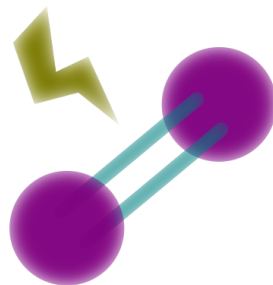




THEME 4



SPECTROSCOPIES



Chapitres du thème

Spectroscopies d'absorption	1
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire	8

Définition – La **spectroscopie** est l'étude d'un système physique par le biais d'une radiation électromagnétique avec laquelle il interagit ou qu'il émet. La **spectrométrie** est la mesure de ces radiations ayant pour but d'obtenir des informations sur un système et ses constituants.

Evaluation diagnostique

? <https://quiz.net/Q/?7tr89b> ?

Spectroscopies d'absorption

Mots-clés : spectroscopie d'absorption, transitions électroniques, transitions vibrationnelles, chromophore, loi de Beer-Lambert, solvatochromisme, loi de Hooke.

Bibliographie :

- *Gold book*, IUPAC
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 5)
- Les Spectroscopies : Introduction, Université de Nice Sophia-Antipolis
- Schott, *Chimie PCSI MPSI 1^{ère} année*, éd. de Boeck
- *Physique-Chimie Terminale*, éd. Lelivrescolaire.fr, chap. 2
- Nassau, *The physics and chemistry of color*, éd. Wiley (n° 2)
- Spectral Database for Organic Compounds SDBS

Introduction

Capacités exigibles (PCSI)

Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à l'énergie de la transition associée.

La spectroscopie d'absorption consiste à envoyer sur l'échantillon à analyser un rayonnement de fréquence variable et à observer quelles fréquences sont transmises. On rappelle le lien entre énergie E , longueur d'onde λ et fréquence ν :

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad (1)$$

Les composés peuvent absorber les rayonnements dont l'énergie correspond à l'écart entre leur niveau initial (souvent fondamental) et un niveau de plus haute énergie, dit **excité**. On distingue trois types de transitions, correspondant à des énergies différentes. Tout d'abord, les **transitions électroniques** ($E = 1-10$ eV) correspondent à l'excitation d'un électron d'une orbitale de départ vers une orbitale de plus haute énergie. Cela correspond à un rayonnement dans le proche UV et le visible, et ces transitions expliquent l'origine de la couleur des composés. Ensuite, les **transitions vibrationnelles** ($E = 0,1-1$ eV) correspondent aux mouvements de vibration (élongation et déformation angulaire) des molécules. Enfin, les **transitions rotationnelles** ($E = 10^{-4}-10^{-2}$ eV) correspondent aux rotations des molécules autour de leurs axes d'inertie (figure 1). Ce dernier phénomène permet d'expliquer le fonctionnement du four micro-ondes.

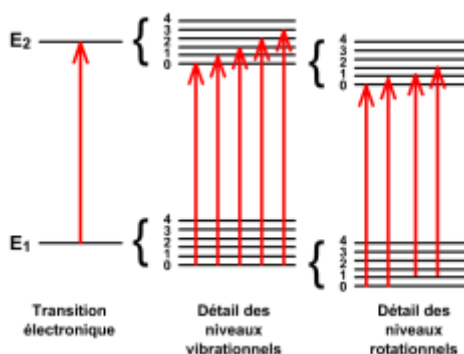


Figure 1 – Décomposition des niveaux d'énergie d'une molécule en niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels

(Source : https://uel.unisciel.fr/chimie/spectro/spectro_ch01/co/apprendre_ch1_07.html).

I - Spectroscopie UV-visible

Capacités exigibles (1^{re} spécialité PC)

Expliquer ou prévoir la couleur d'une espèce en solution à partir de son spectre UV-visible.

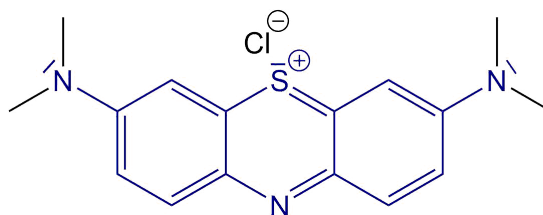
Déterminer la concentration d'un soluté à partir de données expérimentales relatives à l'absorbance de solutions de concentrations connues.

A/ Description d'un chromophore

La spectroscopie UV-visible repose sur les **transitions électroniques**.

On peut les observer sur les composés présentant une forte conjugaison (système π étendu). L'absorption correspond alors à la transition HO-BV de type $\pi - \pi^*$.

Exemple – Le bleu de méthylène possède un système π très étendu. Il absorbe donc dans le visible et apparaît bleu.



On voit que dans le bleu de méthylène le système π , responsable de l'absorption, n'est pas étendu sur l'ensemble de la molécule.

Définition – Le **chromophore** est la partie de la molécule responsable des transitions électroniques observées.

On observe également des transitions électroniques dans les complexes de métaux de transition. Il s'agit alors de transitions $d-d$ ou de transition métal vers ligand/ligand vers métal si le ligand possède un caractère π .

Exemple – Le complexe $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ apparaît bleu pâle en solution. Cette couleur est due à des transitions $d-d$.

B/ Loi de Beer-Lambert

Un spectrophotomètre UV-visible mesure l'**absorbance** A d'une solution. Il s'agit d'une grandeur adimensionnée définie à partir de la transmittance T , rapport entre l'intensité lumineuse transmise I_t par l'échantillon sur l'intensité incidente I_0 :

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (2)$$

L'absorbance dépendant de la longueur d'onde, on mesure expérimentalement un spectre UV-visible, c'est-à-dire l'absorbance de la solution en fonction de la longueur d'onde, pour déterminer les propriétés optiques d'un composé. Du fait de la relation 2, on devine que la couleur d'un composé correspond aux longueurs d'onde qui ne sont pas absorbées. Si le spectre UV-visible présente une unique bande d'absorption dans le visible, le composé apparaît de sa couleur complémentaire. Par exemple, le bleu de méthylène absorbe dans le orange (vers 650 nm^{-1}) et apparaît donc bleu (figure 2).

