

Cette séquence s'appuie sur **les spectroscopies UV-visible et Infra rouge** (1<sup>ère</sup>STL.C2D)

### Objectifs :

- Interpréter l'interaction entre lumière et matière en exploitant la relation entre l'énergie d'un photon et la longueur d'onde associée.
- Attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée.
- Identifier ou confirmer des structures à partir de spectres UV-Visible, IR ou RMN en utilisant des banques de données.
- Concevoir et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la concentration d'une espèce à l'aide d'une droite d'étalonnage établie par spectrophotométrie.

### 0. Progression depuis la première : Rayonnement absorbé ↔ Structure moléculaire

Spectroscopie UV-visible	Spectroscopie Infrarouge	Spectroscopie RMN
50 nm < $\lambda_{UV\text{-lointains}}$ < 200 nm 200 nm < $\lambda_{UV\text{-visible}}$ < 800 nm	800 nm < $\lambda_{Infrarouge}$ < $1 \cdot 10^{-3}$ m	$\lambda_{RMN} > 1 \cdot 10^{-1}$ m
Transitions des électrons de valence	Transitions vibrationnelles et rotationnelles	Transitions entre états de spin du noyau
⇒ Conjugaisons et insaturations	⇒ Groupes fonctionnels	⇒ Squelette carboné et groupes fonctionnels
<a href="#">1<sup>ère</sup>STL.C2D TE16</a>	<a href="#">1<sup>ère</sup>STL.C2D TE17</a>	T <sup>e</sup> STL.C2D TE14

### 1. Le modèle quantique : interaction onde électromagnétique – matière

- L'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière, qui s'observe à travers les couleurs prises par une solution colorée ou par les spectres d'absorption, s'interprète par un échange d'énergie.

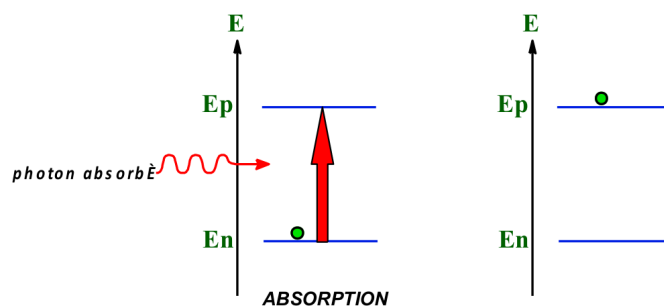
**Ces échanges d'énergie ne se font pas de manière continue : ils ne peuvent se faire que par paquets d'énergie de valeurs fixes, appelés quanta d'énergie. Les échanges sont quantifiés.**

- ↳ D'une part, l'onde électromagnétique propage une énergie quantifiée sous forme de grains d'énergie appelés photons. L'énergie de chaque photon vaut :

$$E_{\text{photon}} = h \times \nu \text{ soit } E_{\text{photon}} = \frac{h \times c}{\lambda}$$

avec E en joule (J) ;  $\nu$  fréquence de l'onde en hertz (Hz) ;  $\lambda$  longueur d'onde en mètres (m) ;  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  vitesse de la lumière dans le vide et où h est la constante de Planck qui vaut :  $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ .

- ↳ D'autre part, l'énergie d'une entité chimique ne peut prendre que certaines valeurs précises : l'énergie d'une entité chimique est quantifiée. On dit que l'entité chimique occupe seulement certains « niveaux d'énergie »



Lorsque une entité chimique reçoit un photon, dont l'énergie correspond exactement à la différence d'énergie  $\Delta E$  entre deux niveaux d'énergie qu'elle peut occuper, ce photon est absorbé et l'entité chimique passe dans un état « excité ». On peut écrire :

$$E_p - E_n = \Delta E(\text{entité}) = \frac{h \times c}{\lambda_{\text{onde incidente}}}$$

- Les énergies mises en jeu dans les différents types de spectroscopies connues sont les suivantes :

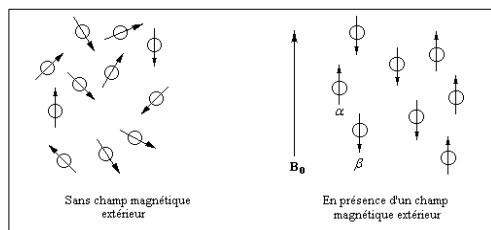
	UV lointain	UV	Visible	IR	RMN
$\lambda$	50 nm	200 nm	550 nm	10 $\mu\text{m}$	15 cm
$E_{\text{photon}} (\text{e}\cdot\text{V})$	24,9	6,22	2,26	0,12	$8,3 \cdot 10^{-6}$

Remarque :  $1 \text{ e}\cdot\text{V} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ .

