



Préparation aux Olympiades Internationales de la Chimie 2019

Spectroscopies

Spectroscopies infrarouge et de résonance magnétique nucléaire

Jeudi 20 décembre 2018

Vincent WIECZNY

vincent.wieczny@ens-lyon.fr

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON

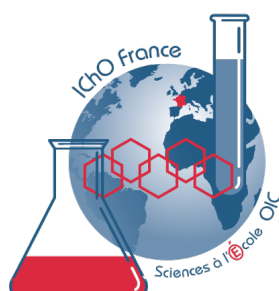


Table des matières

I. De l'interaction lumière-matière aux techniques spectroscopiques	2
A. Spectres d'absorption et interaction lumière-matière	2
B. De l'énergie de transition à la quantification de l'énergie de la matière	5
II. Spectroscopie infrarouge	7
A. De la vibration moléculaire à l'énergie vibrationnelle	7
B. Bandes caractéristiques et modulation	9
C. Interprétation de spectres infrarouges	10
III. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire	10
A. Principe de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire	11
B. Informations contenues dans les spectres	12
C. Méthode d'analyse de spectres de RMN ¹ H	16
IV. Analyse de spectres et applications	16
A. Les basiques	17
B. Les acides	17

Introduction

Les méthodes spectroscopiques font appel à l'interaction entre la matière et les ondes électromagnétiques pour étudier la structure de la matière à différentes échelles : le développement de ces techniques au cours du vingtième siècle s'est fait de pair avec les avancées de la physique quantique dans l'objectif d'en extraire des informations toujours plus fines.

▮ Ce document est inspiré du cours de Laurent Bringel, professeur en PC* au Lycée Jean-Baptiste Kléber.

I. De l'interaction lumière-matière aux techniques spectroscopiques

A. Spectres d'absorption et interaction lumière-matière

Jusque là, vous avez déjà rencontré un certain nombre de spectres associés à des structures moléculaires, parmi lesquels les spectres d'absorption dans le domaine ultraviolet-visible ou infrarouge [Fig. 1].

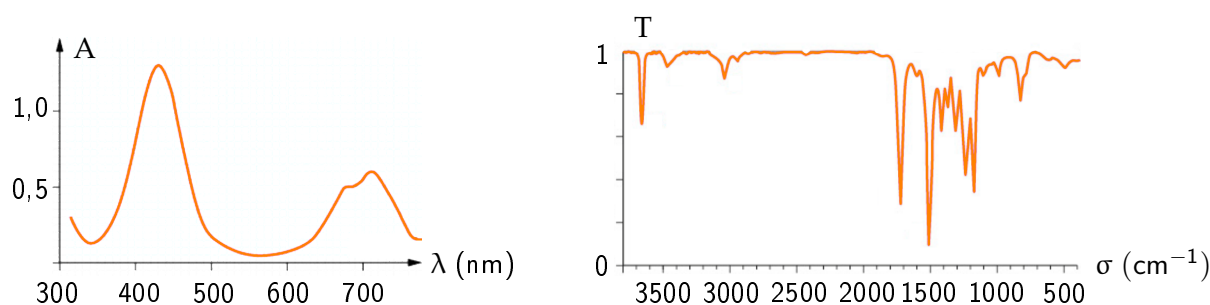


FIGURE 1 – Exemples de spectres d'absorption UV-visible et infrarouge. À gauche, spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de nitrate de nickel (II) de concentration $c = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans une cuve de trajet optique de 1 cm. À droite, spectre infrarouge du paracétamol.

Allure des spectres. Les spectres d'absorption UV-visible portent généralement en abscisse la **longueur d'onde** λ (en nm) du rayonnement électromagnétique permettant l'analyse, alors que sur les spectres infrarouges il s'agit souvent du **nombre d'onde** σ (en cm^{-1}).

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad \Leftrightarrow \quad \lambda = \frac{1}{\sigma} \quad \text{avec} \quad \left| \begin{array}{l} \lambda, \text{ longueur d'onde (m)} \\ \sigma, \text{ nombre d'onde (m}^{-1}\text{)} \end{array} \right.$$

L'ensemble des photons peuvent être indifféremment caractérisés par leur longueur d'onde (dans le vide) λ (m, nm), leur fréquence ν (Hz) ou leur nombre d'onde σ (m^{-1} , cm^{-1}).

Le recours au nombre d'onde σ et à la graduation vers la gauche en spectroscopie infrarouge sont un héritage des premiers spectroscopisques.

En spectroscopie UV-visible, on porte en ordonnée l'**absorbance** A (sans unité), contrairement à la spectroscopie infrarouge, qui travaille en **transmittance** T (sans unité).

$$T(\lambda) = \frac{I_t(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad \text{et} \quad A(\lambda) = \log\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) = \log\left(\frac{I_0(\lambda)}{I_t(\lambda)}\right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} T, \text{ transmittance (sans unité)} \\ A, \text{ absorbance (sans unité)} \\ I_0, \text{ intensité incidente} \\ I_t, \text{ intensité transmise} \end{cases}$$

Toutes les grandeurs - transmittance T, absorbance A, intensités incidente I_0 et transmise I_t - sont dépendantes de la longueur d'onde émise λ .

Principe d'obtention des spectres d'absorption. Toute spectroscopie d'absorption s'appuie sur la comparaison entre l'intensité du rayonnement électromagnétique transmis I_t à travers l'échantillon et l'intensité incidente I_0 via l'absorbance A ou la transmittance T. Le principe des spectrophotomètres à double faisceau permet de comprendre comment s'effectue cette comparaison [Fig. 2].

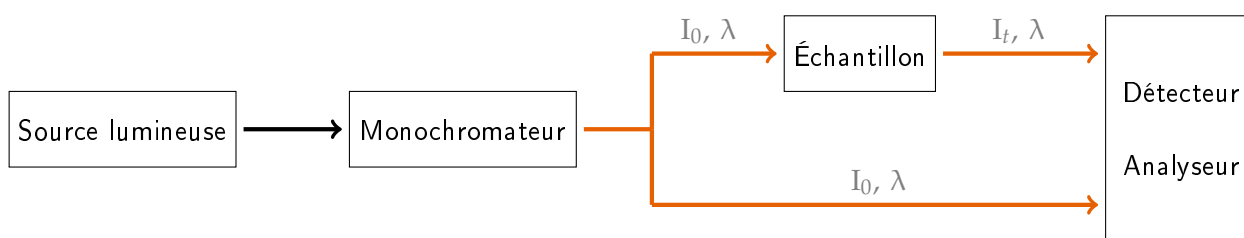


FIGURE 2 – Principe d'un spectrophotomètre d'absorption à double faisceau.

Le spectrophotomètre est conçu pour sélectionner une longueur d'onde spécifique à l'aide du monochromateur et pour comparer l'intensité transmise après passage par l'échantillon au faisceau de référence grâce au détecteur-analyseur. En absence de toute absorption, le balayage en longueur d'onde λ (ou en nombre d'onde σ) se traduit par une ligne droite continue sur le spectre, appelée *ligne de base*. En revanche, à chaque fois que l'échantillon absorbe la lumière incidente, il apparaît un pic ou une bande, c'est-à-dire un écart à la ligne de base.

Le choix de la source et du récepteur est imposé par la gamme de longueur d'onde d'étude : lampe à hydrogène pour le proche ultraviolet, lampe à filament de tungstène pour le domaine visible et filament à incandescence pour l'infrarouge. De même, la cuve contenant l'échantillon ainsi que le solvant seront choisis de sorte à ne pas absorber dans le domaine d'étude : ainsi, on aura recours à des cuves en plastique quand on se limite au visible ou en quartz lorsqu'on sonde également le proche ultraviolet.