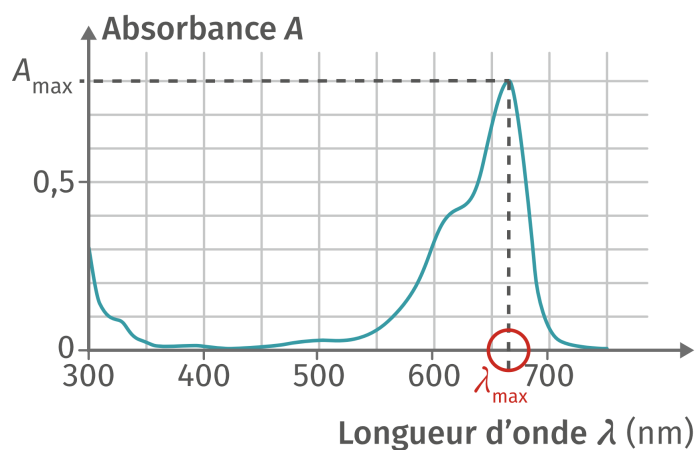


Figure 2 – Spectre UV-visible du bleu de méthylène (Source : *Lelivrescolaire* (p. 45)).

La mesure de l'absorbance d'un composé est très utile en chimie car elle est reliée à sa concentration c :

Loi de Beer-Lambert –

$$A = \epsilon lc \quad (3)$$

où ϵ est le coefficient d'absorption molaire et l la longueur de la cuve.

La loi de Beer-Lambert n'est valable que si :

- la **concentration de l'espèce n'est pas trop importante** (généralement inférieure à 10^{-2} mol/L). Sinon, on risque la formation d'agrégats qui peuvent diffuser la lumière et le détecteur pourrait ne pas détecter assez d'intensité lumineuse ;
- l'échantillon est une **unique phase liquide homogène** ;
- le composé **ne se dégrade pas** dans la gamme de longueurs d'onde balayée ;
- le composé **n'émet pas** dans la gamme de longueurs d'onde balayée.

Le coefficient d'absorption molaire dépend de la longueur d'onde et du type de transition électronique considéré. Il est beaucoup plus grand pour les transferts de charge ligand vers métal dans les complexes et dans les transitions $\pi - \pi^*$ que dans les transitions $d - d$. Cela explique pourquoi le cuivre hexaaqua est bleu pâle tandis que les complexes avec des ligands de type π ont des couleurs plus intenses.

Lorsque l'on cherche à déterminer la concentration d'une espèce à partir de son absorbance, on se place toujours au **maximum d'absorption** (longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale, notée λ_{max} sur la figure 2). Cela permet de maximiser la précision sur la mesure car le rayonnement envoyé par le spectrophotomètre n'est pas parfaitement monochromatique et autour de λ_{max} la valeur d'absorbance

varie peu. De plus, les valeurs des coefficients d'absorption molaire sont souvent tabulées aux maxima d'absorption.

C/ Influence du milieu et de l'environnement

L'absorption d'un chromophore peut dépendre du milieu dans lequel il se trouve ou des groupements qui lui sont attachés. La modification d'une bande d'absorption est décrite par les termes donnés sur la figure 3.

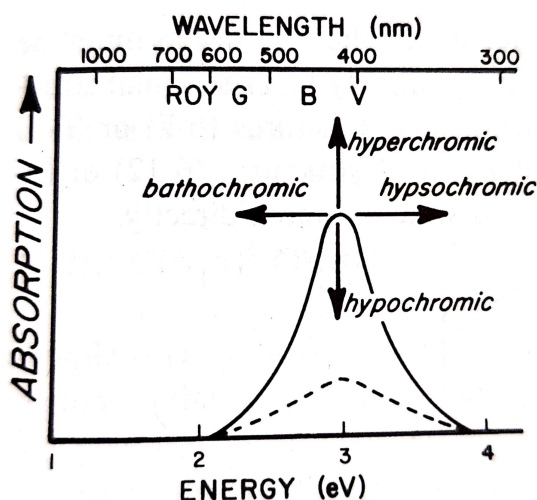


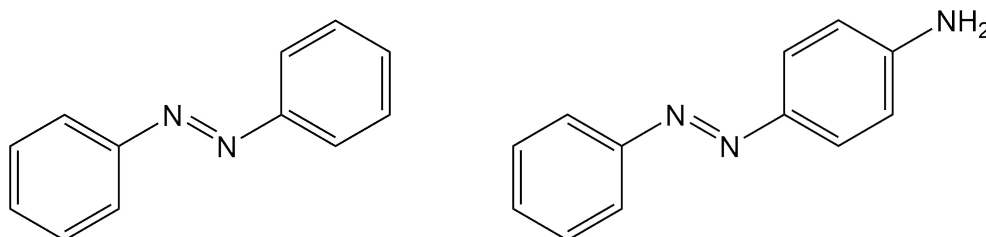
Figure 3 – Représentation des différentes modifications possibles d'une bande d'absorption en spectroscopie UV-visible (**Source** : Nassau, *The physics and chemistry of color* (p. 115)).

Effets du milieu On peut proposer comme premier exemple les indicateurs colorés pH-métriques. Ils changent de couleur en fonction du pH car la protonation ou la déprotonation de la molécule modifie la structure du système π .

On peut aussi observer des effets du solvant pour certains composés possédant des formes mésomères limites polarisée et non polarisée et de spectres UV-visible différents. En fonction de la polarité du solvant, une de ces formes est plus ou moins majoritaire et va donc colorer différemment la solution. On parle de **solvatochromisme positif** si l'augmentation de la polarité du solvant entraîne un effet bathochrome. Il est négatif si on observe l'effet inverse.

