

Analyse des spectres IR et RMN d'une molécule

par **André GILLES**

31320 Sauveterre

a.gilles@orange.fr

RÉSUMÉ

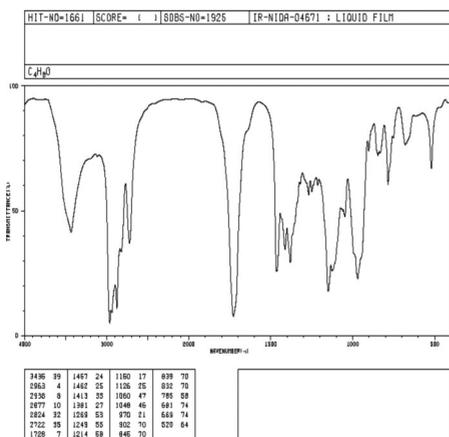
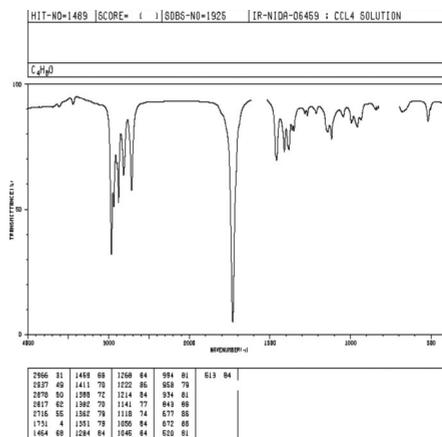
L'analyse des spectres IR et H-RMN d'une molécule de formule brute C_4H_8O est conduite en attirant l'attention sur les conditions expérimentales d'enregistrement des spectres pris sur les sites Internet où ils sont disponibles librement. L'étude du spectre IR permet d'identifier le groupe fonctionnel présent dans la molécule. C'est le spectre RMN qui permet de trancher entre deux structures possibles. L'étude plus détaillée de ce spectre est ensuite menée à deux niveaux : au prix d'hypothèses simplificatrices, on peut mener une analyse à peu près complète en terminale ; le spectre à haute résolution présente une structure fine complexe qui est abordée ici, mais ne pourrait faire l'objet que d'un approfondissement avec des élèves très motivés.

Lors des demi-journées de la section académique de Toulouse des 4 avril et 9 mai 2012, quatre ateliers sur les nouveaux programmes de terminales S et STL ont été organisés. L'un d'eux portait sur les spectroscopies IR et RMN. Après quelques rappels généraux, nous avons proposé l'étude des spectres IR et H-RMN d'une même molécule dont la formule brute est C_4H_8O , encore assez simple pour ne pas effrayer un élève de terminale, mais déjà suffisamment complexe pour mettre en avant plusieurs difficultés, tout particulièrement en RMN. Cette activité est présentée sous la forme d'une recherche de formule développée à partir d'une formule brute connue ; cet exercice très formel permet de construire une trame et de lier les étapes de l'analyse.

1. ANALYSE DU SPECTRE INFRAROUGE

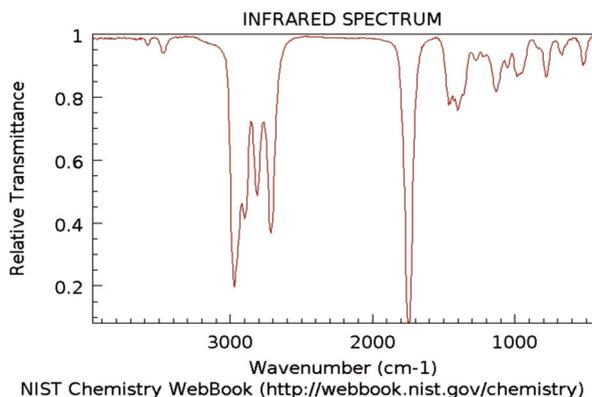
Les spectres IR de cette molécule sont pris sur différents sites. Le choix ne peut être fait au hasard, car les conditions physiques d'enregistrement des spectres varient notablement.

Sur le site http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng on trouve le spectre de la substance à l'état liquide pur ou en solution dans CCl_4 (cf. figures 1 et 2, page ci-après).

Figure 1 : C4H8O liquide pur.Figure 2 : C4H8O en solution dans CCl4.

