est entier ou demi-entier; m_I le **nombre quantique magnétique**, qui est analogue à m_S et peut donc prendre $2I+1$ valeurs, comprises entre I et $-I$, par saut d'une unité.

Noyau	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{D}$	${}^{12}_6\text{C}$	${}^{13}_6\text{C}$	${}^{14}_7\text{N}$
I	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	1
m_I	$\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	-1; 0; 1	0	$\frac{1}{2}; -\frac{1}{2}$	-1; 0; 1

Les noyaux visibles en RMN sont ceux qui présentent un spin nombre quantique de spin **non nuls**. En effet, ils se comportent alors comme un "aimant" de **moment magnétique de spin** $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad \text{et} \quad \mu_z = \gamma m_I \frac{h}{2\pi}$$

avec γ le rapport gyromagnétique ($\text{T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

Pour le noyau ${}^1_1\text{H}$ (appelé abusivement proton), auquel on s'intéressera pour la suite de ce cours, on a : $\gamma_H = 2,675 \cdot 10^8 \text{ T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3.2 Interaction entre un spin nucléaire et un champ magnétique

En l'absence de champ magnétique extérieur, les $2I+1$ orientations du moment de spin nucléaire ont la même énergie. Cependant, lorsqu'on applique un champ magnétique \vec{B}_0 , l'énergie du dipôle magnétique s'écrit :

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

Si le champ \vec{B}_0 est selon z, on obtient :

$$E_p = \mu_z B_0 = -\gamma I_z B_0 = -m_I \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

On assiste alors à une **levée de dégénérescence par effet Zeeman nucléaire** des niveaux d'énergie, représentée Figure 9.

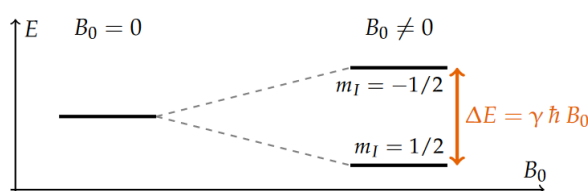


FIGURE 9 – Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 pour un noyau dont $I = \frac{1}{2}$.

Condition de résonance

En RMN, on fait entrer en résonance les noyaux grâce à un second champ magnétique \vec{B} associé à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 . Pour cela il faut :

$$h\nu_0 = \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad \text{d'où}$$

ν_0 est appelée la **fréquence de résonance de LARMOR** et appartient au domaine des **ondes radio**.

3.3 Informations contenues dans un spectre RMN

Les pics présents sur un spectre RMN se caractérisent par leur **abscisse** (le déplacement chimique), leur **intégration** et leur **multiplicité**.

Le déplacement chimique

Lorsque le proton est isolé, il résonne à la fréquence ν_0 , cependant dans une molécule sa fréquence de résonance va être différente. En effet, sous l'effet de \vec{B}_0 , les électrons voisins du proton vont créer un champ magnétique qui s'oppose au champ \vec{B}_0 et qui vaut $\vec{b} = -\sigma \vec{B}_0$. Avec σ la **constante d'écran** ou **constante de blindage**.

Le proton ressent alors un champ $\vec{B} = \vec{B}_0(1 - \sigma)$ et il résonne à une fréquence

$$\nu_{res} = \frac{\gamma B}{2\pi} = \nu_0(1 - \sigma)$$

→ Conséquence : plus σ est grand

- plus le proton est protégé du champ \vec{B}_0 , on dit qu'il est **blindé** ;
- plus le champ magnétique à appliquer est grand, on dit qu'il résonne à **champ fort** ;
- plus la fréquence de résonance du proton est

La fréquence de résonance est une grandeur dépendante du champ magnétique appliqué, la comparaison des différents spectres seraient donc compliqué si on travaillait avec cette grandeur. On introduit donc le **déplacement chimique** δ :

$$\delta = 10^6 \frac{\nu_{res} - \nu_{ref}}{\nu_0}$$

avec ν_{ref} la fréquence de résonance d'une molécule choisie comme référence (usuellement le Tétraméthylsilane, TMS).