Effets des groupements Considérons un chromophore composé de liaisons conjuguées sur une grande étendue. Si on lui greffe des groupements donneurs (méthoxy, amino, ...) ou accepteurs (halogène, nitro, carboxyle, ...) d'électrons, on peut observer un déplacement du maximum d'absorption. Ces groupements sont appelés **auxochromes**. Ils entraînent généralement un effet bathochrome car ils augmentent l'étendue de la délocalisation des électrons π sur la molécule.

Exemple – L'azobenzène possède son maximum d'absorption à 315 nm. Il s'agit d'un chromophore. Lorsqu'on lui ajoute le groupement auxochrome amino, le maximum d'absorption est déplacé à 386 nm. Il y a un effet bathochrome.



II - Spectroscopie infrarouge

Capacités exigibles (PCSI)

Relier la fréquence du rayonnement IR absorbé aux caractéristiques de la liaison dans le cadre du modèle classique de l'oscillateur harmonique.

Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une molécule organique.

La spectroscopie infrarouge utilise les **transitions vibratoires**.

A/ Modélisation de la liaison par un oscillateur harmonique

Pour prévoir l'énergie associée aux vibrations d'élongation d'une liaison A–B, on peut la modéliser par un oscillateur harmonique de raideur k . La fréquence de résonance ν est donnée par la loi de Hooke :

Loi de Hooke –

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

où μ est la masse réduite :

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (5)$$

En chimie, on représente un spectre infrarouge comme fonction du nombre d'onde $\sigma = \frac{\nu}{c}$ exprimé en cm^{-1} .

Plus une liaison est forte, plus sa constante de raideur le sera. Ainsi, la fréquence de résonance associée à l'élongation sera d'autant plus grande. On observe d'ailleurs :

$$\sigma(\text{C}\equiv\text{C}) \simeq 2150 \text{ cm}^{-1} > \sigma(\text{C}=\text{C}) \simeq 1650 \text{ cm}^{-1} > \sigma(\text{C}-\text{C}) \simeq 1200 \text{ cm}^{-1}$$


Remarque – Au niveau PCSI-PC, nous n'avons pas les outils pour comprendre quels mouvements vibratoires apparaissent sur un spectre infrarouge. Pour cela, il faudrait utiliser la théorie des groupes.

 Exercice n° 1.1

B/ Allure d'un spectre infrarouge

Un spectre infrarouge est le graphique représentant la **transmittance** en fonction du nombre d'onde. L'axe des abscisses est gradué de droite à gauche. Les signaux que l'on observe correspondent au nombre d'onde absorbés par les molécules. La ligne de base est donc à 100 % de transmittance et on observe des **bandes** (et non des pics !) vers le bas.

Le spectre IR du bleu de méthylène est donné figure 4. On peut l'interpréter en s'aidant d'une table (figure 5). Les deux bandes d'absorption larges et peu intenses vers 3200 et 3400 cm^{-1} correspondent à la vibration d'élongation des liaisons $\text{C}-\text{H}$. La bande vers 2900 cm^{-1} correspond à la liaison $\text{C}-\text{H}$ des groupements méthyle. Vers 1650 cm^{-1} , on observe les liaisons $\text{C}=\text{C}$ aromatiques. En dessous de 1500 cm^{-1} , il est souvent difficile d'interpréter les bandes car elles se superposent (toutes les vibrations de déformation s'y retrouvent). On appelle cette zone la **carte d'identité** du spectre et elle est spécifique à chaque molécule.

 Les spectres IR ne sont pas quantitatifs ! On ne peut donc pas déterminer les proportions d'un mélange en comparant les intensités relatives des signaux.

 Exercice n° 1.2

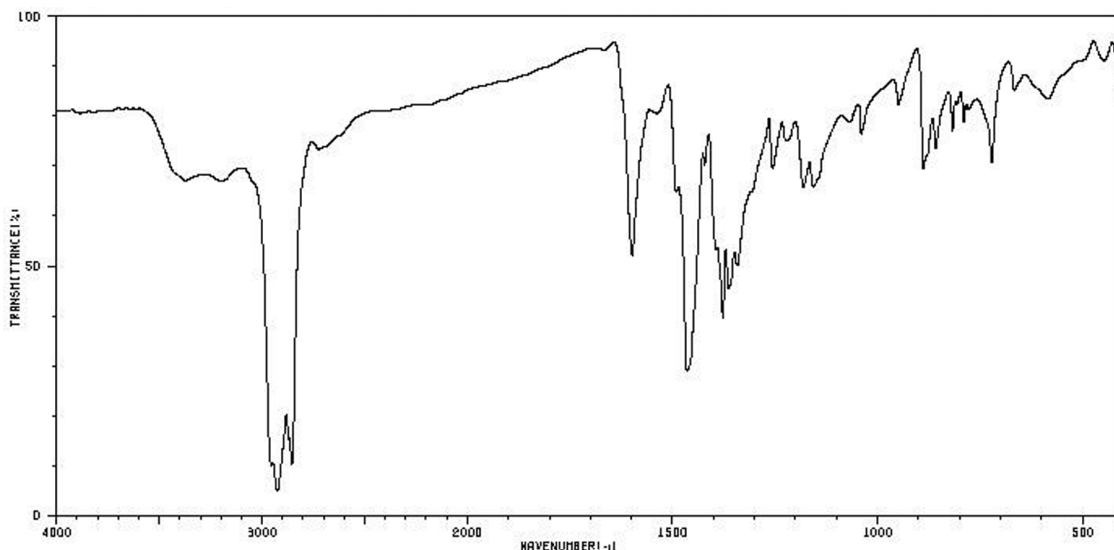


Figure 4 – Spectre IR du bleu de méthylène (Source : SDBS).