Loi de BEER-LAMBERT. La loi de BEER-LAMBERT permet de relier quantitativement l'absorbance A (ou la transmittance T) à la concentration en espèce absorbante, dans le cas de solutions diluées.

$$A(\lambda) = \varepsilon_\lambda \ell c \quad \Leftrightarrow \quad T(\lambda) = 10^{-\varepsilon_\lambda \ell c} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A, \text{ absorbance (sans unité)} \\ T, \text{ transmittance (sans unité)} \\ \varepsilon_\lambda, \text{ coefficient d'absorption molaire (L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)} \\ \ell, \text{ longueur de la cuve (cm)} \\ c, \text{ concentration (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \end{cases}$$

La loi de Beer-Lambert présente des limites de la validité au-delà desquelles son application n'est pas valable.

- L'absorbance ne doit pas être trop élevée pour que l'intensité transmise ne soit pas trop faible pour le détecteur du spectrophotomètre ;
- La concentration des espèces ne doit pas être trop élevée pour ne pas que les entités interagissent entre elles jusqu'à former des agrégats.

Le coefficient d'absorption molaire ϵ_λ est défini pour une espèce absorbante donnée, à une longueur d'onde λ , à une température T et pour un solvant donné. En particulier, le coefficient d'absorption molaire $\epsilon_{\lambda_{\max}}$ associé au maximum d'absorption d'une espèce est une **grandeur caractéristique de l'espèce** dans un solvant donné.

Mini-exo - Caractérisation du nitrate de nickel (II)

Dans la littérature, la solution aqueuse de nitrate de nickel (II) est décrite par une teinte de vert émeraude et un coefficient d'absorption molaire $\epsilon_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, (\text{aq})}$ associé au maximum d'absorption tabulé à $\epsilon_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, (\text{aq})} = 5,2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 432 \text{ nm}$).

Vérifier que le spectre donné en **Figure 1** correspond bien à un spectre d'absorption de solution aqueuse de nitrate de nickel (II) ($\text{Ni}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{NO}_3^{-}_{(\text{aq})}$).

Pour l'instant, on s'est limité à l'information contenue dans l'absorbance (ou la transmittance) via la loi de BEER-LAMBERT. Pour autant, la longueur d'onde du maximum d'absorption de la solution aqueuse de nitrate de nickel (II) permet également d'identifier de l'espèce en question. Qui plus est, cette information est par ailleurs indépendante de la concentration en l'espèce absorbante. En quoi les pics (ou bandes) d'absorbance (ou transmittance) sont-ils caractéristiques de l'espèce étudiée ?

Énergie et spectre électromagnétique. Le recours à la longueur d'onde λ (ou au nombre d'onde σ pour décrire un rayonnement électromagnétique fait référence à sa nature ondulatoire. La dualité onde-particule, introduite par DE BROGLIE, permet également de décrire cette onde comme une particule énergétique, appelée photon, dont l'énergie E_{photon} est donnée par la relation de PLANCK :

$$E_{\text{photon}} = h \nu = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E_{\text{photon}}, \text{ énergie du photon (J)} \\ h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, \text{ constante de PLANCK} \\ \nu, \text{ fréquence (Hz)} \\ c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}, \text{ célérité de la lumière dans le vide} \\ \lambda, \text{ longueur d'onde (m)} \end{cases}$$

Une onde électromagnétique est donc un vecteur énergétique : l'énergie transportée est d'autant plus grande que la fréquence ν ou le nombre d'onde $\sigma = \frac{\nu}{c}$ est grand ou que la longueur d'onde λ est petite. On peut donc graduer le spectre électromagnétique comme suit en **Figure 3**.

La diminution d'intensité lumineuse pour une longueur d'onde correspondant à un pic ou d'une bande d'absorption traduit la diminution du nombre de photons transmis par rapport au nombre de photons incidents. Il en résulte une diminution de l'énergie du faisceau lumineux : l'énergie en question a été absorbée par l'espèce en question, qui atteint ainsi un niveau énergétique supérieur. On parle de **transition énergétique**.

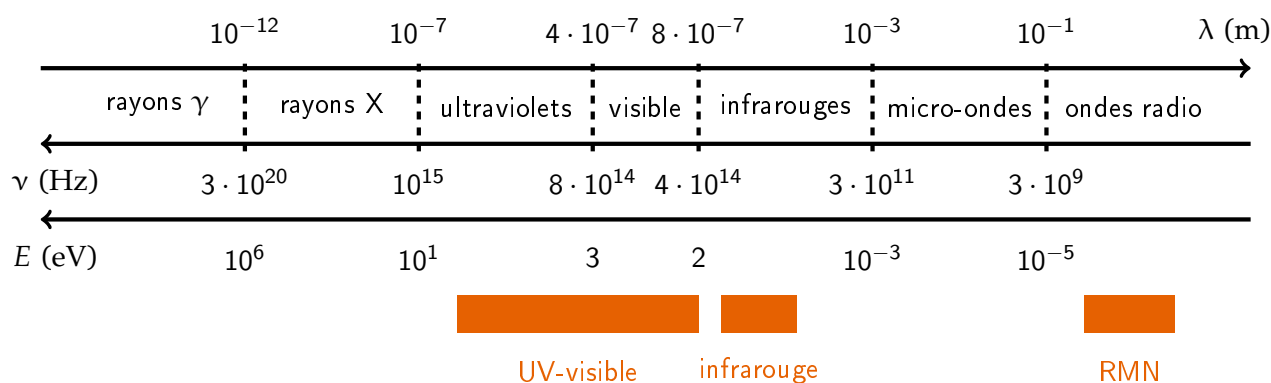


FIGURE 3 – Spectre électromagnétique et domaines spectroscopiques. Les domaines en orange correspondent aux domaines de fréquence associées aux différentes spectroscopies. Les axes ne sont pas gradués linéairement.

Transition énergétique et énergie de transition. Au cours d'une transition énergétique, l'espèce absorbe l'énergie du photon incident pour accéder à un niveau d'énergie supérieur. En notant E_i et E_f l'énergie respective de l'état initial et de l'état final, l'énergie de la transition ΔE , définie par $\Delta E = |E_f - E_i|$, correspond à l'énergie du photon absorbé de sorte que

$$\underbrace{\Delta E = |E_f - E_i|}_{\text{relatif à l'espèce}} = \underbrace{E_{\text{photon}} = h\nu}_{\text{relatif au photon}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \Delta E, \text{ énergie de la transition (J)} \\ E_f, \text{ énergie de l'état final (J)} \\ E_i, \text{ énergie de l'état initial (J)} \\ E_{\text{photon}}, \text{ énergie du photon (J)} \\ h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}, \text{ constante de PLANCK} \\ \nu, \text{ fréquence (Hz)} \end{cases}$$

On représente le transition énergétique schématiquement comme sur la Figure 4.

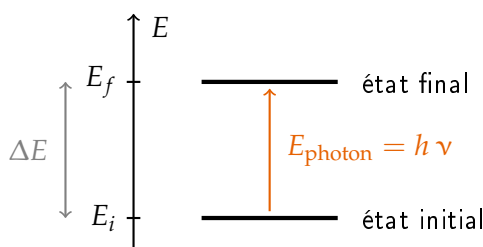


FIGURE 4 – Représentation schématique d'une transition énergétique.