## 2. Principe de la spectroscopie RMN

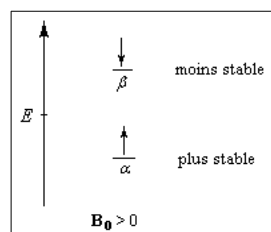
- Plongés dans un champ magnétique ( $B$  de l'ordre de 20 T) les noyaux des atomes d'hydrogène (ou protons) peuvent se trouver sur deux niveaux d'énergie différents.

- Une onde électromagnétique ( $\nu$  entre 50 MHz et 1000 MHz) peut alors apporter l'énergie  $h\nu$  nécessaire à la transition d'un niveau à l'autre. On dit que les protons résonnent.



- Si les protons étaient isolés, ils résonneraient tous à la même fréquence. Mais lorsqu'ils appartiennent à une molécule, les électrons des liaisons chimiques modifient le champ magnétique ressenti par les protons, et ces derniers résonnent alors pour des fréquences  $\nu$  dépendant de leur environnement chimique.

- L'enregistrement de l'intensité du signal de résonance en fonction de la fréquence renseigne donc sur l'environnement chimique des protons d'une molécule.



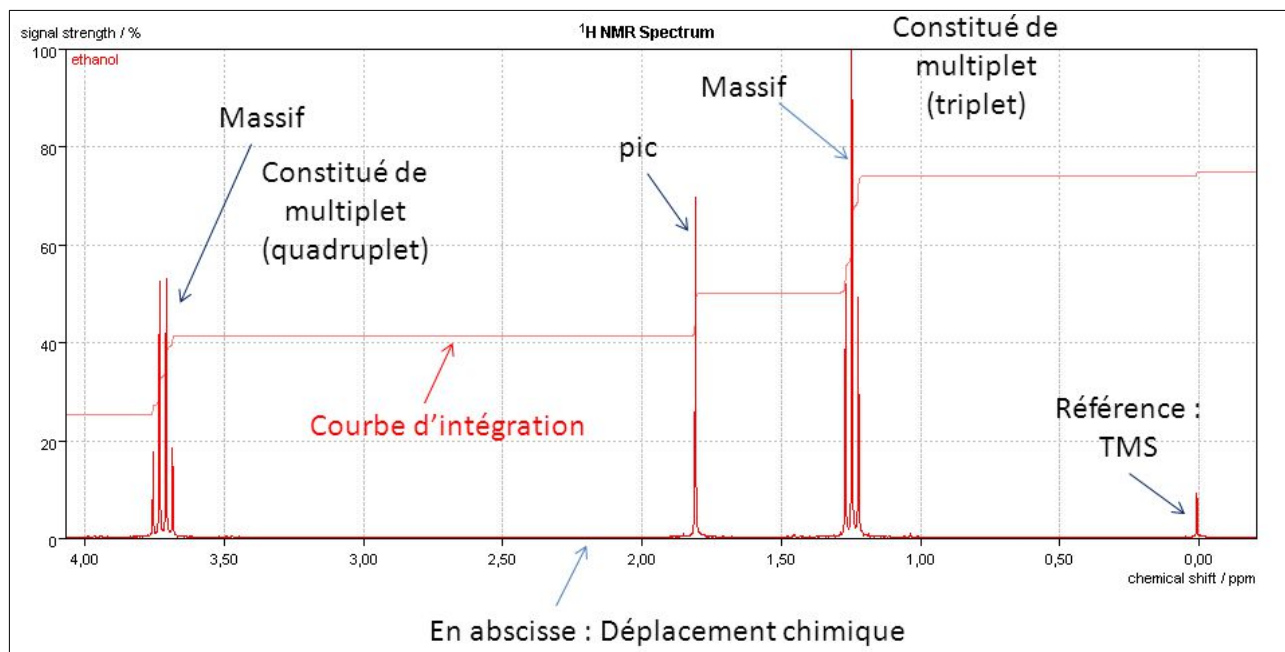
## 3. Aspect des spectres RMN

- L'axe des abscisses porte le « déplacement chimique »  $\delta$ , croissant de droite à gauche. C'est une grandeur sans dimension mais directement liée à la fréquence.