Liaison	type de composé	nombre d'onde / cm^{-1}	commentaires
C-H		2 480 – 3 000	
=C-H		> 3 000	
\equiv C-H		3 265 – 3 330	
Ar-H		3 000 – 3 100	
O-H	alcool libre	3 580 – 3 650	fine
	liaison hydrogène	3 200 – 3 550	large
N-H	amine et amide	3 400 – 3 520	
S-H	thiol	2 550 – 2 800	peu intense
C=C	non conjuguée	1 640 – 1 670	peu intense
	conjuguée	1 600 – 1 650	
	aromatique	1 650 – 2 000	plusieurs bandes
C \equiv C		2 100 – 2 260	peu intense
C-O	éther	1 000 – 1 250	
	alcool	970 – 1 260	
	ester	1 050 – 1 330	
C=O	cétone	1 715	intense
	aldéhyde	1 720 – 1 740	
	acide carboxylique (libre)	1 760	
	ester	1 735 – 1 750	
	anhydride	1 720 – 1 800 et 1 770 – 1 870	
	amide	1 650 – 1 695	
	chlorure d'acyle	1 785 – 1 815	
C \equiv N	nitrile	2 240 – 2 260	fine

TABLE 8.2 – Tableau des bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge

Figure 5 – Table des bandes caractéristiques en spectroscopie infrarouge (Source : Fosset, chap. 8 (p. 505)).

C/ Influence du milieu et de l'environnement

Tout comme la spectroscopie UV-visible, le milieu et l'environnement des liaisons a une influence sur leur fréquence de résonance.

O–H lié et libre En phase condensée, les groupements hydroxyle forment des liaisons hydrogène entre eux. On dit qu'ils sont **liés**. Ce groupement abaisse la valeur du nombre d'onde à 3300 cm^{-1} (contre 3600 cm^{-1} en phase gazeuse où on néglige toute interaction) et élargit la bande de vibration.

Conjugaison La conjugaison diminue la force des liaisons parce qu'elles ont un caractère mixte entre liaison simple et liaison double. On observe ainsi que la bande de vibration d'élongation d'une double liaison C=O conjuguée à une double liaison C=C (énone) apparaît vers 1680 cm^{-1} contre 1720 cm^{-1} si la liaison double C=O était seule.

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Mots-clés : RMN, spin nucléaire.

Bibliographie :

- Rouessac, *Analyse chimique*, éd. DUNOD (n° 6)
- Schott, *Chimie PCSI MPSI 1^{ère} année*, éd. de Boeck
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, éd. DUNOD (n° 5)
- Hess, *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*
- nmrd.org - Simulateur de spectres RMN

Introduction

Les nucléons étant des **fermions**, on leur attribue un spin qui peut interagir avec un champ magnétique extérieur. Les noyaux possédant un spin non nul sont ceux possédant un nombre impair de protons ou un nombre impair de neutrons.

Exemple – Le proton ${}^1_1\text{H}$, le carbone ${}^{13}_6\text{C}$ ou encore le phosphore ${}^{31}_{15}\text{P}$ ont un spin nucléaire égal à $1/2$. Le deutérium ${}^2_1\text{H}$ a un spin égal à 1. Le carbone ${}^{12}_6\text{C}$ ou l'oxygène ${}^{16}_8\text{O}$ ont un spin nul.

Dans ce chapitre, on se focalise sur la RMN du proton, puisqu'il s'agit du noyau de spin non nul le plus abondant et que la spectroscopie RMN ${}^1\text{H}$ est utilisée en routine dans un laboratoire.

III - Présentation de la RMN

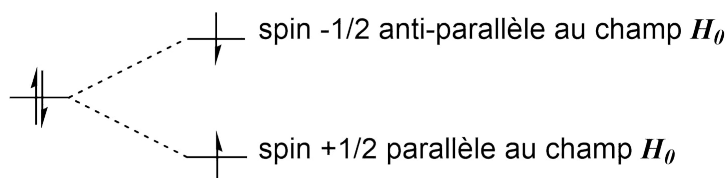
Capacités exigibles (PCSI)

Interpréter ou prévoir l'allure d'un massif à partir de l'étude des couplages.

Confirmer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques IR et/ou de RMN ${}^1\text{H}$, les tables de nombres d'onde caractéristiques ou de déplacements chimiques étant fournies.

A/ Principe de la méthode

Sous l'effet d'un champ magnétique extérieur \vec{H}_0 , les moments magnétiques de spin des noyaux ${}^1\text{H}$ s'alignent et il y a levée de dégénérescence des niveaux électroniques en fonction de la valeur du spin $+1/2$ ou $-1/2$. Ce phénomène est appelé **effet Zeeman**.



Si l'on considère un unique proton, l'écart énergétique entre les deux nouveaux niveaux correspond à la fréquence de résonance du champ magnétique ν_0 . Elle est appelée **fréquence de Larmor** :

$$\Delta E = h\nu_0 = \hbar\gamma B_0 \quad (6)$$

où γ est la **constante gyromagnétique** du proton $\gamma = 267,513 \times 10^6$ rad/s/T.

Ordre de grandeur – En routine, on utilise un spectromètre RMN ^1H de fréquence $\nu_0 = 300$ MHz. Cela correspond à un champ magnétique $H_0 = 6,6$ T et à un écart énergétique $\Delta E = 2,0 \times 10^{-25}$ J = $1,2 \times 10^{-6}$ eV.

Au sein d'une molécule et en solution, le champ magnétique ressenti par les protons est plus faible car écranté par les électrons autour de lui. La fréquence de résonance associée à un tel proton vaut donc :

$$\nu = \nu_0(1 - \sigma) \quad (7)$$

Les premiers spectromètres RMN étaient à onde continue. Ils effectuaient un balayage en fréquence et un détecteur mesurait les fréquences de résonance correspondant à l'absorption des protons. Aujourd'hui, on utilise des spectromètres impulsions et on étudie le retour à l'équilibre des spins nucléaires après perturbation du champ magnétique.

L'échantillon est dilué dans un **solvant deutéré** (dont tous les atomes d'hydrogène ^1H sont remplacés par des atomes de deutérium ^2H) de sorte à pouvoir observer le signal du composé d'intérêt. Le solvant deutéré le plus couramment utilisé est le chloroforme CDCl_3 car c'est le moins cher à produire, vu qu'il ne possède qu'un seul atome de deutérium.