B. De l'énergie de transition à la quantification de l'énergie de la matière

Chaque espèce présente un spectre d'absorption qui lui est propre, ce qui se traduit par des transitions énergétiques spécifiques correspondant à des photons d'énergie rigoureusement fixée. Autrement dit, la matière n'est pas capable d'absorber continûment tout photon du spectre électromagnétique : on dit que l'énergie de la matière est **quantifiée**.

Quantification énergétique de la matière. La quantification énergétique de la matière se traduit par la présence de niveaux énergétiques discrets, propres à chaque espèce. Pour une molécule, les différents niveaux énergétiques recouvrent des natures physiques différentes. Ainsi, les différentes formes d'énergie au sein d'une molécule se composent en :

- une **énergie électronique** $E_{\text{électronique}}$, associée aux électrons qui occupent des niveaux d'énergie différents et qui sont décrits par des fonctions d'onde, plus ou moins énergétiques, solutions de l'équation de Schrödinger ;
- une **énergie vibrationnelle** $E_{\text{vibration}}$, associée à la déformation des molécules : les longueurs et les angles de liaison oscillent en permanence autour d'une valeur moyenne ;

- une **énergie rotationnelle** E_{rotation} , quantifiée et associée à la rotation des molécules sur elles-mêmes sans déformation, c'est-à-dire à centre de gravité fixe.

Il faudrait prendre en compte également une énergie de translation, associée aux mouvements de translation en bloc des molécules dans les trois directions de l'espace. La nature continue de cette énergie cinétique ne permet pas d'envisager une exploitation en spectroscopie, c'est pourquoi on n'en tiendra pas compte.

En supposant que les différentes contributions énergétiques ne sont pas couplées, l'énergie totale E d'une molécule, sans prendre en compte les mouvements de translation, peut donc s'écrire

$$E = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibration}} + E_{\text{rotation}}$$

Si toutes les contributions énergétiques sont quantifiées, elles ne sont pas du même ordre de grandeur. [Tab. 1].

Énergie	Ordre de grandeur de l'énergie de transition (eV)
électronique	1
vibrationnelle	
rotationnelle	0,01

TABLE 1 – Ordres de grandeur des énergies de transition.

Mini-exo - Nature et ordre de grandeur des énergies de transition

En s'appuyant sur un des spectres donnés en Figure 1, déterminer l'ordre de grandeur de l'énergie de transition vibrationnelle et compléter la Table 1. On donne $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

Déterminer la nature des transitions sondées en spectroscopie d'absorption UV-visible.

Compte tenu des ordres de grandeur énergétiques en deux niveaux d'énergie successifs, on peut représenter les niveaux d'énergie d'une molécule selon le diagramme donné en Figure 5.

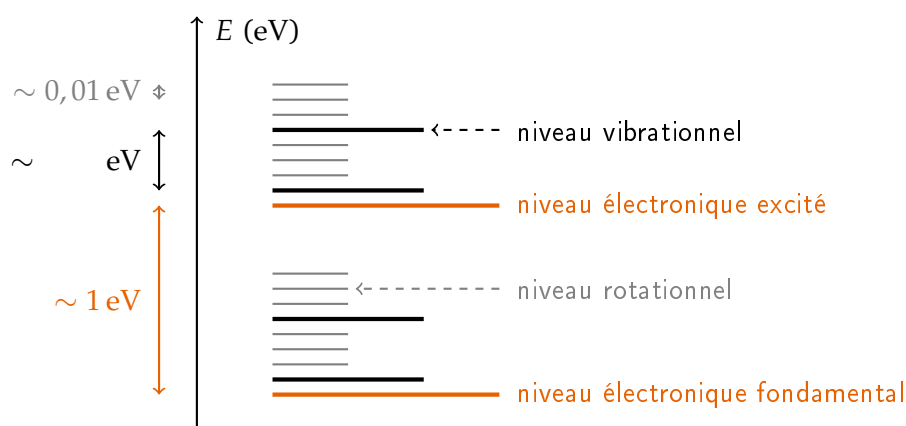


FIGURE 5 – Diagramme énergétique d'une molécule.

II. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge d'absorption repose sur l'**excitation des vibrations des liaisons chimiques** via des ondes électromagnétiques dans le domaine de l'infrarouge.

Domaine des bandes caractéristiques et domaine des empreintes digitales. On distingue deux zones sur un spectre infrarouge :

- une zone comprise entre $\sigma = 4000 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 1400 \text{ cm}^{-1}$ dont les bandes d'absorption sont caractéristiques des *groupes fonctionnels* présents sur la molécule (C = O, C = C, C – H, O – H, ...);
- une zone sous $\sigma = 1400 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique du composé et non seulement des fonctions présentes. On parle de la *zone des empreintes digitales*.

Comment peut interpréter la position des bandes d'absorption caractéristiques d'un spectre infrarouge ?

A. De la vibration moléculaire à l'énergie vibrationnelle

Pour interpréter un spectre infrarouge d'absorption et notamment la position des bandes d'absorption, il est nécessaire de disposer d'un modèle pour relier une énergie de transition à une vibration spécifique : le modèle en question correspond au modèle de l'**oscillateur harmonique**. La liaison chimique est modélisée par un ressort de constante de raideur k traduisant la *force de la liaison* et de longueur à vide r_0 associée à la *longueur de la liaison à l'équilibre*, les atomes A et B étant modélisés par des masses ponctuelles m_A et m_B aux extrémités du ressort [Fig. 6].

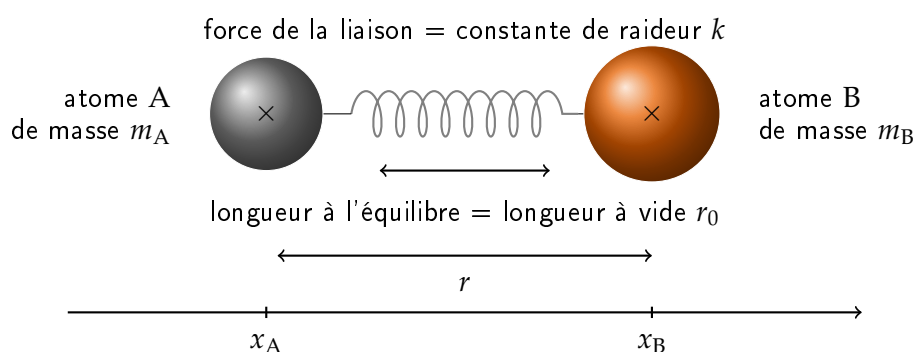


FIGURE 6 – Modélisation classique de la vibration de liaison chimique par un oscillateur mécanique harmonique.

Le modèle de l'oscillateur harmonique peut être traité entièrement en mécanique quantique via l'expression de l'énergie potentielle $E_p = \frac{1}{2} k (r - r_0)^2$. On montre alors que pour un système moléculaire diatomique, l'énergie de cinétique de vibration est quantifiée : elle ne peut prendre que des valeurs discrètes données par

$$E_n = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) = h \nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} E_n, \text{ énergie du niveau vibrationnel } n \text{ (J)} \\ n, \text{ nombre quantique de vibration (sans unité)} \\ h = 2 \pi \hbar = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s, constante de PLANCK} \\ \omega_0, \text{ pulsation propre de la liaison (s}^{-1}\text{)} \\ \nu_0, \text{ fréquence propre de la liaison (Hz)} \end{cases}$$

La nombre quantique de vibration n , entier naturel ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$), assure la quantification de l'énergie cinétique de vibration. La pulsation ω_0 (ou la fréquence ν_0) propre de la vibration est liée aux caractéristiques de la liaison :

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

où μ désigne la masse réduite du système diatomique (kg). On parle de **loi de HOOKE**.

