

CHM 2520
Chimie organique II

Spectroscopie
RMN et IR

Université d'Ottawa | University of Ottawa

www.uOttawa.ca

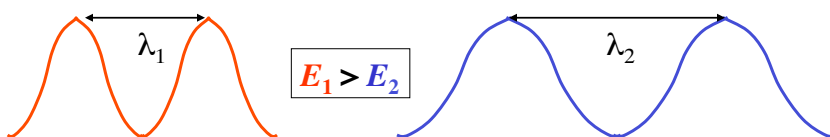
Spectroscopie

- l'étude de l'interaction entre la matière et l'absorbance, l'émission ou la transmission de _____.
- utilisée pour déterminer la _____ (e.g. en synthèse organique)
 - infrarouge (IR, FTIR)
 - résonance magnétique nucléaire (RMN)
 - spectrométrie de masse (SM)

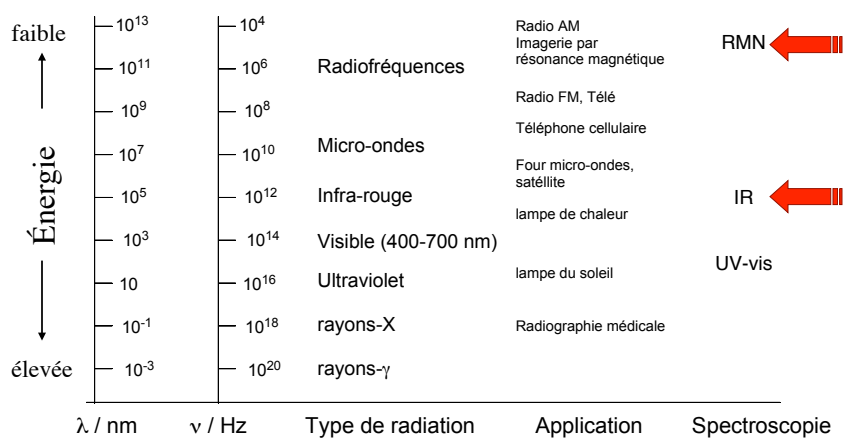
Radiation électromagnétique

- voyage à la vitesse de la lumière
($c = \sim 3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)
- caractérisée par sa fréquence (ν) ou sa longueur d'onde (λ)
- son énergie est proportionnelle à sa fréquence et inversement proportionnelle à sa longueur d'onde :

$$E = h\nu ; \quad \nu = c/\lambda ; \quad E = hc/\lambda$$



Spectre électromagnétique

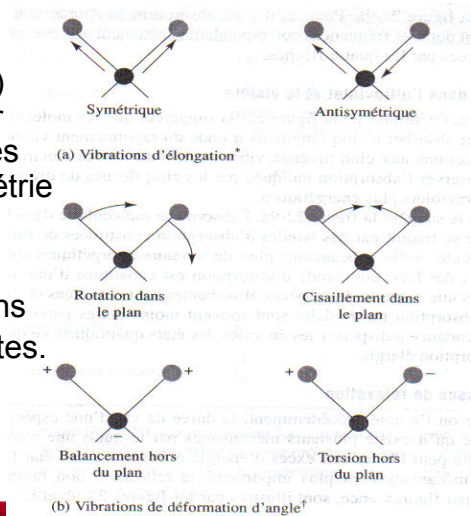


Spectroscopie infrarouge (IR)

- L'énergie du rayonnement infrarouge ($\lambda=0.78\text{-}300\ \mu\text{m}$) est insuffisante pour exciter des transitions électroniques (telle qu'en spectrophotométrie d'absorption UV-vis).

- Ce sont plutôt des transitions _____ qui sont induites.

