

## Spectroscopie IR Résonance Magnétique Nucléaire

En plus de la spectroscopie UV-visible, le chimiste a à disposition d'autres techniques d'analyse particulièrement abouties. Parmi celles-ci, la spectroscopie infrarouge (IR) et la spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) sont particulièrement utilisées.

### 1 – Spectroscopie IR

Dans une molécule, des liaisons peuvent se mettre se déformer ou vibrer sous l'action du rayonnement infrarouge et peuvent être identifiées par les bandes caractéristiques sur le spectre IR.

Pour en savoir plus, nous travaillerons sur l'activité des pages 90 et 91 de votre manuel (voir annexe).

### 2 – Spectroscopie RMN

Le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN) a été découvert après la Seconde Guerre mondiale. Il a donné naissance à la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) et a permis de développer l'imagerie par résonance magnétique (IRM) pour étudier des tissus mous tels que le cerveau, la moelle épinière ou les muscles.

L'échantillon contenant la molécule à analyser est placé dans un champ magnétique intense. On le soumet à une onde électromagnétique afin que les noyaux d'hydrogène passent dans un état excité. Lorsqu'ils se désexcitent, ils émettent un signal dont on mesure la fréquence. Ce signal dépend de l'environnement chimique du proton considéré (nombre et nature des atomes proches) : c'est le phénomène de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN).

A cette fréquence est lié un déplacement chimique  $\delta$  exprimé en parties par million (ppm) d'après la relation

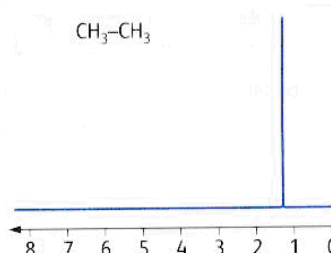
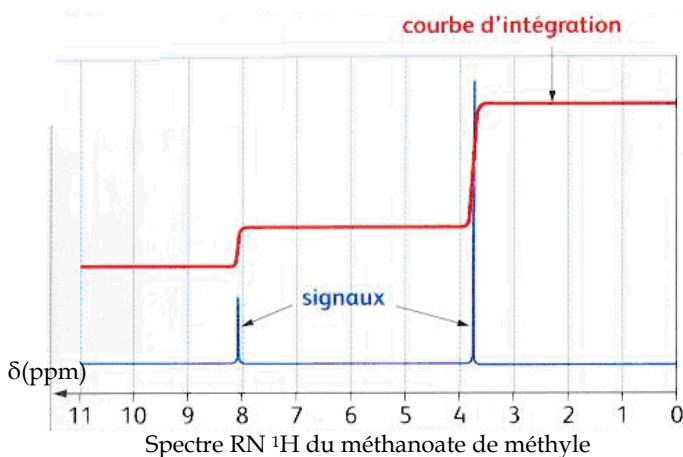
$$\delta = \frac{f - f_{réf}}{f_{travail}} \times 10^6$$

où la fréquence de travail dépend du noyau étudié (42,5 MHz pour  $^1\text{H}$  sous un champ magnétique de 1 T) et la fréquence de référence (généralement le Tétraméthylsilane ou TMS en RMN  $^1\text{H}$ ).

#### 2.1 – Présentation des spectres de RMN $^1\text{H}$

Il est constitué des signaux de résonance des protons de la molécule (en bleu) caractérisés par leur déplacement chimique (en abscisse) ainsi que d'une courbe d'intégration (en rouge) dont la hauteur des paliers est proportionnelle au nombre de protons responsables du signal.

1. Quelle est la particularité de l'axe des abscisses ?
2. Ecrire la formule semi-développée du méthanoate de méthyle.
3. Identifier, dans cette molécule, les atomes H ayant le même environnement chimique appelés atomes équivalents.
4. Ce constat est-il cohérent avec le nombre de signaux relevés sur le spectre RMN ?
5. Utiliser la courbe d'intégration pour associer à chaque signal un groupe d'atomes d'hydrogène de la molécule.
6. Justifier l'allure du spectre RMN de l'éthane.