B/ Analyse d'un spectre RMN

Déplacement chimique Un spectre RMN représente l'intégration des signaux en fonction du **déplacement chimique** δ :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6 \quad (8)$$

ν_{ref} correspond à la fréquence de résonance d'une espèce de référence, généralement le tétraméthylesilane (TMS).

On remarque que si la fréquence de résonance du spectromètre change, le déplacement chimique du proton considéré ne change pas. Cela permet d'utiliser des tables pour attribuer les signaux RMN, quel que soit l'appareil utilisé, comme celle donnée figure 6.

On préfère de plus le déplacement chimique exprimé en parties par millions (ppm) à la fréquence pour avoir une abscisse graduée de 0 à 14. L'axe des abscisses est gradué de droite à gauche, comme en spectroscopie IR.

Considérons l'exemple du propène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$. On remarque que certains protons ont le même environnement et devraient donc posséder la même fréquence de résonance. On parle alors de **protons équivalents** :

⚫ Les protons c et d ne sont pas équivalents car ils ne sont pas échangeables par des opérations de symétrie. En effet, la configuration de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ est figée.

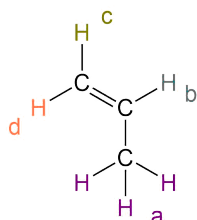
Ici, on s'attend à ce que le signal du groupe a sorte vers 0,8-1,5 ppm. Les groupes b, c et d devraient sortir entre 4,9 et 6,0 ppm. Les valeurs très différentes de déplacement chimique s'expliquent par la densité électronique forte sur la double liaison. On dit qu'elle a un effet **déblindant** car les protons voisins sont appauvris en électrons, ce qui entraîne une augmentation du déplacement chimique.

Substituant	groupe fonctionnel	déplacement chimique (en ppm)
$X-CH_2-CH_3$		0,8 – 1,5
$X-CH_2-CH_2-$		1,3 – 2,0
$-CH-phényle$		2,4 – 2,6
$-CH-halogène$	F	4,3 – 4,4
	Cl	3,0 – 3,5
	Br	2,7 – 3,4
	I	2,1 – 3,2
$-CH-OR$	alcool	3,4 – 3,6
	éther	3,2 – 3,4
	ester	3,7 – 4,2
$-CH-NRR'$	amine	2,5 – 2,8
	amide	2,8 – 3,3
$-CH-COR$	aldéhyde	2,2 – 2,5
	cétone	2,1 – 2,5
	acide	2,1 – 2,4
	ester	2,0 – 2,3
$-CH-C\equiv N$		2,0 – 2,4
$=C-H$	aromatique	6,5 – 8,0
$=C-H$	vinylique non conjugué	4,9 – 6,0
$=C-H$	vinylique conjugué	4,5 – 7,0
$-C\equiv C-H$	acétylénique non conjugué	1,8 – 2,0
$-C\equiv C-H$	acétylénique conjugué	1,3 – 3,4
$-S-H$	thiol	1,0 – 1,6
	thiophénol	3,0 – 4,0
$-O-H$	alcool	0,5 – 3,0*
		4,0 – 6,0**
	phénol	4,0 – 8,0*
		9,0 – 12,0**
$-CHO$	aldéhyde	9,0 – 10,5
$-CO_2H$	acide	11,0 – 12,0
$-NH_2$	amine aliphatique	0,5 – 4,0
$-NH_2$	amine aromatique	2,5 – 5,0

* dans le chloroforme

** dans le DMSO

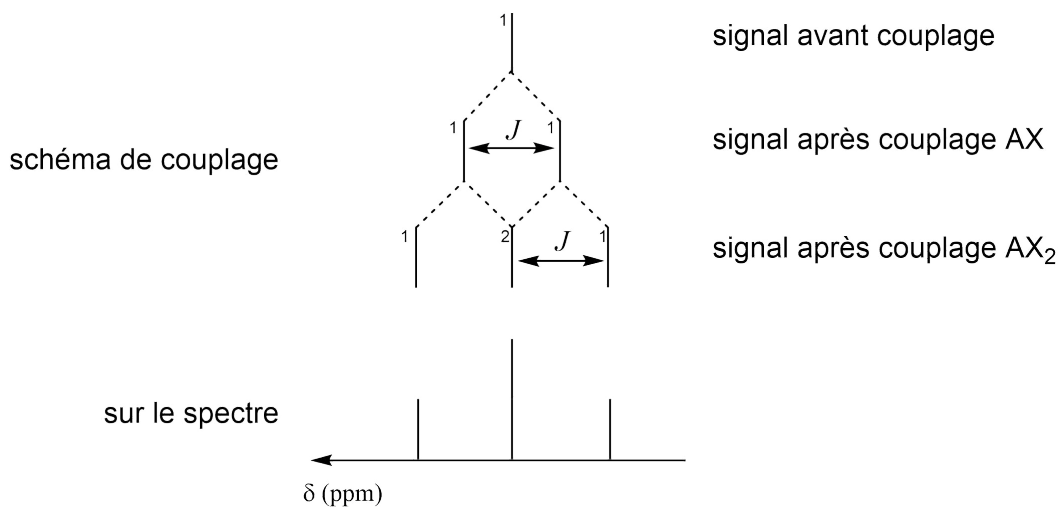
Figure 6 – Table de déplacements chimique en RMN 1H (Source : Fosset, chap. 8 (p. 521)).



Intégration La RMN étant une technique **quantitative**, les intégrations des signaux sont proportionnelles au nombre de protons résonant à la fréquence correspondante. Ainsi, le groupe de protons a intègre pour 3 tandis que les protons b, c et d intègrent chacun pour 1.