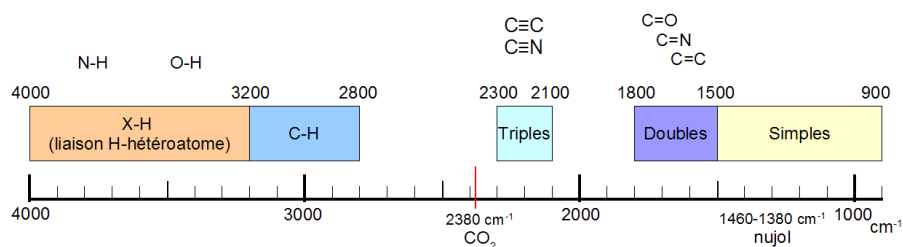
(D'après Skoog, West & Holler, *Chimie analytique*, 7^e éd. De Boeck, 1997)



Spectre IR

- un spectre infrarouge ($4000 - 400\ \text{cm}^{-1}$) est caractérisé par des pics d'absorption étroits, très rapprochés, qui résultent de transitions entre les différents niveaux quantiques de vibration.
- le nombre de modes de vibration d'une molécule dépend du nombre de liaisons qu'elle contient.
- les pics servent à l'identification des _____ (e.g. C=O, NH, OH, etc.).

Aperçu des longueurs d'ondes d'absorption pour les molécules organiques



$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda}$$

$$E = h \frac{c}{\lambda}$$

Bandes IR importantes

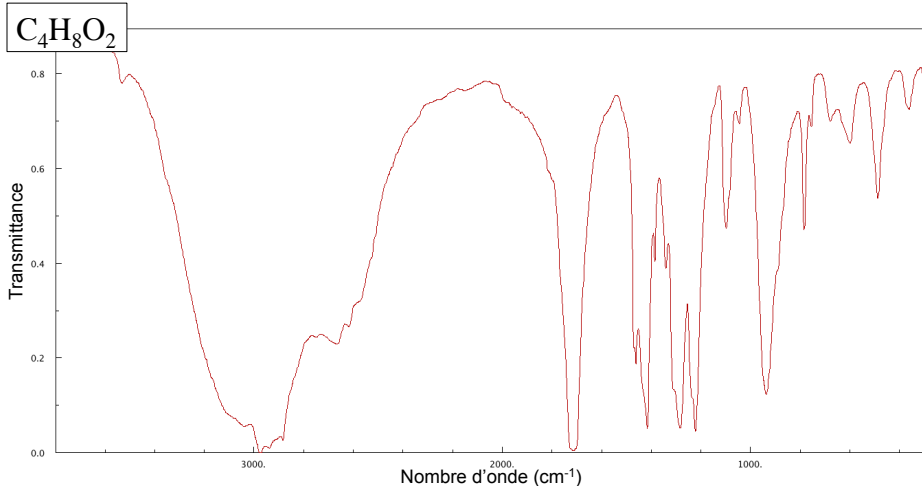
| Groupe ment fonctionnel | Structure | Nombre d'onde (cm ⁻¹) | Élongation |
|-------------------------|--------------------|-----------------------------------|---------------|
| Alcool | RO-H | 3650-3200 | X-H (large) |
| Amine | R ₂ N-H | 3500-3300 | |
| Acide carboxylique | RC(O)O-H | 3300-2500 | |
| Nitrile | RC≡N | 2260-2220 | C≡N (faible) |
| Carbonyle | R ₂ C=O | 1780-1650 | C=O (intense) |