### 2.2 – Effet de blindage

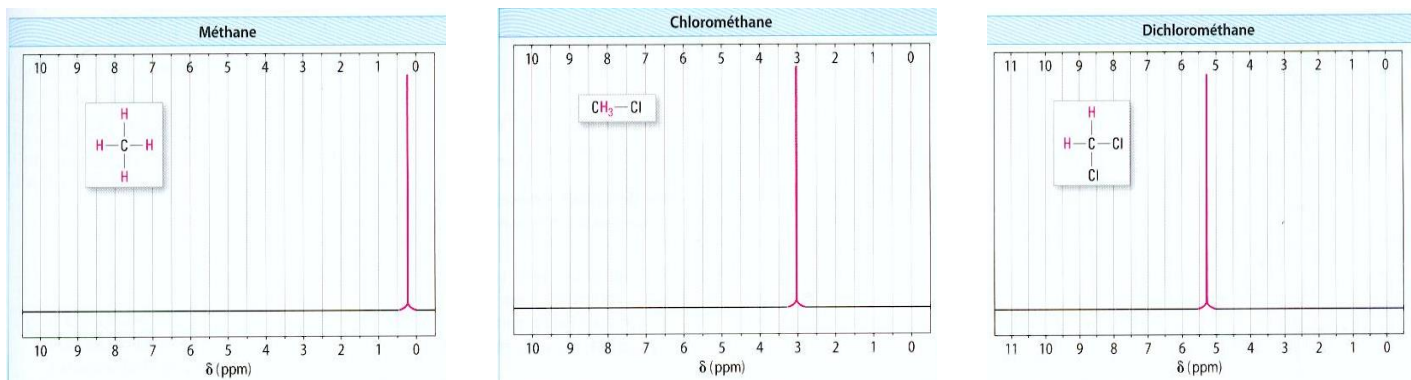
Les électrons d'une molécule sont en mouvement permanent et diminuent l'effet du champ magnétique extérieur : c'est l'effet d'écran ou blindage.

Dans une molécule, lorsqu'un proton est proche d'un atome électronégatif, les électrons entourant le proton sont déplacés vers cet atome et la densité électronique autour du proton est faible. L'effet d'écran est donc faible et le champ magnétique ressenti sera important : on dit que le proton est *déblindé*.

Plus un proton est déblindé, plus il ressent un champ magnétique intense et plus sa fréquence de résonance est grande, donc plus son déplacement chimique est important.

La présence d'une double liaison provoque le même effet.

A partir des spectres RMN  $^1\text{H}$  suivants, expliquer l'influence de la présence d'un atome plus électronégatif sur le déplacement chimique d'un noyau d'atome d'hydrogène situé à proximité de celui-ci.