Remarques :

- la multiplication par 10^6 permet d'obtenir des valeurs exploitables, δ s'exprime donc en **parties par million, ppm** ;
- d'après les formules, plus le déplacement chimique est **grand**, plus le proton est **déblindé** ;
- le TMS est choisi comme référence car c'est une molécule inerte, soluble dans de nombreux solvants, dont les 12 protons équivalents donnent un signal fort en RMN et pour lequel ν_{res} est assez faible, donc la plupart des déplacements chimiques d'autres molécules organiques seront positifs.

Il est nécessaire de connaître les déplacements chimiques suivant :

Type de proton	aldéhyde	aromatique	éthylénique	proche d'un atome électronégatif	aliphatique
δ (en ppm)	9 - 10	6 - 8	4 - 6	2 - 4	0 - 2

Remarques :

- un groupement **électroattracteur** cause un **déblindage** des protons voisins.
- les protons liés à des hétéroatomes (O, N ou S) ont des déplacements chimiques difficilement prévisibles et ne sont pas forcément détectables. Il s'agit de protons **échangeables**.

L'intensité des signaux et leur intégration

Protons : dans certains cas, plusieurs protons présentent la même fréquence de résonance en raison de leur équivalence chimique. Deux protons sont **chimiquement équivalents** s'ils sont échangeables par une **opération de symétrie** (axe de rotation, plan de symétrie...) ou s'ils sont indiscernables en raison de la **dynamique moléculaire** (rotation autour de liaisons C-C). Des protons équivalents présenteront le **même signal**, il faut donc compter le nombre de protons non équivalents pour connaître le nombre de signaux obtenus en RMN.

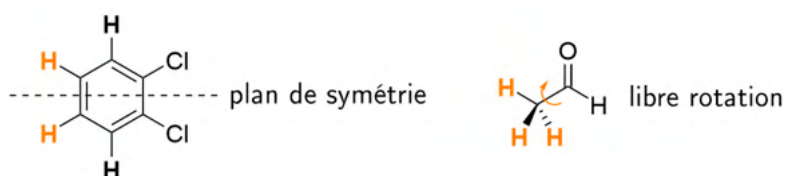
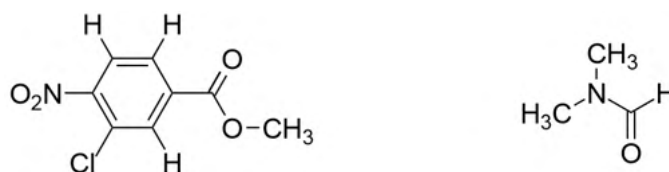


FIGURE 10 – Exemple de protons équivalents par symétrie (à gauche) ou par indiscernabilité due à la dynamique moléculaire (à droite).¹

L'**aire sous la courbe** des différents pics est proportionnelle aux nombres de protons équivalents responsables du signal. En première approximation on peut utiliser l'intensité des pics, mais il est préférable d'avoir des renseignements sur l'aire contenue sous la courbe. Pour cela, on effectue l'**intégration** du spectre RMN. Les résultats peuvent être présentés sous la forme d'une courbe d'intégration avec des paliers successifs, ou directement du chiffre correspondant au nombre de protons équivalents.

Exercice : Déterminer le nombre et l'aire des signaux observables de ces deux molécules.



La multiplicité des pics et le couplage scalaire

Chaque noyau possédant un moment magnétique $\vec{\mu}$ influe sur la valeur du champ magnétique perçu par ses voisins. Par exemple dans le cas de deux protons H_a et H_b portés par deux carbones voisins, le moment magnétique de H_b peut prendre deux orientations, ce qui crée un champ magnétique b_{H_a/H_b} à proximité du noyau H_a .








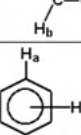
Le noyau H_a a donc deux fréquences de résonance :

$$\nu_{res,a} = \frac{B_a}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma) \pm \frac{\gamma b_{H_a/H_b}}{2\pi} = \frac{\gamma B_0}{2\pi} (1 - \sigma) \pm \frac{1}{2} J_{H_a/H_b}$$

avec $J_{H_a/H_b} = \frac{\gamma b_{H_a/H_b}}{\pi}$ la **constante**
entre H_a et H_b . Elle s'exprime en Hz et est **indépendante** du spectromètre.