On remarque une bande large vers 3500 cm^{-1} dans le premier spectre : c'est très probablement la bande d'absorption de l'eau qui est une impureté de la substance mal déshydratée avant l'enregistrement du spectre. Le spectre IR d'absorption de l'eau est donné en annexe : la bande large pointe à 3523 cm^{-1} . Le deuxième spectre présente des ratées entre 1500 et 1600 cm^{-1} et entre 700 et 830 cm^{-1} : ce sont les zones d'absorption du solvant CCl4, dont le spectre est aussi donné en annexe. Ces bandes dues au solvant ne sont pas toujours effacées des spectres sur Internet.

Sur le site <http://webbook.nist.gov/chemistry/> on trouve le spectre de la substance en phase gazeuse, probablement enregistré dans une cellule de quelques dizaines de centimètres de longueur.

Figure 3 : C4H8O en phase gazeuse.

Le choix d'un spectre sur un site Internet doit être fait avec prudence et seule la comparaison de spectres issus de plusieurs sources assure une relative sécurité.

1.1. Recherche des groupes fonctionnels

1.1.1. Exploitation de la formule brute : C_4H_8O

Il n'y a qu'un seul atome O : le choix est donc limité aux groupes **Alcool**, **Éther**, **Aldéhyde** et **Cétone**.

La formule brute révèle une seule insaturation (8H pour 4C). Cette recherche n'est pas une exigence du programme de TS, mais doit être possible en STL.

Si l'insaturation est dans la chaîne carbonée, **C=C** ou **cycle saturé**, c'est un alcool ou un éther (ex. : buténol, époxybutane, cyclobutanol...). Si l'insaturation est entre C et O, **C=O**, c'est un carbonyle à chaîne saturée.

1.1.2. Bandes d'absorption d'élongation C=O

Suivons l'organigramme d'analyse habituel en IR : on recherche en priorité la bande d'absorption⁽¹⁾ d'élongation de la double liaison C=O.

Dans l'extrait de table IR suivant (cf. tableau 1, page ci-après), on voit que si on élimine les anhydrides (hors programme de TS, la région à étudier est limitée à 1760-1620 cm^{-1}).

La bande est présente sur les trois spectres ; elle est située vers 1720-1750 cm^{-1} ; cela exclut pratiquement les carbonyles insaturés et confirme l'analyse de la formule brute. L'éventualité d'un ester insaturé conjugué est à exclure pour deux raisons : présence d'un seul O et d'une seule insaturation. Il reste le choix entre le groupe aldéhyde et le groupe cétone.

Remarque : On observe une bande d'intensité faible vers 3400 cm^{-1} en phase gazeuse et en solution dans CCl_4 . C'est l'harmonique de la bande à 1730 cm^{-1} ($2 \times 1730 = 3460$).

1.1.3. Aldéhyde ou cétone ?

Si c'est un aldéhyde, on recherche alors la bande d'absorption d'élongation de la liaison CO-H. Où est-elle dans la table ? La fréquence propre de l'oscillateur harmonique consti-

(1) Les spectres des molécules en phase gazeuse peuvent présenter des raies lorsque les transitions se font entre des niveaux rovibroniques bien définis : c'est-à-dire lorsque l'état électronique, l'état vibrationnel et l'état rotationnel de chacun des deux niveaux concernés sont bien définis. Dès que la résolution des appareils ne permet plus de séparer les niveaux de rotation-vibration, les spectres ne donnent que les enveloppes des bandes de rotation-vibration. En phase condensée, les interactions entre molécules voisines modifient les valeurs des fréquences des raies qui se chevauchent et finalement les spectres sont toujours des spectres de bande d'absorption, tant en UV-Visible qu'en IR, alors qu'en spectroscopie atomique ce sont des spectres de raies.

$\sigma_{\max} / \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\min} / \text{cm}^{-1}$	Intensité	Oscillateur	Attribution
1850	1620	F ou m	C=O el.	Tous les groupes qui contiennent C=O
1850	1725	m	C=O el.	2 bandes : anhydrides R-CO-O-CO-R
1760	1620	F	C=O el.	Tous les groupes qui contiennent C=O sauf anhydride
1760	1690	F	C=O el.	Acide carboxylique
1750	1735	F	C=O el.	Ester, saturé
1740	1720	F	C=O el.	Aldéhyde, aliphatique saturé
1730	1715	F	C=O el.	Ester insaturé (conjugaison C=C-C=O)
1725	1705	F	C=O el.	Cétone, aliphatique saturée
1710	1665	F	C=O el.	Aldéhyde ou cétone insaturé (conjugaison C=C-C=O)
1710	1620	F	C=O el.	Amides