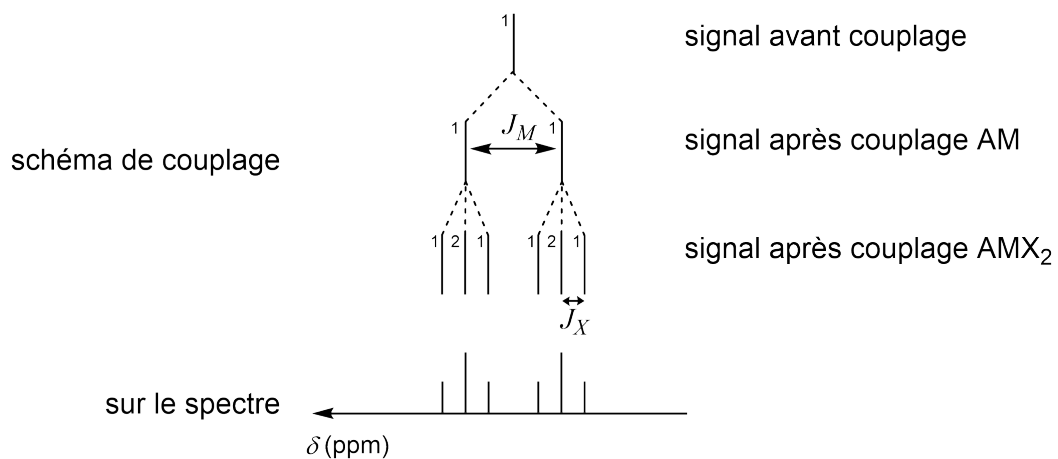
Multiplicité Puisque les spins nucléaires possèdent une aimantation, ils créent des champs magnétiques supplémentaires qui s'ajoutent au champ magnétique imposé par le spectromètre RMN. Considérons un proton A possédant un unique voisin X **qui ne lui est pas équivalent** (configuration AX). X peut se trouver de manière équiprobable dans l'état de spin $+1/2$ ou $-1/2$. Ces deux spins peuvent se coupler avec le spin de A faisant apparaître deux pics de même intensité appelés **doublet**. L'écart de fréquence entre les deux nouveaux pics est appelé **constante de couplage J** et exprimée en hertz. Par réciprocité, le signal correspondant au proton X deviendra également un doublet.

Si maintenant on considère une configuration AX_2 , on observe un **triplet**, à savoir trois pics espacés par une même constante de couplage. Celui du milieu sera d'intensité doublée par rapport aux deux autres.



On peut généraliser la règle : si un proton A possède n voisins X équivalents, son signal RMN apparaît sous la forme de $n + 1$ pics. On dit que sa **multiplicité** est un $(n + 1)$ -uplet.

Il est possible qu'un proton couple avec plusieurs groupes de protons équivalents. Par exemple, si le proton A couple avec un groupe de protons équivalents M et un autre groupe de protons équivalents X où $J_M > J_X$, on doit superposer les couplages. Prenons l'exemple AMX_2 , on détermine tout d'abord l'allure du signal couplé avec les protons M uniquement (ici un doublet). Puis, on décompose chaque pic pour faire apparaître le couplage avec les protons X (un triplet à chaque fois).



Le signal du proton A est alors un **doublet de doublet**.

Pour pouvoir se coupler, deux protons doivent être portés par le même atome (couplage 2J) ou par deux atomes voisins (couplage 3J). Il est possible d'observer des couplages à plus longue distance (4J uniquement) s'il y a des liaisons multiples entre les atomes.

Analyse du spectre RMN du propène D'après les paragraphes précédents, on s'attend à observer les signaux suivant :

Groupe de protons	Déplacement chimique	Intégration	Multiplicité
a	0,8-1,5 ppm	3	doublet
b	4,9-6 ppm	1	quadruplet de doublet de doublet*
c	4,9-6 ppm	1	doublet de doublet
d	4,9-6 ppm	1	doublet de doublet

* Lorsqu'un groupe de protons est très couplé comme le groupe b, on parle plutôt de **multiplet** pour désigner sa multiplicité.

C'est en accord avec le spectre RMN du propène représenté figure 7.