Le couplage entre les protons diminue avec la distance. Pour le caractériser, on note xJ la constante de couplage entre des noyaux séparés par x liaisons. Ainsi, on prend en compte seulement 3J car 2J correspond souvent à des protons équivalents et 4J correspond à une distance trop grande.

Les principales valeurs des constantes de couplage sont données ci-dessous :

Composés	J_{ab} (Hz)
	8 - 20 dépendant de l'angle θ H-C-H
	8 - 20 dépendant de l'angle dièdre
	0 - 3,5
	5 - 14
	11 - 19
	4 - 10
	11 - 13
	7 - 10 ortho 2 - 3 méta <1 para

Remarque : On peut déterminer la valeur de la constante de couplage J par la mesure de l'écart de déplacement chimique $\Delta\delta$ entre les deux pics via $J = \Delta\delta\nu_0$ où ν_0 est la fréquence de Larmor propre à l'appareil.

Règle des n+1-uplets : dans le cas du couplage de protons H_a avec n protons équivalents H_b , le signal observé pour les protons H_a est un **multiplet comportant n+1 pics**. L'intensité des différents pics est donnée par les coefficients du **triangle de PASCAL** ci-dessous.

1	singulet (s)
1 1	doublet (d)
1 2 1	triplet (t)
1 3 3 1	quadruplet (q)
1 4 6 4 1	quintuplet (quin)

Dans le cas où le proton H_a est couplé avec plusieurs protons non équivalents, on applique chacun des couplages successivement par ordre décroissant d'intensité.

4 Applications : analyses de spectres

4.1 Méthodologie

La stratégie à adopter pour déterminer la structure de la molécule est la suivante :

- Calculer le **nombre d'insaturations** (liaisons multiples, cycles) à partir de la formule brute.

$$n_{ins} = \frac{2n_C + 2 - n_H - n_X + n_N}{2}$$

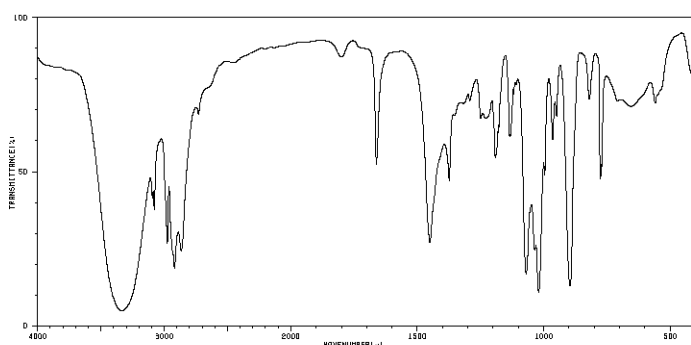
avec n_i correspondant au nombre d'atomes i . On remarque que les atomes d'oxygène ne sont pas à prendre en compte dans le calcul des insaturations.

- À partir du spectre IR, identifier les **groupes fonctionnels** du composé : les fonctions -OH, C=O, C-H et C=C notamment.
- À partir du spectre RMN, reporter dans un **tableau** : les déplacements chimiques, l'intégration, la multiplicité du signal et les constantes de couplage.
- Identifier les **fragments** puis les agencer de façon à obtenir la formule de la molécule.
- Vérifier, autant que possible, la **concordance des déplacements chimiques**.

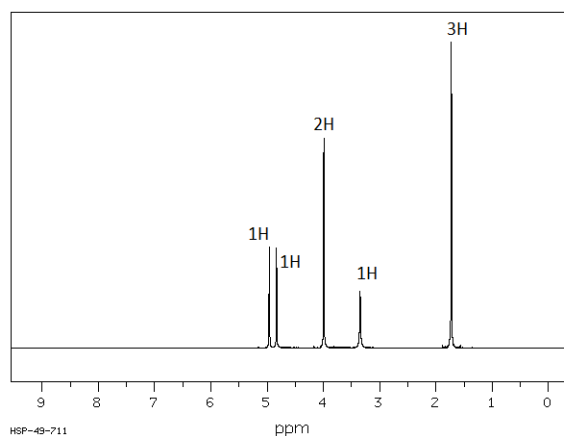
4.2 Exemples rapides pour s'entraîner

Exemple 1 :

Déterminer la structure du composé de formule brute C_4H_8O dont les spectres IR et RMN sont donnés ci dessous.