Tableau 1

tuée par la liaison entre deux atomes de masses m_1 et m_2 est liée à la masse réduite du système par la relation suivante :

$$\nu_{(1-2)} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu_{(1-2)} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Pour deux atomes de masses voisines, C-C ou C-O, la masse réduite est pratiquement égale à la moitié de celle du carbone : $m_C \cong m_O$ et donc $m \cong m_C/2$. Pour une liaison C-H ou O-H la masse réduite est quasiment égale à celle de l'atome le plus léger H, environ six fois plus faible que la précédente : $m_C = 12 \text{ mH}$; $\mu_{CH} = m_C/13 = 0,92 \text{ mH}$.

En supposant que les constantes de force des liaisons simples sont toutes du même ordre de grandeur, les fréquences de vibration d'élongation des liaisons C-O et C-H sont sensiblement dans le rapport $\sqrt{6}$: d'où $\nu_{(C-H)} \cong 2,5 \nu_{(C-O)}$, idem pour les nombres d'onde.

La bande d'absorption de la liaison C-O est vers 1200 cm^{-1} et celle de la liaison C-H vers 3000 cm^{-1} . En effet, les tables donnent (cf. tableau 2) :

$\sigma_{\max} / \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{\min} / \text{cm}^{-1}$	Intensité	Oscillateur	Attribution
2850	2695	m (2 bandes)	H-CO el.	Aldéhyde

Tableau 2

On retrouve les deux bandes sur les trois spectres. La bande à 2820 cm^{-1} est bien

visible sur le spectre en phase gaz et sur le spectre en solution (cf. figure 4) ; sur le spectre du produit pur, elle est partiellement noyée dans la bande des C-H de la chaîne.

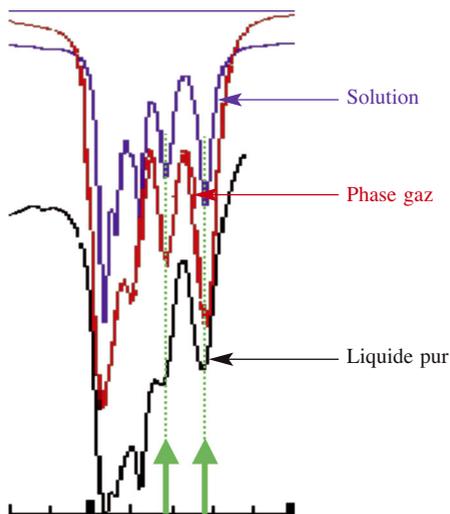


Figure 4 : Les deux bandes d'élongation de la liaison C-H du groupe aldéhyde.

Remarque : Pourquoi deux bandes pour la liaison C-H aldéhydique ? Ces deux bandes ne correspondent pas à un mode de vibration d'élongation pur, mais il est couplé au mode de vibration de déformation angulaire (angle OCH) qui est située à 1390 cm^{-1} , mêlée aux bandes de déformation angulaire des C-H de la chaîne carbonée et en particulier la déformation « parapluie » du groupe terminal CH_3 à 1380 cm^{-1} .

1.1.4. Conclusion

C'est bien **un aldéhyde**. On a donc deux possibilités (cf. figures 5a et 5b).

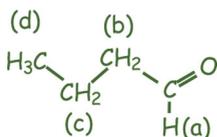


Figure 5a : Butanal.

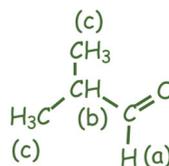


Figure 5b : 2-méthylpropanal.

Avant de passer à l'étude du spectre RMN, nous pouvons tirer quelques enseignements de cette étude de spectres IR : les conditions expérimentales et l'état physique de la substance étudiée sont très importants. La présence d'un solvant peut compliquer le spectre IR. On trouve encore sur certains sites des spectres de substances solides en suspension dans le nujol qu'il vaut mieux éviter à cause des multiples bandes de cette huile.

On observe également, en passant en revue de nombreux spectres, que les épaisseurs des films ou les concentrations des substances absorbantes ne sont pas toujours bien choisies de sorte qu'une bande forte sur un spectre peut devenir seulement moyenne sur un autre. Il convient donc d'évaluer les intensités des bandes relativement les unes aux autres dans un même spectre.