Le modèle classique de l'oscillateur harmonique permet d'appréhender l'origine de la pulsation propre ω_0 (de la fréquence propre ν_0).

On considère le système {atome A}, dans le référentiel du laboratoire supposé galiléen, soumis à l'action du ressort \vec{F}_B fixé en B. D'après la seconde loi de Newton,

$$m_A \frac{d^2 x_A}{dt^2} \vec{e}_x = -k(r - r_0)(-\vec{e}_x) = k(x_B - x_A - r_0) \vec{e}_x$$

De même pour le système {atome B},

$$m_B \frac{d^2 x_B}{dt^2} \vec{e}_x = -k(r - r_0) \vec{e}_x = -k(x_B - x_A - r_0) \vec{e}_x$$

En considérant $r = x_B - x_A$ et en introduisant μ tel que $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$,

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{d^2 x_B}{dt^2} - \frac{d^2 x_A}{dt^2} = -\left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}\right) k(r - r_0) \Leftrightarrow \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{k}{\mu}(r - r_0) = 0$$

En posant $R = r - r_0$ l'allongement de la liaison, on obtient une équation différentielle caractéristique d'un oscillateur harmonique

$$\frac{d^2 R}{dt^2} + \omega_0^2 R = 0 \quad \text{avec} \quad \omega_0 = 2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Transitions vibrationnelles. À température ambiante, toutes les molécules sont dans l'état fondamental $n = 0$ d'énergie minimale. L'énergie du photon $E_{\text{photon}} = h\nu$ permettant la transition $n = 0 \rightarrow n = 1$ vaut

$$\Delta E = E_{n=1} - E_{n=0} = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = h\nu = hc\sigma \quad \text{d'où} \quad \boxed{\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}}$$

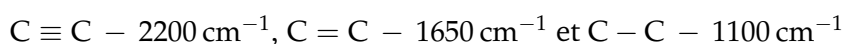
où σ correspond au nombre d'onde d'absorption associé à la vibration de la liaison de constante de raideur k et de masse réduite μ . Compte tenu de la loi de HOOKE, on devrait observer des pics d'absorption : en pratique, il s'agit de *bandes d'absorption* dans la mesure où les transitions vibrationnelles s'accompagnent de transitions rotationnelles.

Le modèle de l'oscillateur harmonique quantique permet d'établir que toute transition caractérisée par $\Delta n = \pm 1$ est autorisée.

Conséquences de la loi de HOOKE.

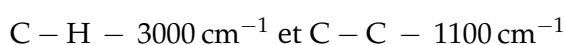
1. Plus une liaison est forte (énergétique), plus sa constante de raideur k est élevée, plus le nombre d'onde associé σ est élevée.

Multiplicité de la liaison : exemple de la liaison carbone-carbone



2. Plus la masse réduite μ est de la liaison est faible, plus le nombre d'onde σ associé est élevée.

Nature des atomes engagés dans la liaison : exemple des liaisons C - H et C - C



Extension aux molécules polyatomiques. En se limitant à des molécules diatomiques, seul un mouvement d'élongation est envisageable. Dans les molécules polyatomiques, la situation est *a priori* plus complexes : les différents oscillateurs constitués par deux atomes liés par une liaison covalente étant couplés, les liaisons subissent non seulement des *mouvements d'élongation*, mais également des *mouvements de déformation angulaire* qui modifient les angles entre les liaisons [Fig. 7].

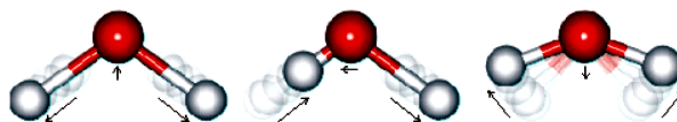


FIGURE 7 – Exemples de modes de vibration de la molécule d'eau. A. Mode d'élongation symétrique. B. Mode d'élongation antisymétrique. C. Mode de déformation angulaire.

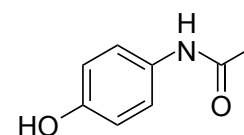
On peut montrer que, pour une molécule polyatomique non linéaire (respectivement linéaire) possédant N atomes, il existe $3N - 6$ (respectivement $3N - 5$) *modes de vibration*, c'est-à-dire d'élongation ou de déformation, auxquels est associée une fréquence ν_i (ou de façon équivalente un nombre d'onde σ_i) pour chacun d'entre eux. Pour autant, tous ces modes ne sont pas visibles en spectroscopie infrarouge puisqu'il faut une *variation du moment dipolaire* pour qu'il y ait absorption. Fort heureusement, dans de nombreux cas, les couplages entre les oscillateurs sont suffisamment faibles pour considérer que chaque type de mode de vibration vibre indépendamment des autres, à un nombre d'onde σ très proche d'une molécule à l'autre pour une liaison de même nature : on parle de **bandes caractéristiques**.

B. Bandes caractéristiques et modulation

Table de nombres d'onde de vibration. Le nombre d'onde associé à une vibration d'une liaison donnée est en première approximation indépendant de l'environnement du groupe (sauf en cas de conjugaison ou de liaison hydrogène par exemple). On peut ainsi établir une table des nombres d'onde de vibration [Annexe]. Grâce à cette table, qui donne pour chaque vibration un domaine de nombres d'onde, chaque bande observée sur le spectre peut être attribuée à la vibration d'élongation ou de déformation d'un type de liaison.

Mini-exo - Interprétation du spectre du paracétamol

On donne la structure de la molécule de paracétamol. Interpréter les bandes caractéristiques de son spectre infrarouge.



L'analyse d'un spectre infrarouge permet donc d'**identifier la présence de certains groupes fonctionnels** ou types de liaisons dans une molécule ou au contraire, de **vérifier leur absence**.

Modulation des bandes caractéristiques. L'observation de la table des nombres d'onde de vibration met en évidence des nombres d'onde différents pour des liaisons carbone-carbone de nature différentes ou encore une largeur de bande modifiée selon le caractère lié ou non lié de la liaison O-H. *Comment peut-on expliquer ces modulations de bandes caractéristiques tant en nombre d'onde qu'en largeur de bande?* Considérons quelques exemples.

— *Effet de conjugaison : exemple de deux dérivés carbonyles*

$C = O - 1730 \text{ cm}^{-1}$ de la propanone et $C = O - 1690 \text{ cm}^{-1}$ du propenal

La structure de Lewis ne décrit pas toujours correctement la structure expérimentale : certains électrons de valence (des doublets non-liants ou des liaisons double et triple) sont délocalisés sans qu'il y ait de modification du squelette. De fait, les liaisons multiples ne le sont que partiellement et leur force de liaison est alors modulée. On parle d'effet de conjugaison.

— Effet de la liaison hydrogène : exemple d'un alcool en phase gaz et en phase liquide pure [Fig. 8]

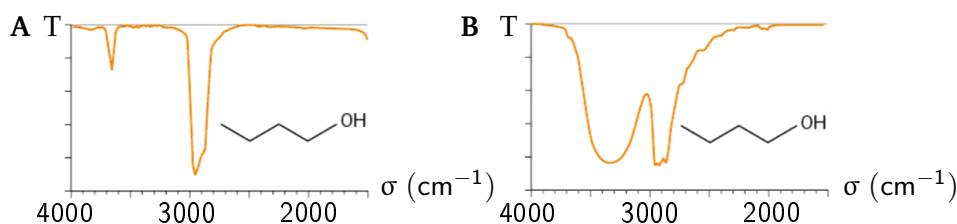


FIGURE 8 – Spectres infrarouge du butan-1-ol en phase gaz A et en phase liquide pure B.