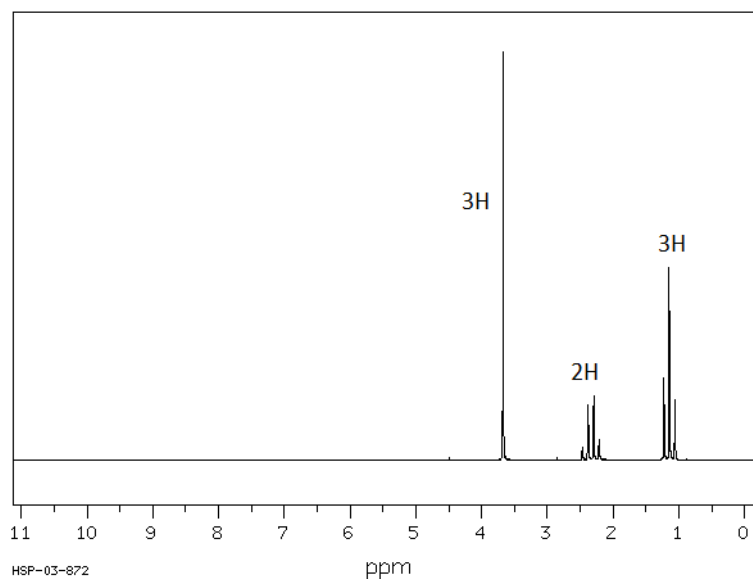


3336	4	2729	66	1229	64	1020	10	771	60
3325	4	1799	84	1192	52	998	47	656	68
3053	39	1662	60	1179	80	965	68	650	70
3078	86	1460	26	1132	68	948	66	646	72
2976	26	1374	44	1119	72	898	12		
2919	16	1293	70	1070	16	620	78		
2866	23	1260	64	1036	23	771	48		



Exemple 2 :

Trouver la structure du composé de formule brute $C_4H_8O_2$ dont le spectre RMN est donné ci-dessous.

**Exemple 3 :**

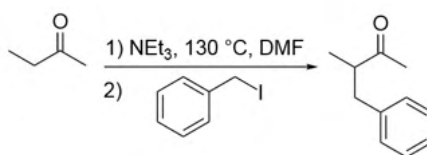
Dessiner le spectre RMN de l'éthanol. Quelles sont les bandes caractéristiques attendues en IR ?

Correction : 1. 2-méthyl-2-propèn-1-ol. 2. propanoate de méthyle. 3. Vérifier avec la base de données sdb.

4.3 Annales**Vérification de structure**

adapté de *Préselection Nationale IChO France 2017*

La butanone est déprotonée au moyen de triéthylamine à 130°C dans le diméthylformamide. L'action d'un équivalent d'iodure de benzyle fournit le produit indiqué ci-dessous, dont le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton est décrit ci-après : RMN¹H (500 MHz, chloroforme-d) : $\delta = 7,31 - 7,20$ ppm (massif, 5H); $\delta = 2,97 - 2,89$ ppm (doublet, 2H); $\delta = 2,89 - 2,74$ ppm (multiplet, 1H); $\delta = 1,97$ ppm (singulet, 3H); $\delta = 1,21$ ppm (doublet, 3H).