2. ANALYSE DU SPECTRE H-RMN

Le premier spectre est pris sur le site :

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

et le deuxième sur le site :

<http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB03543>

Remarque : Sur le site <http://www.le.ac.uk/spectraschool/> les spectres sont très propres, mais ce sont probablement des spectres simulés avec toutes les erreurs que les simulateurs peuvent générer. Le spectre de cette molécule n'y figure pas (la bibliothèque est assez pauvre).

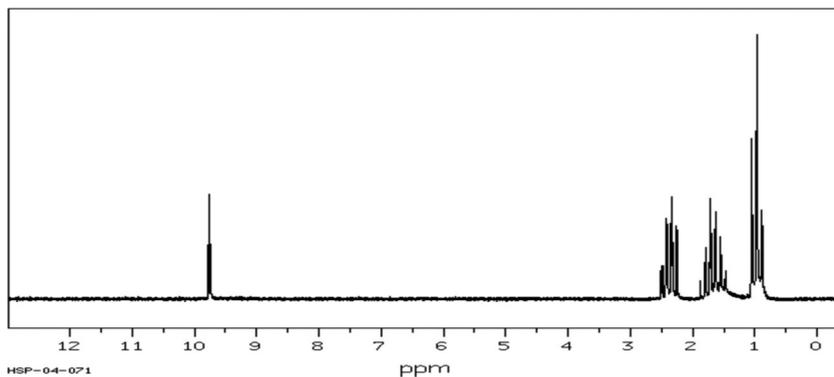


Figure 6 : Spectre enregistré à 90 MHz pour une solution de C_4H_8O à 8 % en volume dans $CDCl_3$ (ref = TMS).

Le spectre de la figure 7 (*cf.* page ci-contre) a été enregistré à 600 MHz pour une solution de C_4H_8O à $50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'eau à $\text{pH} = 7$ (ref = DSS). Les pics non référencés correspondent au produit de référence (DSS) soluble dans l'eau (le TMS n'est pas soluble dans l'eau).

À 600 MHz, le champ magnétique est de 13,8 T ; les massifs sont plus resserrés et donc mieux séparés les uns des autres qu'à 90 MHz (2,1 T). On pourrait craindre que le resserrement des composantes des multiplets ait pour conséquence qu'elles soient moins bien séparées entre elles, mais il n'en est rien.

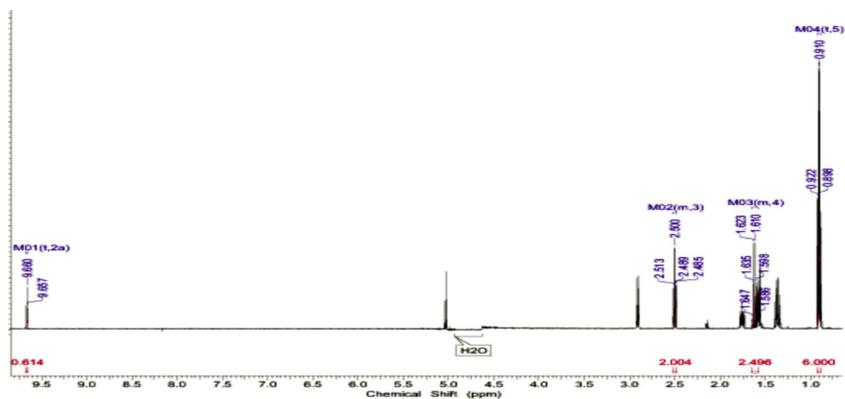


Figure 7

2.1. Analyse des formules proposées

Le butanal présente quatre groupes de *protons magnétiquement équivalents*. Le 2-méthylpropanal en possède trois.

2.2. Identification de la molécule grâce au spectre RMN

La présence de quatre massifs de pics permet de trancher : c'est le butanal. Le 2-méthylpropanal présenterait trois massifs de pics.

2.3. Étude du déplacement chimique

Le groupe C=O est un site accepteur, très attracteur des électrons de liaison. Un groupe attracteur provoque le déblindage magnétique du proton (ou accroissement local du champ magnétique) qui se traduit par un déplacement du pic vers la gauche. Cet effet du groupe carbonyle s'atténue avec l'éloignement. À partir de ces informations, et sans consulter les tables, on peut donc proposer une attribution pour les valeurs des déplacements chimiques :

δ / ppm	Attribution
9,76	(a)
2,37	(b)
1,64	(c)
0,97	(d)

Tableau 3

Remarque : Le lien entre groupe attracteur et déblindage n'est pas une compétence

exigible des élèves de terminale. C'est pourquoi toutes les informations nécessaires sont fournies pour faire cette attribution.