Mini-exo - Interprétation de la modulation des bandes caractéristiques

Interpréter l'effet de la conjugaison ainsi que de la formation de la liaison hydrogène sur la largeur et la position des bandes caractéristiques de vibration.

C. Interprétation de spectres infrarouges

La spectroscopie infrarouge seule ne suffit pas pour déterminer de manière absolue la structure d'une molécule : en effet, si elle renseigne sur la nature des fonctions caractéristiques, la structure de squelette carboné est renfermée dans le domaine des empreintes digitales, difficilement interprétable. Elle est néanmoins un atout conséquent pour déterminer la nature d'une espèce par comparaison à une banque de données de spectres de référence ou pour repérer l'apparition et/ou la disparition d'une fonction caractéristique au cours d'une synthèse organique.

ATTENTION. Pour interpréter un spectre infrarouge, la stratégie consistant à comparer spectre et table bande par bande est à bannir : mieux vaut connaître les grands domaines caractéristiques [Tab. 2], quitte à affiner l'analyse par la suite avec une table de nombres d'onde.

Nature de la liaison	Liaison O-H		Liaison C-H		Triples liaisons		Doubles liaisons		Cycles arom.
	libre	lié	arom.	aliph.	C ≡ N	C ≡ C	C = O	C = C	
$\sigma_{\text{carac}} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	3600	3300	> 3000	< 3000	2200	2100	1700	1500 – 1600	1500

TABLE 2 – Nombres d'onde caractéristiques

III. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

Le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton ^1H de l'acide propanoïque est donné en Figure 9. Contrairement aux spectres d'absorption dans les domaines ultraviolet-visible ou infrarouge, les axes des abscisses et des ordonnées ne sont pour l'heure pas rationalisables.

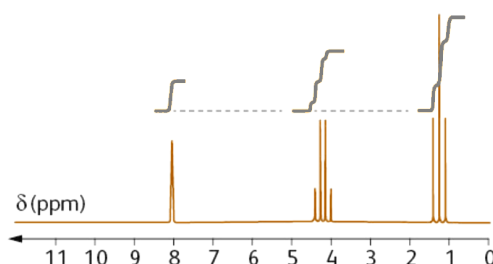


FIGURE 9 – Spectre de RMN ^1H de l'acide propanoïque.

A. Principe de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

1. Spin nucléaire

Tout comme les électrons, les protons et les neutrons possèdent un moment de spin, en tant que propriété intrinsèque de la particule, comme sa masse ou sa charge. Les noyaux atomiques, dont les spins des protons et des neutrons ne se compensent pas, possèdent donc un **moment de spin** \vec{I} qui obéit aux mêmes propriétés que le spin électronique \vec{S} . Seules la norme et une composante (notée arbitrairement z) de ce vecteur \vec{I} peuvent être connues et sont quantifiées :

$$\|\vec{I}\| = \hbar\sqrt{I(I+1)} \quad \text{et} \quad I_z = \hbar m_I$$

où m_I , **nombre quantique magnétique**, est analogue à m_S et peut donc prendre $2I + 1$ valeurs, comprises entre I et $-I$, par saut d'une unité.

Exemples. Le proton ${}^1_1\text{H}$ et ${}^{13}_6\text{C}$ présente un nombre quantique de spin $I = \frac{1}{2}$, de sorte que, dans les deux cas, $m_I = \pm \frac{1}{2}$ comme pour l'électron avec $S = \frac{1}{2}$ et $m_S = \pm \frac{1}{2}$: les deux états sont généralement notés $+$ et $-$.

Un noyau de spin non nul présente un **moment magnétique nucléaire**, à l'image d'un aimant, défini par :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

où γ , appelé facteur gyromagnétique, est une caractéristique du noyau. À ce titre, un noyau de spin non nul est analogue à un aimant.

On se limitera à l'étude du noyau d'hydrogène ${}^1_1\text{H}$, appelé abusivement proton, d'où le terme de RMN du proton.

2. De l'interaction du spin nucléaire avec un champ magnétique à la RMN

Levée de dégénérescence en énergie. En absence de champ magnétique extérieur, les différentes configurations du moment de spin, définies par m_I sont de même énergie : on parle de **dégénérescence en énergie**. Cette dégénérescence est levée, dès qu'un champ magnétique \vec{B}_0 est appliqué, par effet ZEMAN : l'énergie des moments magnétiques nucléaires dépend de leur orientation vis-à-vis du champ magnétique, à l'image d'aimants peuvent s'orienter dans deux directions différentes dans un champ. Si le champ \vec{B}_0 est selon l'axe \vec{e}_z , l'énergie du dipôle magnétique E_p s'écrit alors :

$$E_p = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -m_I \gamma \hbar B_0 \quad \text{et, en particulier pour } {}^1_1\text{H}, \quad E_{p,\pm} = \mp \frac{1}{2} \gamma \hbar B_0$$

Graphiquement, l'évolution des niveaux d'énergie de spin nucléaire du proton sont représentés en **Figure 10**.

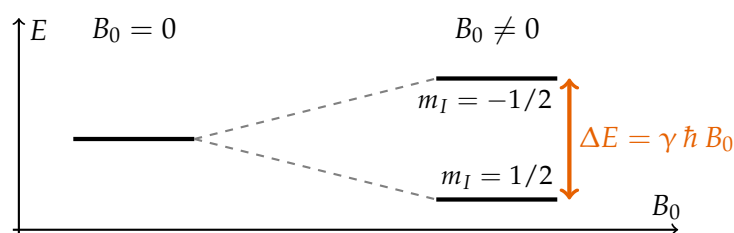


FIGURE 10 – Levée de dégénérescence en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 pour un noyau ${}^1_1\text{H}$.

La différence d'énergie entre les niveaux est très faible de sorte que la différence de population entre les deux niveaux de spin, gouvernée par la statistique de Boltzmann, est peu marquée.

Condition de résonance. En résonance magnétique nucléaire (RMN), les transitions de spin sont sondées à l'aide d'ondes radiofréquences de fréquence ν , dite de résonance, vérifiant la condition de résonance :

$$\Delta E = \gamma \hbar B = h \nu \quad \text{d'où} \quad \nu = \frac{\gamma B}{2\pi}$$

où B désigne le champ magnétique ressenti par le proton.

En pratique, la recherche de cette condition de résonance nécessite de fixer le champ magnétique tout en faisant varier la fréquence de l'onde incidente : on parle de résonance magnétique nucléaire à transformée de FOURIER.