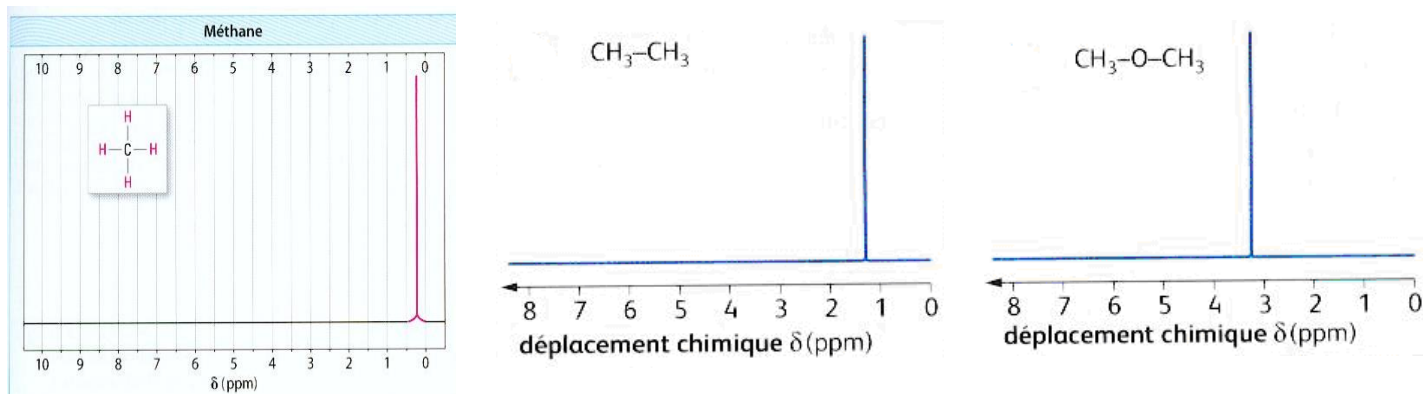
Electronégativité croissante : C, N, O, halogènes (F, Cl, Br, I). C et N ont des électronégativités voisines.

Déterminer, à partir des tables, les déplacements chimiques des protons des molécules suivantes :

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$  ;  $\text{CH}_3\text{Cl}$  et  $\text{CH}_3\text{I}$  Justifier ces valeurs.

### 2.3 – Protons équivalents

1. A l'aide des spectres RMN  $^1\text{H}$  suivants, expliquer la notion de protons équivalents.



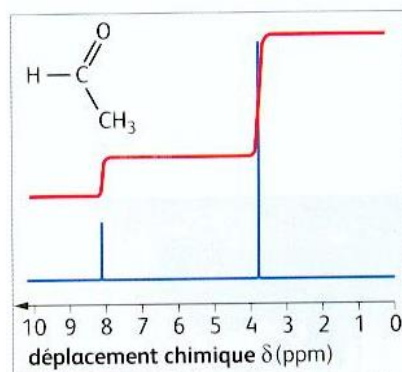
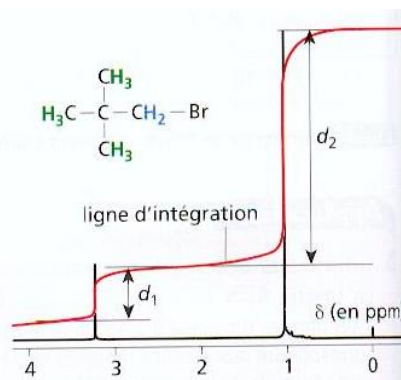
2. a. Ecrire la formule semi-développée de la pentan-2-one.  
b. Dans cette molécule, identifier les protons équivalents ; prévoir le nombre de pics et classer leur déplacement chimique par ordre croissant du spectre RMN de cette molécule (vérifier votre classement à l'aide des tables).
3. Faire l'exercice 22 p 107 (table RMN p. 595).

### 2.4 – Aire des signaux et courbe d'intégration

L'aire des signaux est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal. Elle est calculée par la courbe d'intégration et est représentée, pour chaque signal, par une courbe en paliers (chaque palier correspond à un groupe de protons équivalents). La courbe d'intégration permet de déterminer l'intensité des pics.

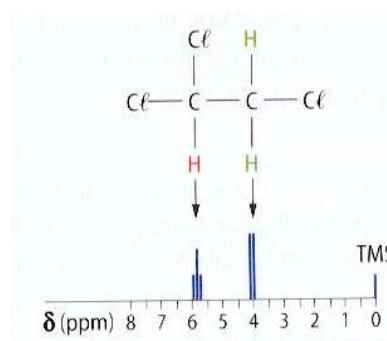
Considérons le spectre du 1-bromo-2,2-diméthylpropane (ci-dessous).

1. Identifier les protons équivalents.
2. Déterminer les rapports des hauteurs de chaque saut sur la courbe d'intégration.
3. Conclure, puis justifier le spectre du méthanoate de méthyle ci-dessous.