2.4. Les couplages

La notion de constante de couplage (notée J , unité Hz) n'est pas exigible en terminale. Elle sera ici utilisée uniquement pour comparer les intensités des couplages magnétiques entre protons.

Les couplages entre groupes voisins (d) et (c) ou (c) et (b) sont pratiquement identiques ($J \cong 7$ Hz). Par contre, le couplage entre le proton du groupe aldéhyde (a) et le groupe voisin (b) est très faible ($J_{ab} \cong 1,5$ Hz). Sans tenir compte du faible couplage $H(a) - H(b)$, on peut donc prévoir la multiplicité des pics des différents groupes.

Groupes de protons	Multiplicité
(a)	1
(b)	3
(c)	6*
(d)	3

Tableau 4

Les protons du groupe (c) sont couplés aux deux protons du groupe (b) et aux trois protons du groupe (d). On ne peut traiter simplement ce cas qu'en considérant ces couplages identiques et en appliquant globalement la règle $n + 1$: les protons du groupe (c) sont donc couplés à cinq protons et donnent un sextuplet.

L'agrandissement du spectre entre 3 et 1 ppm confirme les multiplicités prévues et montre une double structure du massif des deux protons du groupe (b) (*cf.* figure 8, page ci-contre).

2.5. Les effets du faible couplage du proton du groupe aldéhyde

Le proton (a) du groupe aldéhyde sort à 9,7 ppm. Sur le spectre à basse fréquence 90 MHz (*cf.* figure 8, page ci-contre), il apparaît comme un singulet. Mais lorsqu'on examine la liste des pics qui est donnée sur le site, on voit qu'il est composé de trois pics à 9,745 ppm (surface = 208), 9,765 ppm (396) et 9,785 ppm (203). Les écarts égaux de 0,020 ppm entre ces trois composantes et les rapports de surface 1:2:1 montrent bien qu'il s'agit d'un triplet.

Le site sur lequel nous avons pris le spectre à 600 MHz donne aussi un tableau récapitulatif des raies et identifie le type du multiplet (*cf.* tableau 6, page ci-après). Dans cette table, on voit que le pic n° 4 à 9,66 ppm est qualifié de triplet.

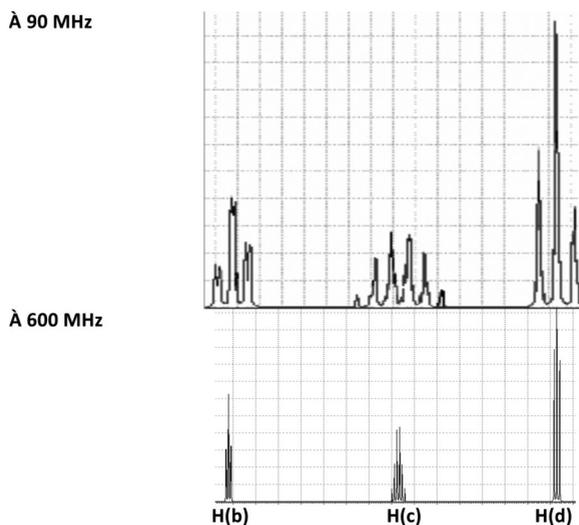


Figure 8 : Spectres simulés à l'aide d'un simulateur (NMR spectra generator d'ACD).

N°	ppm	Hauteur	N°	pmm	Hauteur
1	0,90	0,1282	10	2,49	0,0426
2	0,91	0,2516	11	2,49	0,0428
3	0,92	0,1272	12	2,50	0,0781
4	1,59	0,0133	13	2,50	0,0792
5	1,60	0,0454	14	2,51	0,0397
6	1,61	0,0839	15	2,51	0,0406
7	1,62	0,0830	16	9,66	0,0221
8	1,64	0,0441	17	9,66	0,0409
9	1,65	0,0110	18	9,66	0,0237

Tableau 5 : Tableau des pics.