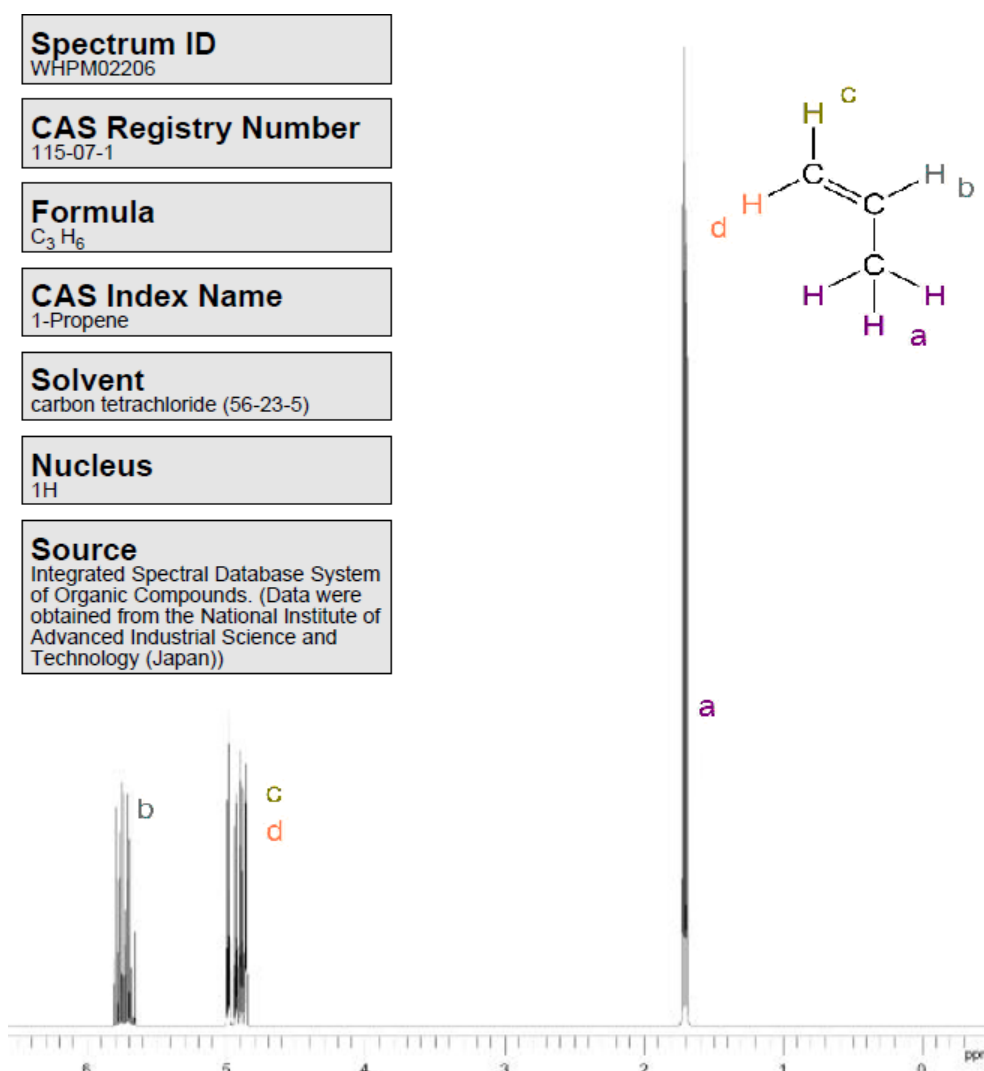


Figure 7 – Spectre RMN du propène.

Ici, les signaux des protons c et d sont confondus car très proches en fréquences.

 Exercices n° 2.1 et 2.2

IV - Application à la détermination de la structure d'un composé organique

Capacités exigibles (PCSI)

Déterminer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques et du contexte de formation de l'espèce chimique dans une synthèse organique.

Valider la sélectivité d'une transformation à partir de données spectroscopiques.

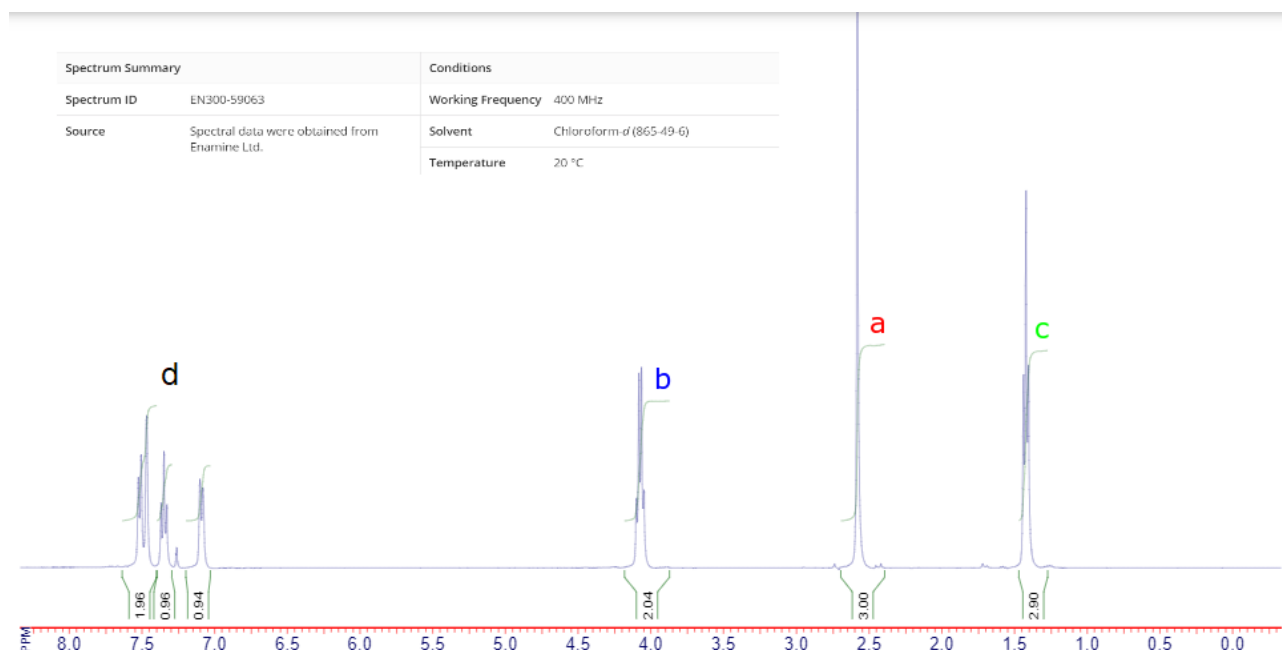
Déterminer à partir des intégrations les proportions de deux constituants d'un mélange.

On considère une molécule inconnue.

— **Formule brute** : $C_{10}H_{12}O_2$;

— **Spectre IR** : $\sigma = 1\,690\text{ cm}^{-1}$ fine et intense \rightarrow caractéristique d'une elongation C=O conjuguée ; $\sigma = 1\,500\text{ cm}^{-1}$ fine et peu intense \rightarrow caractéristique d'une elongation C=C d'un aromatique ;

— **Spectre RMN** :



Il reste à attribuer le spectre RMN. Pour cela, on a besoin d'indices.

A/ Nombre d'insaturations

 Fosset (p. 533).

La première chose à faire est de calculer le nombre d'insaturations n_I de la molécule. Pour cela, on utilise la formule :

$$n_I = \frac{1}{2} \times (2 n_{tet} + 2 - n_{mon} + n_{tri}) \quad (9)$$

avec n_{tet} le nombre d'atomes généralement tétraonaux (C), n_{mon} le nombre d'atomes généralement monogonaux (H, halogènes) et n_{tri} le nombre d'atomes généralement trigonaux (N).

Remarque – Le nombre d'atomes d'oxygène de la molécule n'intervient pas dans le calcul du nombre d'insaturations.