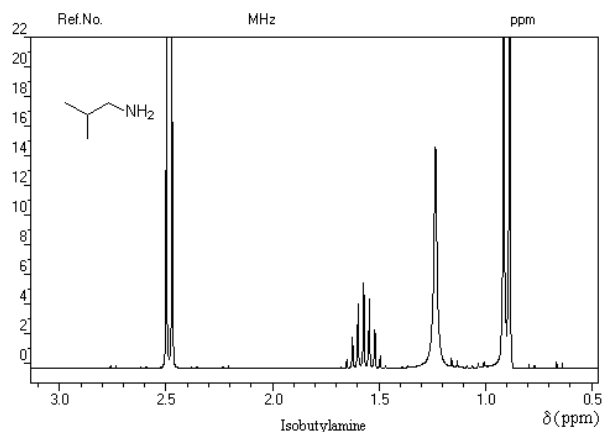
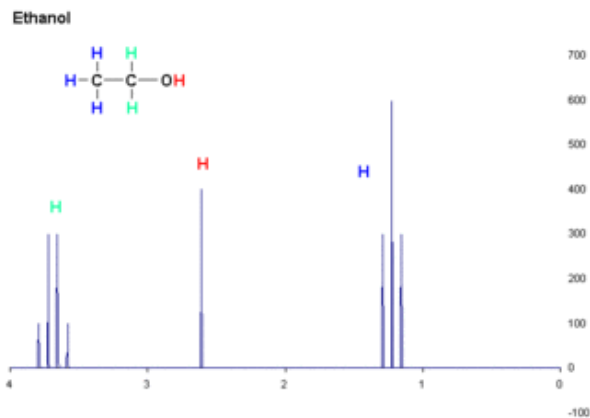


### 2.5 - Multiplicité du signal et règle des (n+1)-uplets

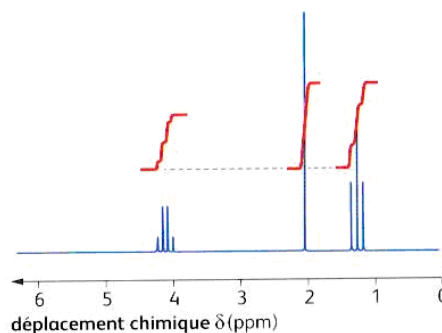
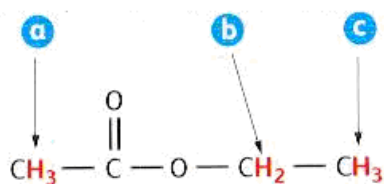
1. Un signal de protons équivalents peut comporter plusieurs pics rapprochés. A partir du spectre RMN  $^1\text{H}$  suivant, justifier la multiplicité des pics et proposer un énoncé de la règle des (n+1)-uplets.



2. Voici les spectres RMN  $^1\text{H}$  de l'éthanol et d'une amine que vous nommerez. Interpréter ces spectres et identifier le cas particulier de résonance pour ces substances.