3. Principe des spectromètres de RMN

Un spectromètre de résonance magnétique nucléaire est constitué :

- d'une bobine supraconductrice refroidie à l'hélium et à l'azote liquide assurant la genèse d'un champ magnétique \vec{B}_0 très intense et homogène à l'échelle de l'échantillon à étudier ;
- de l'échantillon à analyser en solution dans un solvant deutéré (qui n'induit aucune résonance supplémentaire), placé dans un tube en rotation ;
- d'un émetteur/récepteur d'impulsions radiofréquences pour irradier l'échantillon dans une direction perpendiculaire au champ extérieur \vec{B}_0 ;

Le champ magnétique externe \vec{B}_0 est de l'ordre du tesla, à l'image d'un spectromètre 500 MHz - 11,75 T : on désigne, par abus de langage, l'intensité du champ du spectromètre par la fréquence de résonance caractéristique des protons ν_0 , appelée fréquence de Larmor, et définie par

$$\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$$

Dans un spectromètre de résonance magnétique nucléaire à transformée de FOURIER, l'échantillon est soumis au champ magnétique extérieur de sorte à acquérir une aimantation macroscopique, parallèle au champ appliqué. En appliquant une impulsion radiofréquence, on perturbe l'aimantation originelle et on acquiert le retour à l'équilibre en présence du champ statique : la transformée de FOURIER du signal recueilli révèle les fréquences caractéristiques du système de spin étudié.

B. Informations contenues dans les spectres

Un spectre par RMN d'une espèce renseigne sur sa structure par l'intermédiaire de paramètres tels que le déplacement chimique δ (position des pics), l'intégration et la multiplicité des signaux.

1. Environnement chimique et déplacement chimique

Modulation locale du champ magnétique et environnement chimique. Dans une molécule organique, tous les protons ne résonnent pas à la même fréquence : l'environnement local (nature, nombre et distance vis-à-vis des atomes voisins par exemple) du proton est à l'origine d'une modulation \vec{B}' locale du champ magnétique appliqué \vec{B}_0 , de sorte que le champ ressenti \vec{B} par le noyau en question s'écrive :

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}' = \vec{B}_0 - \sigma \vec{B}_0 = \vec{B}_0 (1 - \sigma)$$

où σ est appelé **constante d'écran** et traduit la capacité de l'environnement à s'opposer au champ magnétique appliqué.

Le champ magnétique local \vec{B}' résulte de la circulation des électrons au voisinage du noyau étudié sous l'effet du champ \vec{B}_0 . Conformément à la loi de Lenz, \vec{B}' est opposé à \vec{B}_0 . Ainsi, plus la densité électronique est faible à proximité du noyau étudié, c'est-à-dire plus les atomes voisins attirent à eux les électrons (i.e. les atomes électro-négatifs), plus σ sera faible.

Consécutivement à cet effet d'écran, la condition de résonance devient :

$$\nu = \frac{\gamma B}{2\pi} = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} = \nu_0 (1 - \sigma) \quad \text{en posant } \nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}, \text{ fréquence de LARMOR}$$

Protons équivalents. Dans des molécules organiques, certains protons présentent néanmoins la même fréquence de résonance, soit fortuitement soit en raison de leur équivalence chimique. Deux protons sont *chimiquement équivalents* s'ils sont échangeables par une opération de symétrie applicable à la molécule dans son ensemble ou s'ils deviennent indiscernables du fait de la dynamique moléculaire à l'échelle du temps d'acquisition RMN [Fig. 11] : l'environnement magnétique de chaque proton est identique¹ de sorte que les fréquences de résonance soient confondues. Ainsi le nombre de groupes de protons équivalents donne le nombre de signaux sur le spectre RMN.

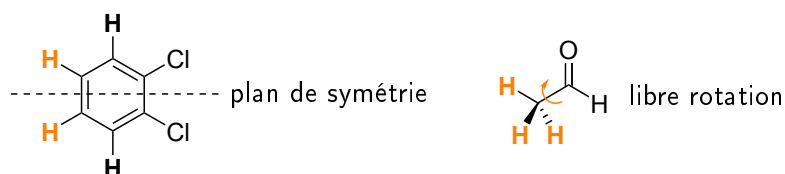
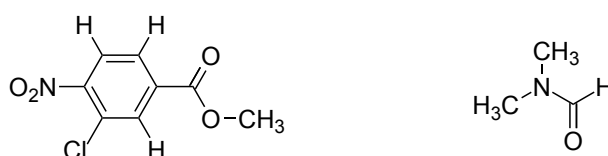


FIGURE 11 – Exemples de protons équivalents par symétrie (à gauche) et par indiscernabilité due à la dynamique moléculaire (à droite).

Mini-exo - Groupes de protons équivalents et nombre de signaux en RMN

Identifier les groupes de protons équivalents et indiquer le nombre de signaux observables sur le spectre de RMN.



Déplacement chimique. La fréquence de résonance des protons dépend de leur environnement chimique ainsi que de l'intensité du champ magnétique appliqué B_0 . Pour uniformiser l'allure du spectre quelle que soit la nature du spectromètre, on définit le déplacement chimique δ , pour chaque proton, en fonction de sa fréquence de résonance ν et de la fréquence de résonance $\nu_{\text{réf}}$ d'un proton dans un composé de référence, le tétraméthylsilane ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ ou TMS) :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{\text{réf}}}{\nu_{\text{réf}}} \cdot 10^6 = \frac{\sigma_{\text{réf}} - \sigma}{1 - \sigma_{\text{réf}}} \cdot 10^6 \approx (\sigma_{\text{réf}} - \sigma) \cdot 10^6 \quad \text{dans la mesure où } \sigma_{\text{réf}} \ll 1$$

Le déplacement chimique δ est une grandeur sans dimension exprimée en partie par million (ppm) en référence au facteur 10^6 et sa valeur est indépendante de l'intensité du champ appliqué B_0 . Une augmentation de σ se traduit par une diminution de δ .

Le choix du tétraméthylsilane en tant que référence se justifie par sa grande solubilité en phase organique, son grand nombre de protons équivalents ainsi que par leur fréquence de résonance particulièrement faible, du fait du fort écrantage ressenti par les protons. De fait, la grande majorité des déplacements chimiques des protons des molécules organiques seront positifs.

1. uniquement en moyenne dans le cas de la dynamique moléculaire

Blindage et déblindage. Pour un proton, plus le déplacement chimique δ est élevé, c'est-à-dire moins les électrons au voisinage du noyau n'écrantent le champ appliqué, plus le proton est dit **déblindé**. Réciproquement, plus le déplacement chimique δ est faible, plus le proton est dit **blindé**.

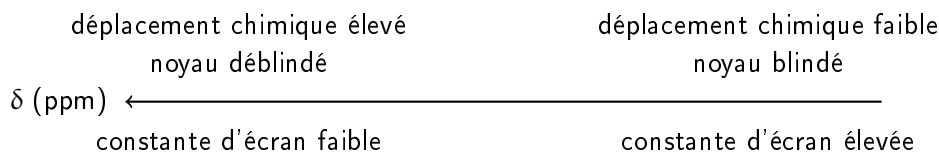


Table de déplacements chimiques. Les tables de RMN donnent un encadrement du domaine de déplacement chimique dans laquelle chaque type de protons devrait se trouver *a priori*. À l'image des tables de spectroscopie infrarouge, seuls quelques valeurs caractéristiques sont à mémoriser [Tab. 3].

Type de protons	aldéhydiques	aromatiques	éthyléniques	à proximité d'un atome électronégatif	aliphatiques
δ_{carac} (ppm)	9 – 10	6 – 8	4 – 6	2 – 4	0 – 2

TABLE 3 – Déplacements chimiques δ caractéristiques en RMN du proton.

Les protons liés à des hétéroéléments (O, N ou S) ne sont parfois pas visible par RMN et, s'ils le sont, présentent des déplacements chimiques difficilement prédictibles.

2. Intensité des signaux et intégration

L'aire sous les signaux, ou en première approximation leur intensité, est proportionnelle aux nombres de protons équivalents, qui sont à leur origine : on parle d'**intégration** du spectre de RMN. Le résultat de l'intégration peut être donnée soit sous la forme d'une courbe d'intégration, avec des paliers successifs [Fig. 9], soit la forme d'un chiffre directement au voisinage de chaque signal.