Nous reproduisons ci-dessous cette partie des spectres à 90 et 600 MHz, entre 9,6 et 9,7 ppm, en les traçant avec un simulateur de spectre RMN (cf. figure 9)

N°	Shift 1 (ppm)	Type
1	0,91	t
2	1,62	m
3	2,50	m
4	9,66	t

Tableau 6 : Tableau des multiplets.



Figure 9

Ces deux spectres sont tracés à même résolution de 0,5 Hz, ce qui correspond à un pouvoir de séparation de deux raies présentant un écart de 0,0055 ppm à 90 MHz et de 0,00084 ppm à 600 MHz.

Les composantes du triplet sont nettement plus serrées sur le spectre à 600 MHz que sur le spectre à 90 MHz : l'écart entre ces composantes est réduit d'un facteur 90/600. On voit donc bien ici l'importance de connaître la fréquence à laquelle le spectre a été tracé. Elle n'est malheureusement pas donnée sur tous les sites, en particulier sur le site « spectraschool ».

En conclusion, le proton (a) donne un doublet très serré du fait du faible couplage avec les deux protons (b).

Remarque : L'écart (en ppm) entre les composantes d'un multiplet est égal à $10^6 J/\nu_0$. On peut donc en déduire la valeur de la constante de couplage :

$$J_{ab} = 0,020 \times 90 = 1,8 \text{ Hz}.$$

Examinons maintenant le massif qui correspond au groupe de protons (b) à 600 MHz (cf. figure 10).

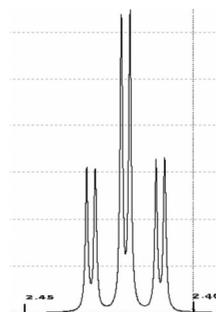


Figure 10

Le groupe de protons (b) fortement couplés aux deux protons (c) donne un triplet (règle $n + 1$). Ils sont aussi faiblement couplés au proton aldéhydique (a) (règle $n + 1$ à nouveau) : cela dédouble chaque composante du triplet. On obtient un triplet dédoublé. Cette double décomposition est illustrée sur le schéma suivant (cf. figure 11) sur lequel les chiffres donnent la surface de chaque composante du multiplet selon la règle du triangle de Pascal.

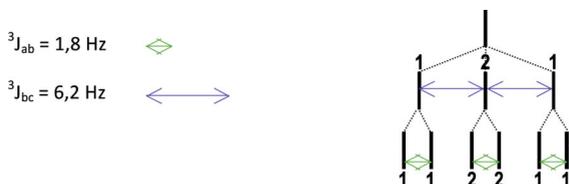


Figure 11

2.6. Le sextuplet H(c)

On utilise ici une extension de la règle $n + 1$. Traditionnellement, on l'applique au couplage d'un proton avec des protons magnétiquement équivalents. Or les protons H(d) et H(b) ne sont pas magnétiquement équivalents puisqu'ils n'ont pas le même déplacement chimique. Mais la démonstration de la règle $n + 1$ ne fait appel en réalité qu'à la valeur de la constante de couplage et pas au déplacement chimique. En général, les protons qui ne sont pas isochrones (pas le même déplacement chimique) ne sont pas couplés avec exactement la même constante de couplage avec les protons d'un carbone vicinal.

Donc si par hasard, les constantes de couplage à gauche et à droite sont égales ou très voisines, même avec des protons magnétiquement non équivalents, la règle peut s'appliquer et l'expérience le vérifie bien à basse résolution (cf. figure 12).

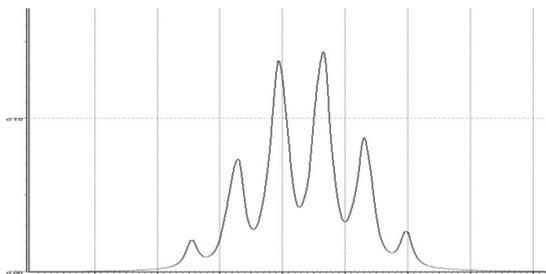


Figure 12 : Spectre simulé à 100 MHz – résolution 2 Hz (ce qui correspond à 0,02 ppm).

Mais à plus haute résolution une structure complexe apparaît (cf. figure 13).