3. Voici le spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un ester.

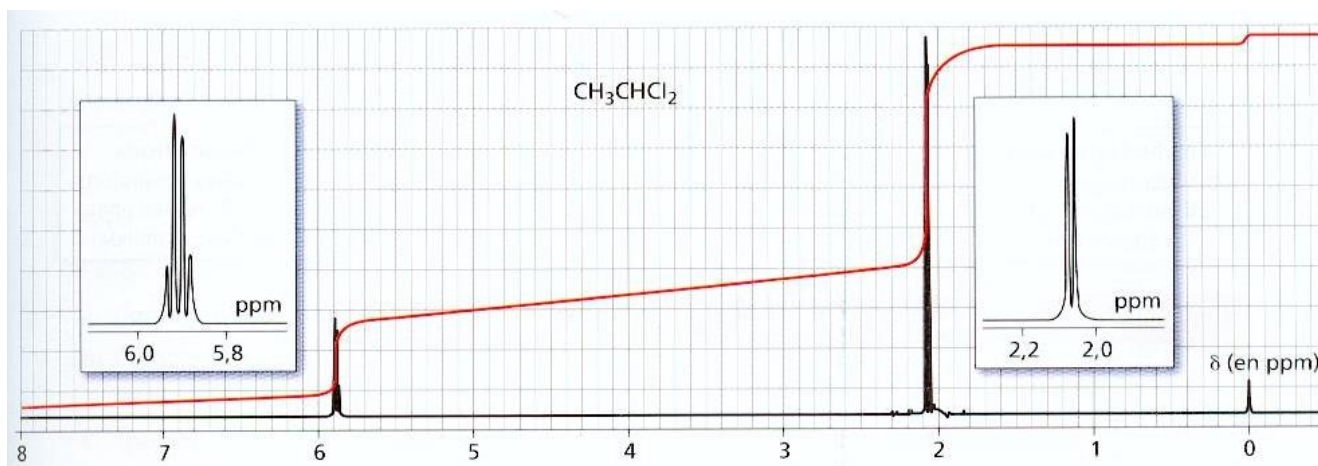


- a. Nommer cet ester.

- Identifier les protons équivalents.
- Pourquoi peut-on attribuer le signal à 4,1 ppm aux noyaux des atomes d'hydrogène b ?
- Le signal à 1,3 ppm est formé de trois pics : un tel signal est appelé triplet. Observer les deux autres signaux et proposer un nom à chacun.
- Des atomes d'hydrogène séparés par trois liaisons (simples ou multiples) sont dits voisins ou *vicinaux*. Identifier les atomes d'hydrogène voisins deux à deux. On observe qu'il y a deux groupes d'atomes d'hydrogène voisins, identifier ces deux groupes.
- On peut montrer que si un atome d'hydrogène n'a pas d'atomes d'hydrogène voisins, le signal de son noyau est un pic fin et unique. Attribuer le pic observé à 2,0 ppm aux noyaux d'atomes d'hydrogène responsables de ce signal, et en déduire l'attribution du signal à 1,3 ppm.
- Vérifier l'attribution des pics à l'aide de la courbe d'intégration.
- Recopier et compléter le tableau :

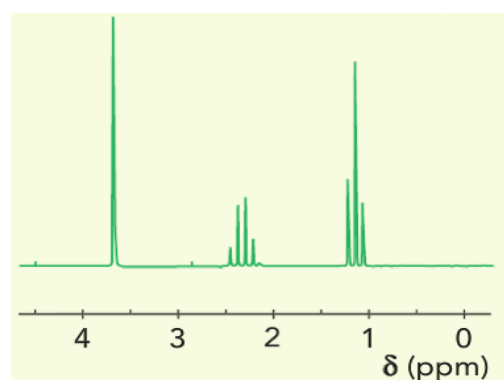
Atomes d'hydrogène	notés a	notés b	notés c
Déplacement chimique			
Nombre de pics dans le signal			
Nombre d'atomes d'hydrogène équivalents voisins			

- Proposer une relation simple entre le nombre d'atomes d'hydrogène voisins d'un noyau d'atome d'hydrogène et le nombre de pics du signal de ce noyau.
4. Justifier le spectre suivant.