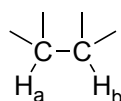
On peut ainsi remonter à la proportion de protons par groupe de protons équivalents. On dit qu'un signal «intègre» pour n protons équivalents.

Exemple. Les signaux à $\delta = 8$ ppm, $\delta = 4,3$ ppm et $\delta = 1,3$ ppm dans le spectre de l'acide propanoïque [Fig. 9] intègrent respectivement pour 1, 2 et 3 protons équivalents dans la mesure où la molécule comporte 6 atomes d'hydrogène et que le rapport des intensités donne respectivement 1/2/3.

3. Multiplicité des pics et couplages scalaires

Dans le spectre de l'acide propanoïque [Fig. 9], on observe une démultiplication en plusieurs pics de certains signaux due à un couplage entre les spins nucléaires.

Origine des couplages. Chaque noyau disposant un moment magnétique $\vec{\mu}$ influe sur la valeur du champ magnétique ressenti par les autres et modifie ainsi leur fréquence de résonance. Le force de cette interaction est mesurée par la **constante de couplage** J exprimée en Hz et indépendante du champ magnétique appliqué. Considérons par exemple deux protons portés par des atomes de carbone adjacents.



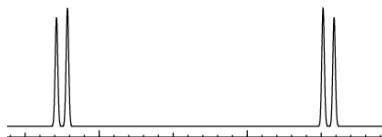
Placé dans le champ magnétique \vec{B}_0 , le moment magnétique $\vec{\mu}_b$ du proton H_b peut prendre deux orientations possibles (+ ou -) ce qui entraîne l'apparition d'un faible champ magnétique \vec{b} à proximité du proton H_a , qui peut donc s'ajouter ou s'opposer à \vec{B}_0 . Le champ magnétique effectif ressenti par H_a , compte tenu de l'écrantage, est donc :

$$\vec{B} = \vec{B}_0 (1 - \sigma) \pm \vec{b}$$

de sorte à expliciter deux fréquences de résonance pour H_a :

$$\nu_{\pm} = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \pm \frac{\gamma b}{2\pi} = \frac{\gamma B_0 (1 - \sigma)}{2\pi} \pm \frac{J}{2}$$

Le signal de résonance de H_a observé est donc un doublet, c'est-à-dire deux pics centrés sur δ_a d'égale intensité. Réciproquement, H_b ressentira l'influence de son couplage avec H_a et son signal sera également un doublet avec un écart en fréquence entre les raies valant J .



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. La détermination de valeurs de couplage permet par exemple d'avoir accès à la stéréochimie (Z) ou (E) d'un alcène.

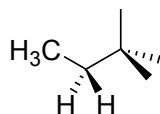
Le couplage entre protons diminue rapidement avec la distance : le plus souvent, on n'observe que les couplages entre protons séparés par trois liaisons. On note xJ , la constante de couplage entre deux protons séparés par x liaisons. On considérera que $^2J = 0$ pour les protons équivalents et que $^4J = 0$ du fait de la distance importante entre les protons : ainsi seul 3J est non nul.

Le couplage d'un proton porté par un hétéroatome avec ses voisins n'est que rarement observé sur les spectres de RMN.

Couplage avec un groupe de protons équivalents ou règle des $n + 1$ -uplets. Si un proton H_a est couplé avec une constante J à n protons équivalents, portés par un ou plusieurs atomes de carbone immédiatement voisins de celui qui porte le proton H_a étudié, son signal de résonance est un multiplet de $n + 1$ pics. Les intensités relatives des pics sont données par les coefficients du binôme de NEWTON.

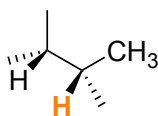
Pour comprendre l'origine de cette règle, on peut raisonner sur un arbre mathématique.

Exemple.



Couplage avec des groupes de protons non équivalents. Si un proton H_a est couplé à plusieurs types de protons avec différentes constantes de couplage J_i , alors on applique successivement chacun des couplages, par ordre décroissant d'intensité. Chaque nouveau couplage engendre une démultiplication de chacun des pics résultant du couplage précédent, selon la règle des $n + 1$ -uplets.

Exemple.

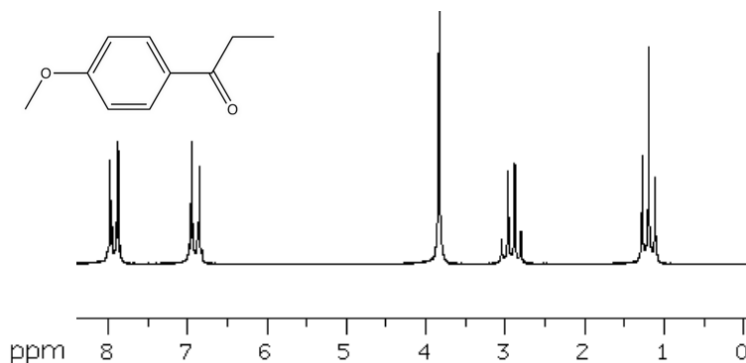


C. Méthode d'analyse de spectres de RMN ^1H

Pour analyser un spectre de RMN ^1H , on pourra raisonner comme suit :

1. déterminer le nombre de groupes de protons équivalents en comptant le nombre de signaux ;
2. identifier certains types de protons particuliers à l'aide de leur déplacement chimique ;
3. exploiter les données de l'intégration ;
4. analyser la multiplicité des signaux.

On présentera toujours l'analyse sous forme d'un tableau, comme dans l'exemple ci-après.



δ (ppm)	Intégration	Multiplicité	Attribution	Couplage	Constante de couplage
7,92	2 H				
6,91	2 H				
3,83	3 H				
2,92	2 H				
1,20	3 H				

IV. Analyse de spectres et applications

Si seule la formule brute de la molécule est connue, on déterminera dans un premier temps le nombre d'insaturations n_{ins} (cycles, liaisons multiples) de l'espèce étudiée, donné par :

$$n_{\text{ins}} = \frac{2n_{\text{C}} + 2 - n_{\text{H}} - n_{\text{X}} + n_{\text{N}}}{2}$$

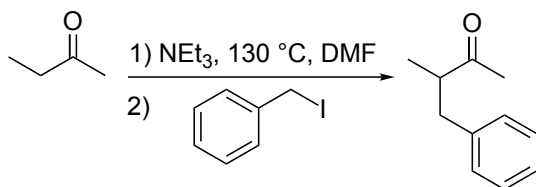
où n_i désigne le nombre d'atomes i . Les atomes d'oxygène ne sont pas à prendre en compte dans la détermination du nombre d'insaturations.

A. Les basiques

1. Vérification de structure

adapté de Présélection 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, dont le spectre de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton est décrit ci-après : RMN ^1H (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).