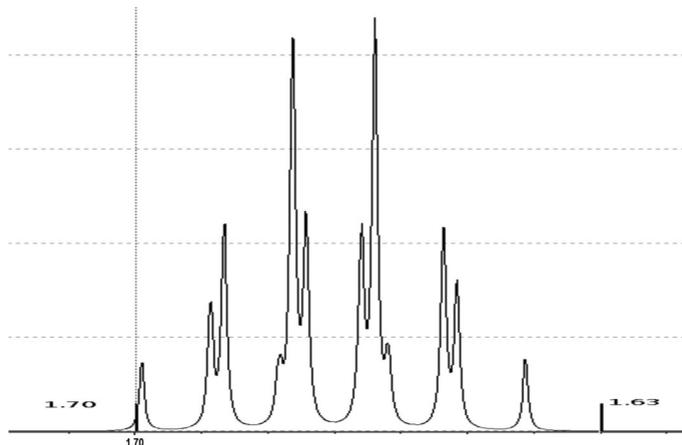


Figure 13 : Spectre simulé à 600 MHz – résolution 0,5 Hz (0,000083 ppm).

À haute résolution, on voit les effets des deux couplages. Ici, $^3J_{bc} = 6,2$ Hz et $^3J_{cd} = 7,4$ Hz. En toute rigueur, le multiplet est un quadruplet détriplé (cf. figure 14).

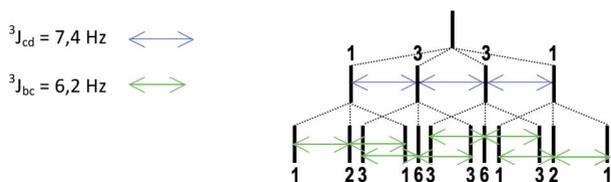


Figure 14

La comparaison du schéma de la figure 14 et du spectre de la figure 13 permet de bien voir les douze raies du quadruplet détriplé et de comprendre les irrégularités apparentes de leurs intensités.

CONCLUSION

Au travers de l'étude du butanal, nous avons pu mettre en application les règles exigibles en terminale. Nous avons aussi mis en évidence la complexité du spectre H-RMN d'une molécule dont certains protons présentent deux couplages différents, un couplage fort et un couplage faible ou deux couplages du même ordre de grandeur. Nous avons vu comment ces questions peuvent être traitées simplement, même en terminale sous réserve qu'on accepte de procéder aux approximations proposées :

- négliger le couplage faible devant le couplage fort ;

– considérer que les couplages du même ordre sont égaux et appliquer globalement la règle $n + 1$.

Dans le cadre d'un approfondissement avec les élèves les plus motivés, on peut envisager d'étudier les cas de couplages différents en appliquant la règle $n + 1$ pour chaque couplage successivement.

BIBLIOGRAPHIE

- ◆ SILVERSTEIN R. M., BASLER G. C. et MORILL T. C. *Identification spectrométrique de composés organiques*. De Boeck Université, 2004.
- ◆ GÜNTHER H. *La spectroscopie de RMN* traduit par Jean-Jacques SUFFERT. Masson, 1996.



André GILLES
Professeur retraité
Aureville (Haute-Garonne)

Annexe

NIST Chemistry WebBook : <http://webbook.nist.gov/chemistry>

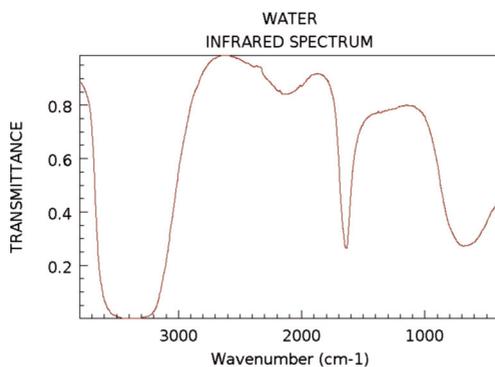


Figure 15 : Spectre IR de l'eau.

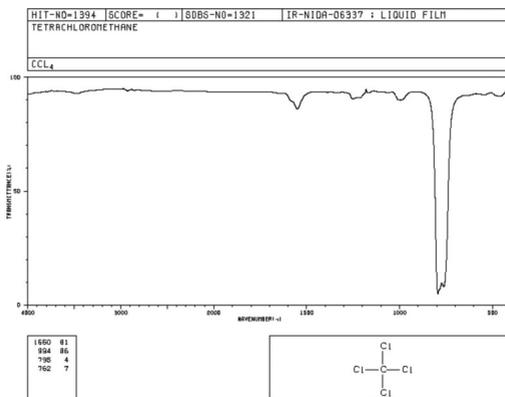


Figure 16 : Spectre IR de CCl₄.