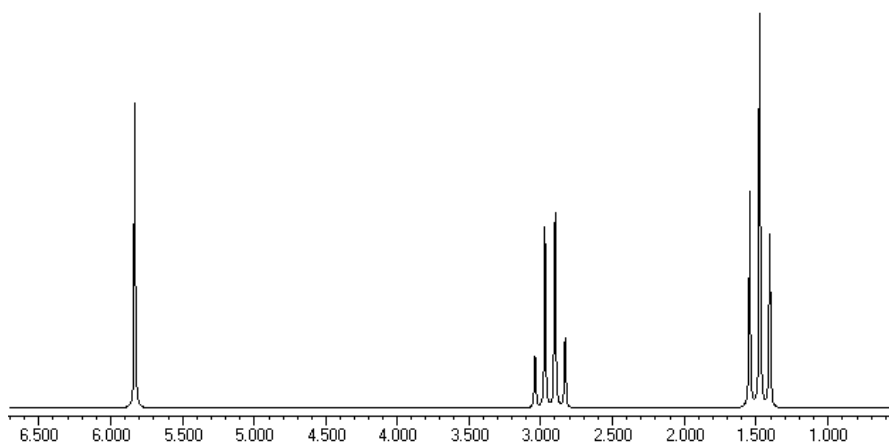
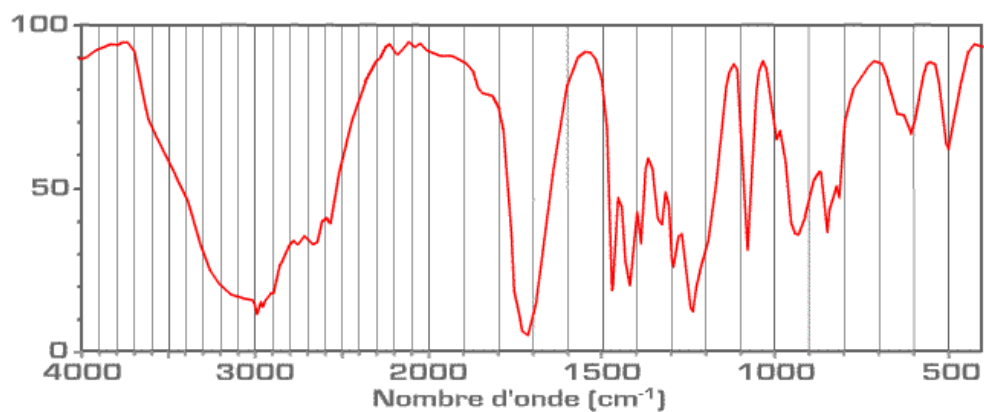
5.

- Ecrire tous les isomères ayant pour formule brute  $C_4H_8O_2$ .
- Voici le spectre RMN d'une molécule de formule brute  $C_4H_8O_2$ , trouver la formule semi développée de cette molécule à partir de son spectre RMN. Justifier votre démarche.