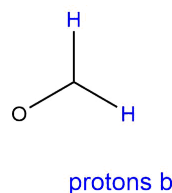
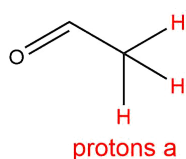
$$\text{Ici, } n_I = \frac{1}{2} \times (2 \times 10 + 2 - 12) = 5.$$

Les insaturations correspondent à des liaisons multiples ou à des cycles. On remarque qu'un cycle aromatique à 6 carbones compte pour 4 insaturations. Le plus probable pour la molécule étudiée est qu'elle possède un cycle aromatique à 6 carbones et une double liaison C=O, conformément au spectre IR.

B/ Présence d'un atome électroattracteur

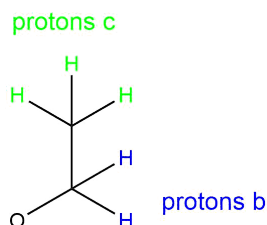
Les protons voisins d'un atome plus électronégatif (O, N, halogènes, ...) sont **déblindés**, c'est-à-dire que leur déplacement chimique est plus élevé qu'attendu.

On doit avoir d'une part, une cétone avec deux protons a en α , correspondant au signal vers 2,5 ppm (d'après la table). D'autre part, on note deux protons b en α d'un autre oxygène car très déblindés ($\delta = 4$ ppm).



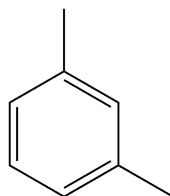
C/ Couplages

On voit que les protons b sont voisins de trois protons car ils ont une multiplicité de quadruplet. Il ne peut s'agir que des protons c, sortant vers 1,5 ppm.



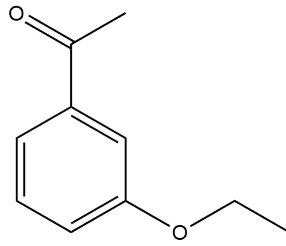
D/ Protons aromatiques

Sur le spectre RMN, on observe 3 pics vers 7-8 ppm. Cela correspond à trois groupes de protons aromatiques équivalents d'après la table RMN. Il y a quatre protons aromatiques donc deux positions sont occupées par des substituants. De plus, la symétrie de l'aromaticité (les protons sortent sous la forme 1-2-1) donc ces groupements sont en position *mé*ta.



On peut ensuite compléter le schéma de la molécule avec les informations précédemment recueillies :

Le spectre IR de la molécule confirme que le groupement carbonyle est bien lié à l'aromatique. Puisqu'il y a délocalisation des doubles liaisons sur l'ensemble du cycle, la liaison C=O est affaiblie. D'après la loi de Hooke, son nombre d'onde est plus faible qu'une liaison C=O isolée.



On confirme la structure grâce à l'outil informatique en confrontant le spectre expérimental avec un spectre simulé sur nmrdb.org (figure 8).

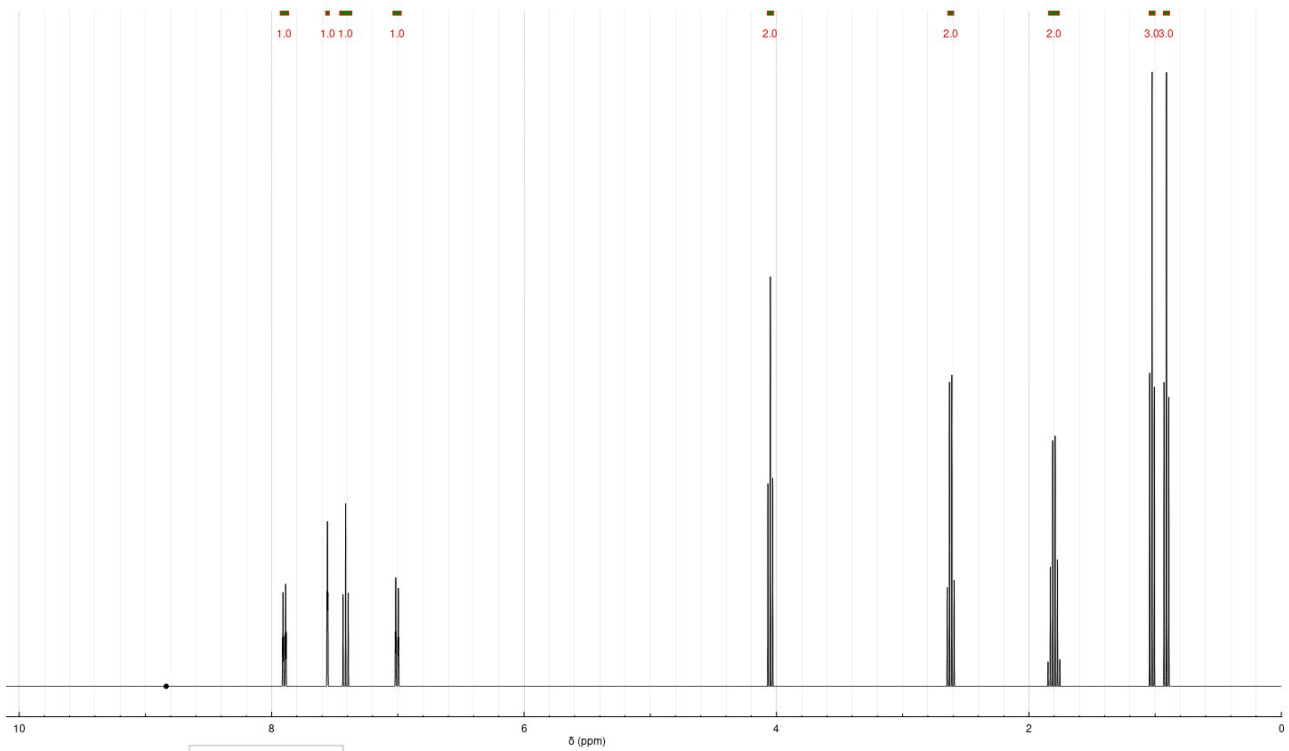



Figure 8 – Spectre RMN simulé sur nmrdb.org de la molécule inconnue.

 Exercices n ° 2.3 à 2.6