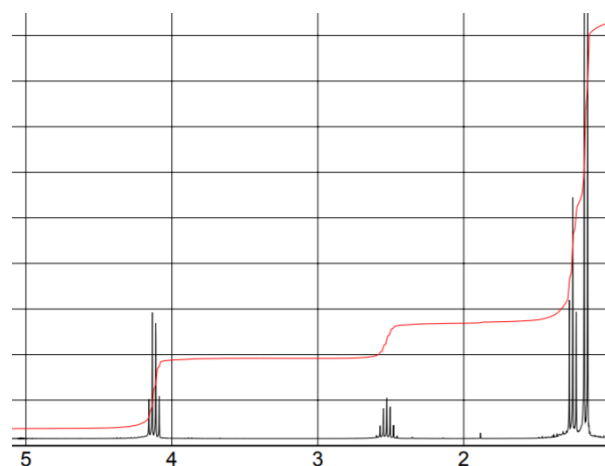
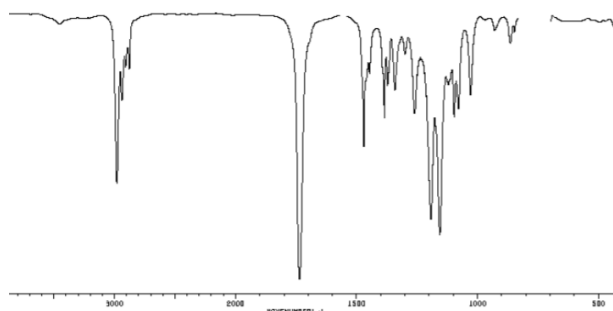
Les spectres RMN sont rarement donnés en totalité : seules la nature et la position des signaux sont référencés.

Interpréter le spectre RMN du produit en attribuant les signaux et en justifiant les multiplicités.

2. Détermination de structure

adapté de Présélection nationale IChO France 2013

On se propose de déterminer la structure d'un ester, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Le spectre de RMN ^1H à 300 MHz ainsi que le spectre d'absorption infrarouge de la molécule sont donnés ci-après.



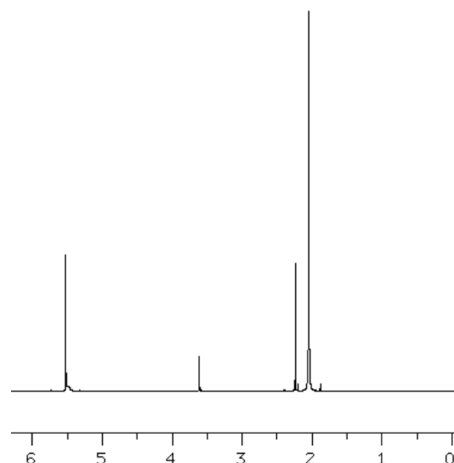
1. Quel est le nombre d'insaturations de la molécule ?
2. En quoi le spectre infrarouge de la molécule confirme-t-il sa structure d'ester ?
3. Montrer que la molécule comporte un groupe éthyle CH_2CH_3 et un groupe isopropyle $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. On détaillera le raisonnement.
4. En déduire, en 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.

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

B. Les acides

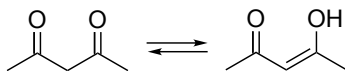
1. Équilibre céto-énolique par RMN

Le spectre de RMN de la pentane-2,4-dione dans le chloroforme deutéré a été acquis à 400 MHz.



1. En quoi le spectre de RMN de la pentane-2,4-dione est-il surprenant ?

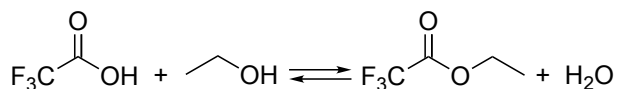
La pentane-2,4-dione est engagée dans un équilibre, appelée équilibre céto-énolique, représenté ci-après.



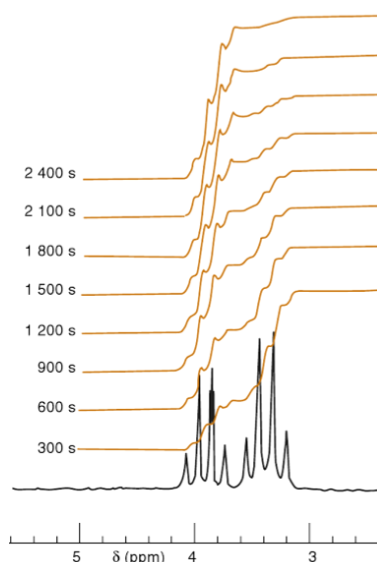
2. Compte tenu de cet équilibre, attribuer les signaux du spectre.
3. Estimer la constante de l'équilibre céto-énolique dans le chloroforme.

2. Suivi cinétique par RMN

On place dans un tube RMN 1,0 mL d'acide trifluoroacétique (densité $d = 1,54$, masse molaire $M = 114,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) et 50 μL d'éthanol (densité $d = 0,79$, masse molaire $M = 46,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), engagés dans une réaction d'estérification.



À différentes dates, on trace le spectre de RMN ^1H du mélange réactionnel ainsi que la courbe d'intégration. La partie intéressante du spectre est représentée ci-après et montre l'évolution de la courbe d'intégration au cours du temps.



Le tableau suivant donne les résultats correspondant à l'exploitation des courbes d'intégration I_{est} et I_{alc} .

t (s)	390	600	900	1200	1500	1800	2110
I_{est}	12,5	16,5	23,0	28,0	31,0	36,0	40,5
I_{alc}	25,5	22,0	16,0	12,0	9,0	7,0	5,25

1. Pourquoi avoir choisi l'acide trifluoroacétique ? Pourquoi ne pas avoir utilisé de catalyseur ?
2. Attribuer à chaque signal les protons correspondants.
3. Dans ces conditions expérimentales, la réaction inverse d'hydrolyse est négligeable. Déterminer l'ordre partiel par rapport à l'éthanol.

TABLES DE NOMBRES D'ONDE EN SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

liaison	nature de la vibration	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
O-H alcool libre	valence	2580-2670	F ; large
O-H alcool lié	valence	3200-3400	F ; large
N-H amine ou imine	valence	3100-3500	m
N-H amide	valence	3100-3500	F
C _{di} -H	valence	3300-3310	m ou f
C _{tri} -H	valence	3000-3100	m
C _{tri} -H aromatique	valence	3030-3080	m
C _{tét} -H	valence	2800-3000	F
C _{tri} -H aldéhyde	valence	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	valence	2100-2250	f (invisible si symétrique)
C≡N	valence	2120-2260	F ou m
C=O anhydride	valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	valence	1770-1820	F
C=O ester	valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	valence	1650-1730 abaissement de $\simeq 20$ cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide	valence	1680-1710	F
C=C	valence	1625-1685	m (invisible si symétrique)
C=C aromatique	valence	1450-1600	variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	valence	1510-1580 et 1325-1365	F ; 2 bandes
C=N	valence	1600-1680	F
NH amine ou amide	déformation	1560-1640	F ou m
C _{tét} -H	déformation	1415-1470	F
C _{tét} -H (CH ₃)	déformation	1365-1385	F ; 2 bandes
C-O	valence	1050-1450	F
C-C	valence	1000-1250	F
C-F	valence	1000-1040	F
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	déformation	730-770 690-770	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique <i>o</i> -disubstitué	déformation	735-770	F
<i>m</i> -disubstitué	déformation	750-810 680-725	F et m ; 2 bandes
<i>p</i> -disubstitué	déformation	800-860	F
C _{tri} -H aromatique trisubstitué 1,2,3	déformation	770-800 et 685-720	F et m ; 2 bandes
trisubstitué 1,2,4	déformation	860-900 et 800-860	
trisubstitué 1,3,5	déformation	810-865 et 675-730	
C-Cl	valence	700-800	F
C-Br	valence	600-750	F
C-I	valence	500-600	F

- valence : vibration d'élongation de liaison

- déformation (ou stretching) : vibration de déformation d'angles de liaison

- intensité : F : fort ; m : moyen ; f : faible.