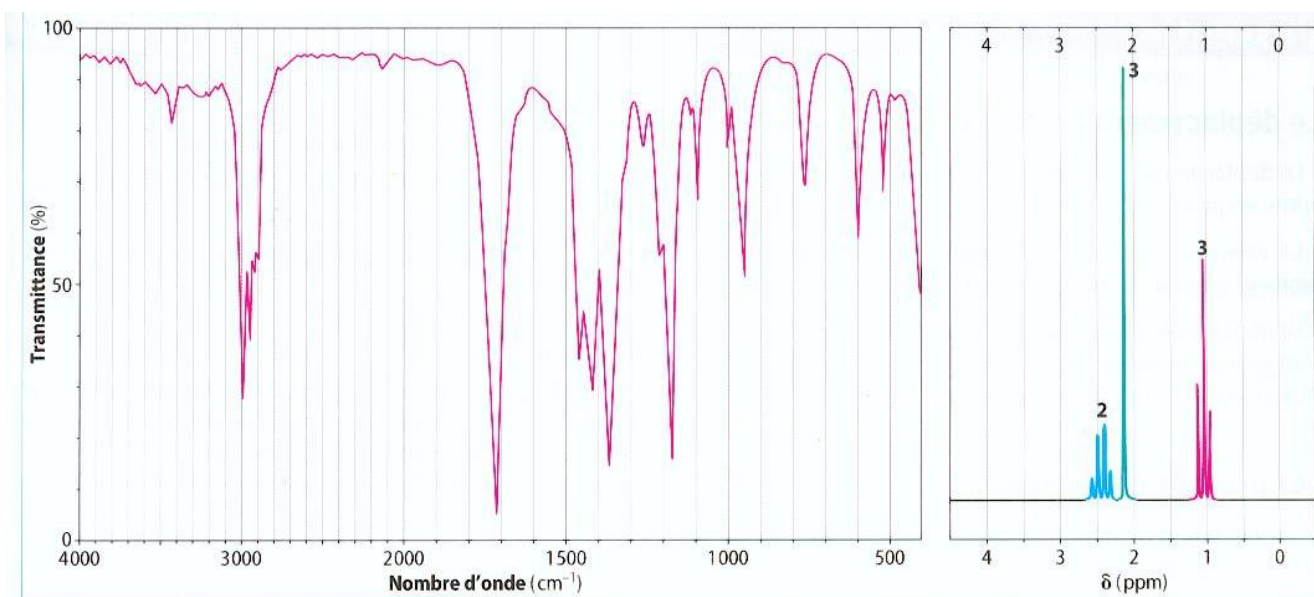


### 3 – Analyse « croisée »

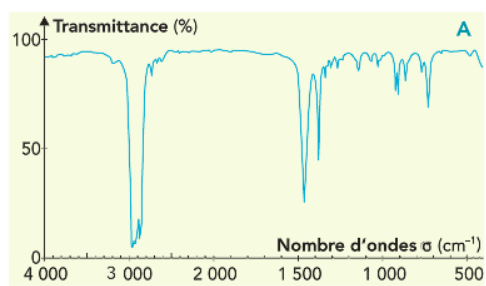
- Déterminer la structure chimique de la molécule de formule brute  $C_3H_6O_2$  à l'aide du spectre IR et du spectre RMN du proton ci-dessous.