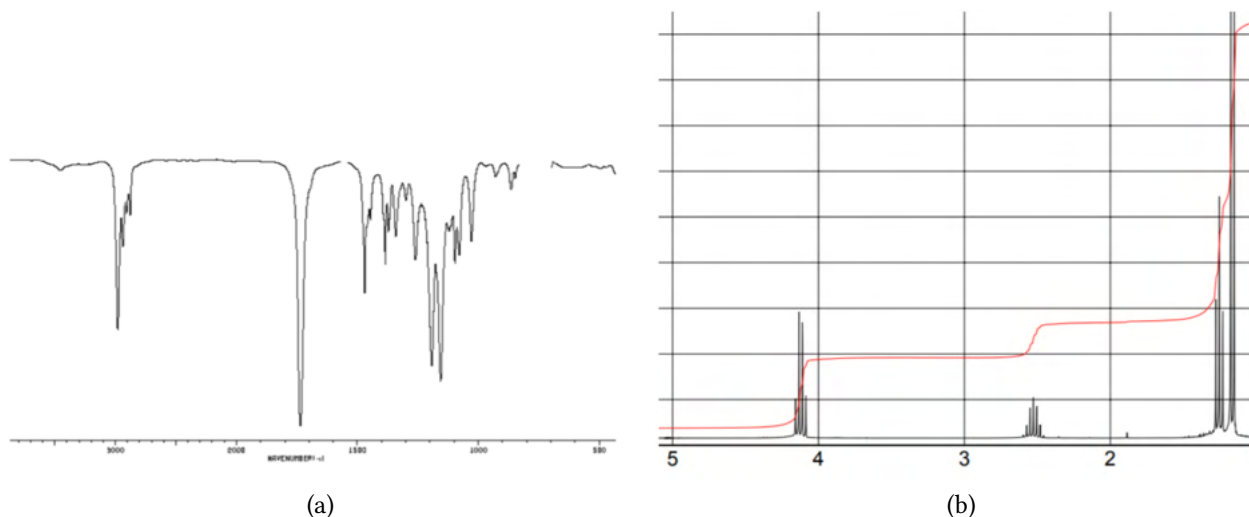


Interpréter le spectre RMN du produit en attribuant les signaux et en justifiant les déplacements chimiques et les multiplicités des pics.

Détermination de structure

adapté de *Préselection Nationale IChO France 2013*

On se propose de déterminer la structure d'un ester, de formule brute $C_6H_{12}O_2$. Le spectre de RMN¹H à 300 MHz ainsi que le spectre d'absorption infrarouge de la molécule sont donnés ci-après.



1. Quel est le nombre d'insaturations de la molécule ?
2. En quoi le spectre infrarouge de la molécule confirme-t-il sa structure d'ester ?
3. Montrer que la molécule comporte un groupe éthyle CH_2CH_3 et un groupe isopropyle $CH(CH_3)_2$. On détaillera le raisonnement.
4. En déduire, en détaillant le raisonnement, la formule topologique de la molécule. Sur un schéma de la molécule, faire figurer les atomes d'hydrogène avec le déplacement chimique de leur noyau et indiquer les valeurs des éventuelles constantes de couplage entre noyaux.

Rq : On rappelle qu'à la fréquence de 300MHz, une différence de fréquences de 300Hz correspond à une différence de déplacements chimiques de 1,00 ppm.