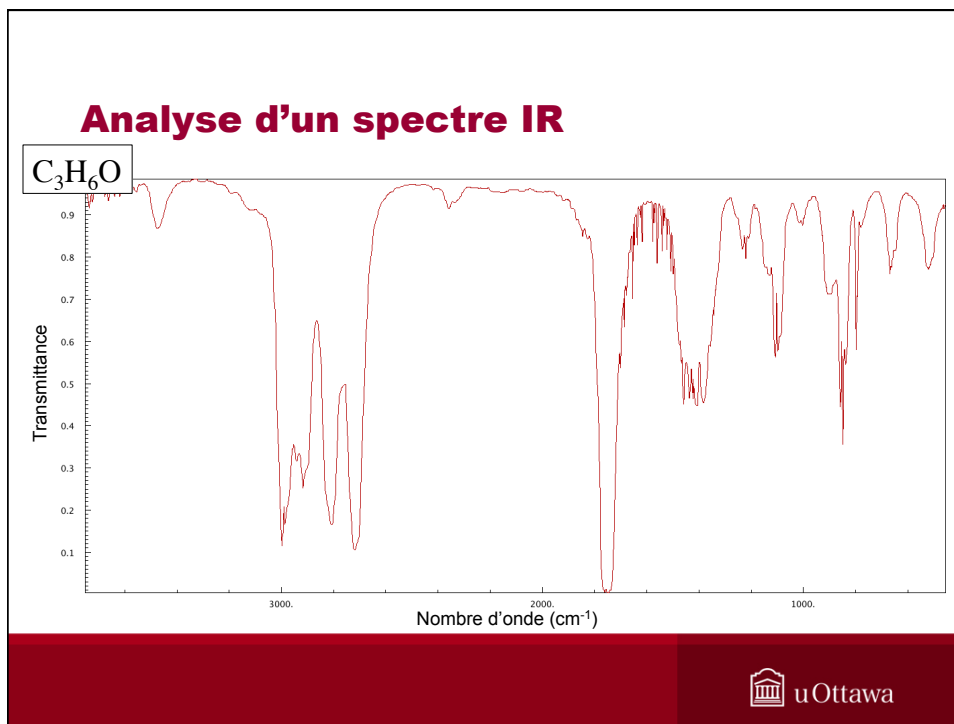
- voir aussi S&F 2.16 (tableau 2.7)

Une approche possible pour analyser un spectre IR

| Présence d'un groupe carbonyle? (pic intense dans la région 1600-1850 cm ⁻¹) | |
|---|--|
| Si OUI et | Si NON et |
| <ul style="list-style-type: none"> - Pic très large pour OH (3500-2000 cm⁻¹) et C=O à ~1700 cm⁻¹: acide carboxylique RCO₂H - Pic(s) intense(s) pour NH (3300-3500 cm⁻¹) et C=O à ~1650 cm⁻¹: amide R-CO-N - C=O à ~1735 cm⁻¹ et pic intense à ~1200 cm⁻¹: ester carboxylique - Deux pics intenses pour C=O à 1750-1850 cm⁻¹: anhydride - C=O à 1800 cm⁻¹ et C-Cl (600-800 cm⁻¹): chlorure d'acide R-CO-Cl - C=O à ~1700 cm⁻¹ et C-H à ~2800 cm⁻¹: aldéhyde R-CHO - Si seulement C=O à ~1700 cm⁻¹: cétone | <ul style="list-style-type: none"> - Pic intense pour OH à ~3500 cm⁻¹: alcool ROH - Pic intense pour OH à ~3500 cm⁻¹ et C=C à 1600 cm⁻¹: phénol - Pic(s) intense(s) pour NH (3300-3500 cm⁻¹): amine - Pic intense à ~1200 cm⁻¹: éther - C=C à 1600 cm⁻¹ et C-H à 3300 cm⁻¹: groupe aromatique - Pics faibles à 1650 cm⁻¹: alcène - Pic intense à ~2200 cm⁻¹: acétylène ou nitrile - Pic intense < 600 cm⁻¹: halogène C-X - Pic intense à 1560 et 1350 cm⁻¹: nitro - Si pas d'autres pics: alcane |

Analyse d'un spectre IR



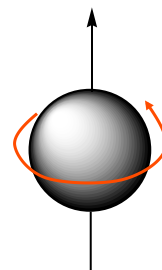


Spectroscopie de RMN

- RMN = Résonance Magnétique Nucléaire
- basée sur l'absorption d'énergie (ondes _____) par certains _____ dans des molécules placées dans un champ _____.
- LA méthode de choix pour déterminer les structures des molécules organiques en solution