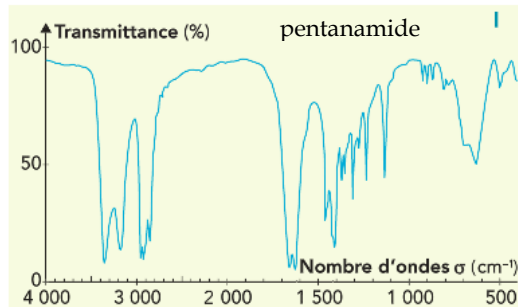
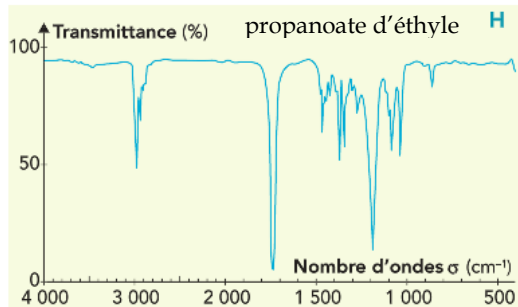
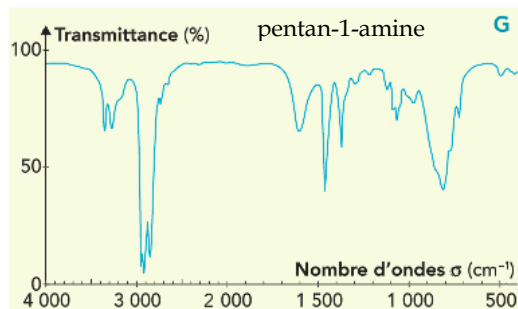
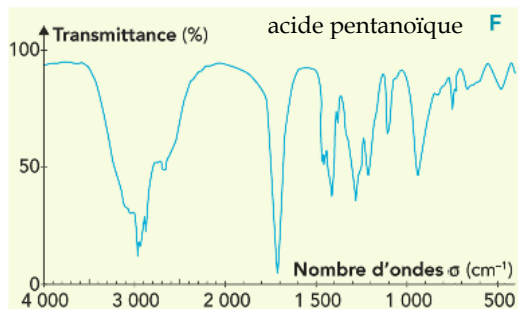
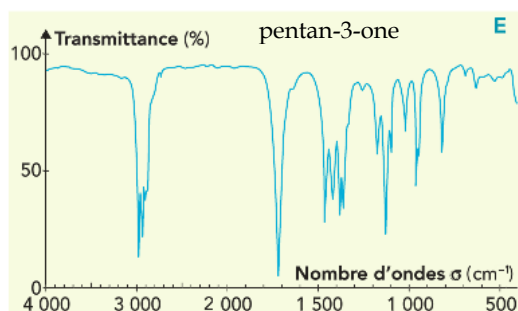
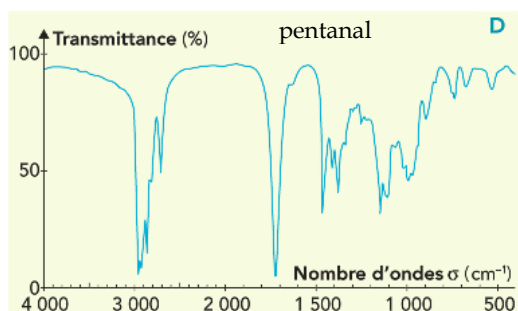
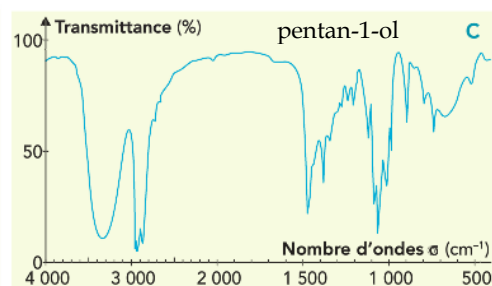
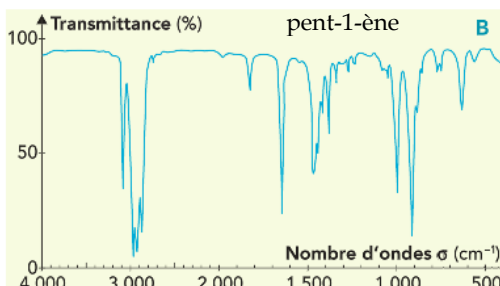
- Déterminer la structure chimique de la molécule de formule brute  $C_4H_8O$  à l'aide du spectre IR et du spectre RMN du proton ci-dessous.



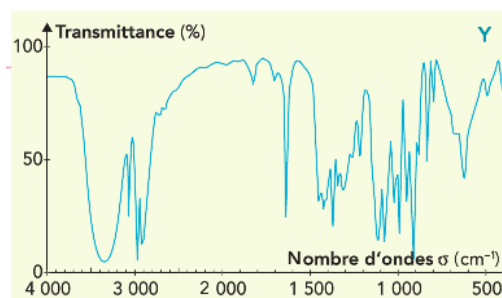
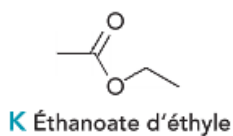
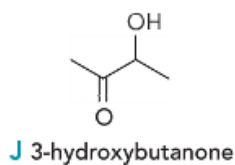
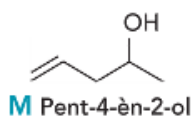
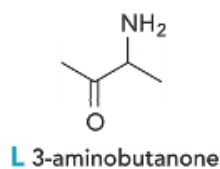
Annexe : spectres IR des pages 90 et 91



Doc. 8 Spectre infrarouge du pentane (A).



Doc. 10 b. Spectres du pentanal (D), de la pentan-3-one (E), de l'acide pentanoïque (F), de la pentan-1-amine (G), du propanoate d'éthyle (H) et du pentanamide (I).



Doc. 11 Spectre IR de l'un des composés J, K, L et M.