- Un signal de référence (parfois absent) marqué TMS constitue l'origine des déplacements chimiques.

- Le signal est constitué de pics ou de massifs (ensemble de plusieurs pics) On parle de doublets, de triplets, de quadruplets, ... de n-uplets pour un massif constitué de n pics.

- Une courbe d'intégration complète le spectre.



#### 4. Attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée.

Voir le [TP14-1 Interpréter des spectres RMN](#)

#### 5. Tables de déplacement

Les tables de déplacement suivantes sont à utiliser en dernier recours, pour lever une ambiguïté ou confirmer l'analyse effectuée.

Méthyle -CH <sub>3</sub>		Méthylène -CH <sub>2</sub> -		Méthyne -CH-	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH <sub>3</sub> -C	0,9	C-CH <sub>2</sub> -C	1,3	C-CH-C	1,5
CH <sub>3</sub> -C-O	1,4	C-CH <sub>2</sub> -C (cycle)	1,5	C-CH-C-O	2,0
CH <sub>3</sub> -C=C	1,6	C-CH <sub>2</sub> -C-O	1,9	C-CH-Ar	3,0
CH <sub>3</sub> -Ar <sup>(1)</sup>	2,3	C-CH <sub>2</sub> -C=C	2,3	C-CH-CO-R	2,7
CH <sub>3</sub> -CO-R <sup>(2)(3)</sup>	2,2	C-CH <sub>2</sub> -Ar	2,7	C-CH-O-R	3,7
CH <sub>3</sub> -CO-Ar	2,6	C-CH <sub>2</sub> -CO-R	2,4	C-CH-O-H	3,9
CH <sub>3</sub> -CO-O-R	2,0	C-CH <sub>2</sub> -CO-O-R	2,2	C-CH-O-CO-R	4,8
CH <sub>3</sub> -CO-O-Ar	2,4	C-CH <sub>2</sub> -O-R	3,4	C-CH-N	2,8
CH <sub>3</sub> -CO-N-R	2,0	C-CH <sub>2</sub> -O-H	3,6	C-CH-Cl	4,0
CH <sub>3</sub> -O-R	3,3	C-CH <sub>2</sub> -O-Ar	4,3	C-CH-C-Cl	1,6
CH <sub>3</sub> -OH	3,4	C-CH <sub>2</sub> -O-CO-R	4,1	C-CH-Br	3,6
CH <sub>3</sub> -O-Ar	3,8	C-CH <sub>2</sub> -N	2,5	C-CH-C-Br	1,7
CH <sub>3</sub> -O-CO-R	3,7	C-CH <sub>2</sub> -C=C-CO	2,4	C-CH-I	4,2
CH <sub>3</sub> -N	2,3	C-CH <sub>2</sub> -Cl	3,4	C-CH-C-I	1,9
CH <sub>3</sub> -C=C-CO	2,0	C-CH <sub>2</sub> -C-Cl	1,7	C-CH-C≡N	2,7
CH <sub>3</sub> -Cl	3,0	C-CH <sub>2</sub> -Br	3,3		
CH <sub>3</sub> -C-Cl	1,5	C-CH <sub>2</sub> -C-Br	1,7		
CH <sub>3</sub> -Br	2,7	C-CH <sub>2</sub> -I	3,1		
CH <sub>3</sub> -C-Br	1,7	C-CH <sub>2</sub> -C-I	1,8		
CH <sub>3</sub> -I	2,2	-CH <sub>2</sub> -C≡N	2,3		
CH <sub>3</sub> -C-I	1,9	C-CH <sub>2</sub> -C=C	1,5		
CH <sub>3</sub> -C≡N	2,0	-CO-CH <sub>2</sub> -Ar	3,8		

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
-C=CH <sub>2</sub>	5,3	R-CO-H	9,9	-C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	Ar-CO-H	9,9	R-OH	0,5-5,5
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	7,2	H-CO-O	8,0	Ar-OH	4,2-7,1
Ar-H	7,0-9,0	H-CO-N	8,0	R-NH-	0,6-5
R-C≡C-H	3,1	-CO-OH	8,5-13	R-CO-NH-	5-8,5

(1) Ar : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène ou ses dérivés.

(2) R : désigne un radical alkyle comme les radicaux méthyle -CH<sub>3</sub>, éthyle -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, etc.

(3) -CO- : désigne le groupe C=O, présent dans les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les amides, les anhydrides d'acides, etc.