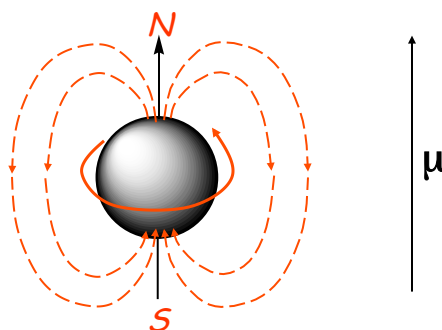
Spin nucléaire

- voir S&F 9.3-9.4
- tous les noyaux sont chargés
- dans certains noyaux, c'est comme si cette charge fait une _____ autour de l'axe nucléaire
- ce _____ est à l'origine du signal RMN
 - dans le cadre de ce cours, on va considérer seulement UN noyau visible par RMN, soit le proton, ^1H
 - mais le ^{13}C et le ^{31}P sont souvent utilisés, aussi



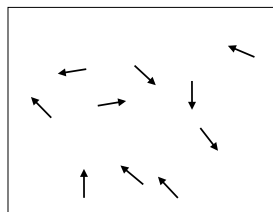
Moment magnétique nucléaire

- la « rotation » des noyaux lui confèrent leur propre _____ (μ) :

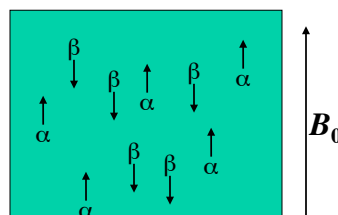


Effet d'un champ magnétique

- en absence d'un champ magnétique externe, les moments magnétiques des noyaux d'un échantillon sont orientés dans toutes les directions :

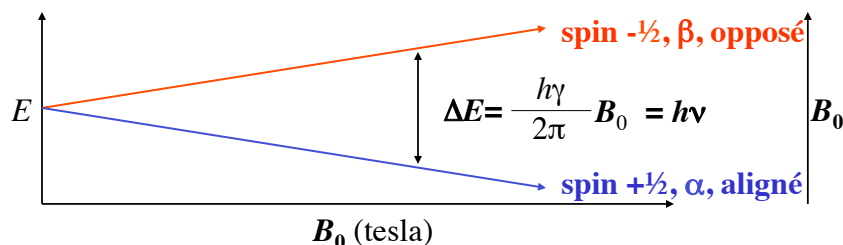


- en présence d'un champ magnétique externe (B_0), ces moments magnétiques sont soit _____ (α) ou _____ (β) au champ externe :



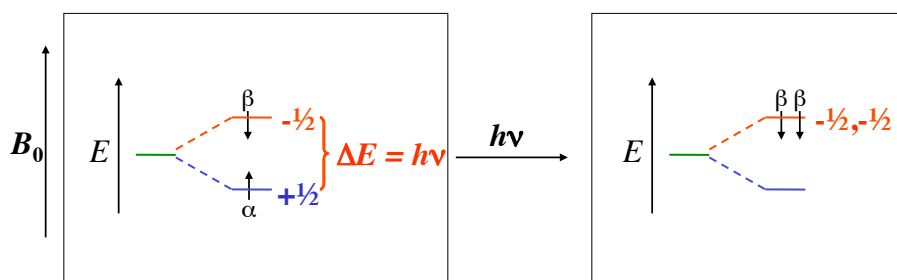
Équation fondamentale de la RMN

- les noyaux alignés avec le champ magnétique externe sont s _____ (état α , $+1/2$)
- les noyaux alignés *contre* le champ magnétique externe sont _____ (état β , $-1/2$)
- la différence d'énergie entre les deux états de spin est reliée à la force du _____ :