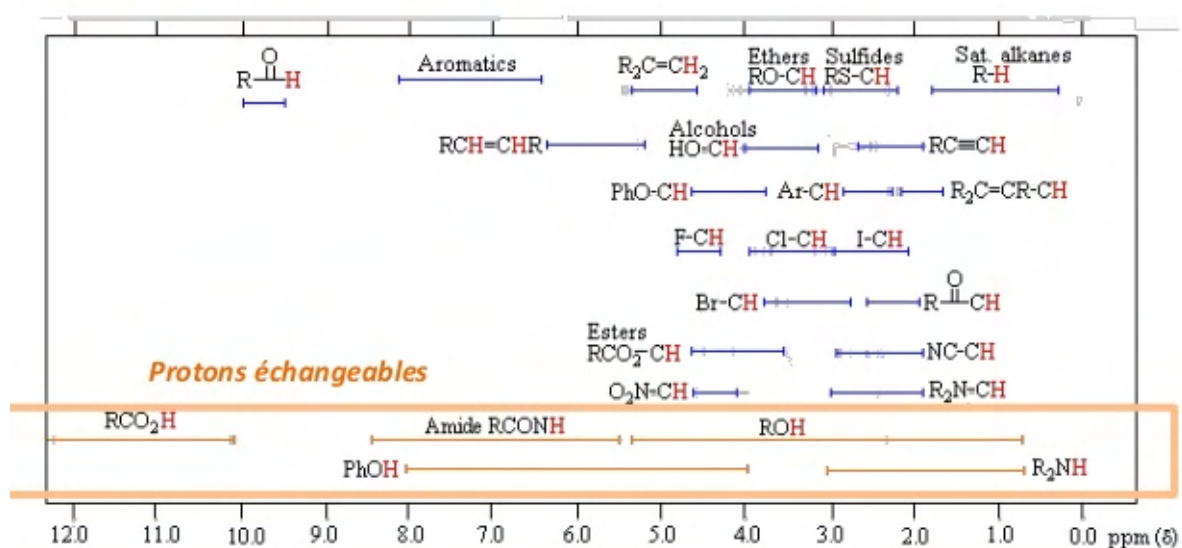
Annexes : tables IR et RMN

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation de quelques groupes fonctionnels.
on distingue les atomes de carbone tétraonaux (notés C_{tét}), trigonaux (notés C_{tri}) et digonaux (notés C_{di}).

liaison	nature	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
O-H alcool libre	valence	3 580 – 3 670	F ; fine
O-H alcool lié	valence	3 200 – 3 400	F ; large
N-H amine	valence	3 100 – 3 500	m
imine			
N-H amide	valence	3 100 – 3 500	F
C _{di} -H	valence	3 300 – 3 310	m ou f
C _{tri} -H	valence	3 000 – 3 100	m
C _{tri} -H aromatique	valence	3 030 – 3 080	m
C _{tét} -H	valence	2 800 – 3 000	F
C _{tri} -H aldéhyde	valence	2 750 – 2 900	m
O-H acide carboxylique	valence	2 500 – 3 200	F à m ; large
C=C	valence	2 100 – 2 250	f
C≡N	valence	2 120 – 2 260	F ou m
C=O anhydride	valence	1 700 – 1 840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	valence	1 770 – 1 820	F
C=O ester	valence	1 700 – 1 740	F
C=O aldéhyde et cétone	valence	1 650 – 1 730	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide	valence	1 680 – 1 710	F
C=C	valence	1 625 – 1 685	m
C=C aromatique	valence	1 450 – 1 600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	valence	1 510 – 1 580	F ; 2 bandes
		1 325 – 1 365	
C=N	valence	1 600 – 1 680	F
N-H amine ou amide	déformation	1 560 – 1 640	F ou m
C _{tét} -H	déformation	1 415 – 1 470	F
C _{tét} -H (CH ₃)	déformation	1 365 – 1 385	F ; 2 bandes
C-O	valence	1 050 – 1 450	F
C-C	valence	1 000 – 1 250	F
C-F	valence	1 000 – 1 040	F
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	déformation	730 – 770 690 – 770	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué	déformation	735 – 770	F
m-disubstitué	déformation	750 – 810	F et m ; 2 bandes
		680 – 725	
p-disubstitué	déformation	800 – 860	F
C _{tri} -H aromatique trisubstitué	déformation	770 – 800	F et m ; 2 bandes
1,2,3		685 – 720	
1,2,4	déformation	860 – 900	F et m ; 2 bandes
		800 – 860	
1,3,5	déformation	810 – 865	F ; 2 bandes
		675 – 730	
C-Cl	valence	700 – 800	F
C-Br	valence	600 – 750	F
C-I	valence	500 – 600	F

F : fort ; m : moyen ; f : faible

Source : <https://physico-chimie-et-sl.pagesperso-orange.fr/LaboInfrarouge/TableIR.jpeg>

Table de corrélation RMN ^1H 

Source : <https://image.slidesharecdn.com/20120330cepec-170630123525/95/cours-de-spectroscopie-45-638.jpg?cb=1500294077>