La résonance

- les noyaux de spin α peuvent absorber de l'énergie et subir une _____ (en β)
- l'énergie de cette _____ ($\alpha \rightarrow \beta$) a des _____ pour B_0 de 0,1 - 10 T



Fréquences de résonance

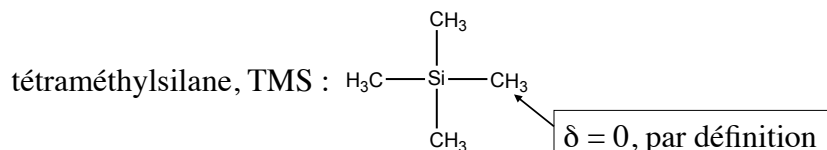
- voir S&F 9.3
- détectées par les spectromètres à RMN
- diffèrent *faiblement* selon _____ des noyaux dans une molécule
 - $\Delta\nu$ (en Hz) $\propto \sim 10^{-6} \times B_0$
- permettent de distinguer entre les noyaux ayant des _____
 - _____, δ (ppm du champ)
 - moyennées par des changements de conformation, qui sont rapides par rapport à l'échelle de temps d'inversion de spin

Référence de déplacement chimique

- déplacement chimique (δ) = fréquence de résonance, normalisée par rapport à _____

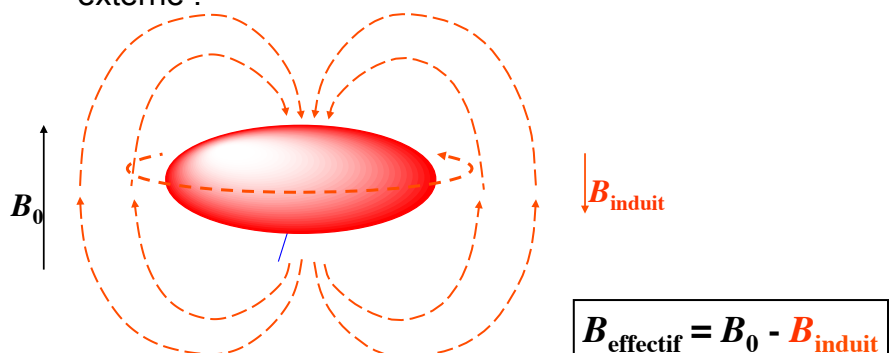
 - échelle indépendante du champ
 - échelle relative au δ du standard interne

$$\delta = \frac{\nu(\text{noyau de réf.}) - \nu(\text{noyau d'intérêt})}{\nu(\text{appliquée})} \rightarrow \frac{\Delta\nu(\text{en Hz})}{\nu(\text{en MHz})} \rightarrow \text{en ppm}$$



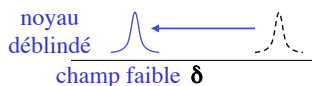
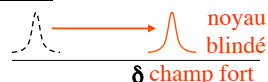
Champs induits

- un champ magnétique externe induit le mouvement d'un nuage électronique qui crée un faible moment magnétique (_____) qui est _____ au champ externe :



Blindage et déblindage

- les variations de la _____ autour des noyaux causent leur blindage ou déblindage par rapport au champ magnétique externe
- **blindage** :
 - _____ du champ effectif ressenti par un noyau, en raison d'une _____ densité électronique locale
 - nécessite un champ externe plus ____; ou une plus _____ fréquence de résonance
- **déblindage** :
 - _____ du champ effectif ressenti par un noyau, en raison d'une _____ densité électronique locale
 - nécessite un champ externe plus ____; ou une plus _____ fréquence de résonance

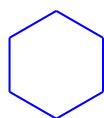


Calcul du nombre d'insaturations

- un alcane saturé de n carbones aura $2n + 2$ hydrogènes
 - O s'insère sans changer la formule
 - i.e. $C_nH_{2n+2}O_m$
 - F, Cl, et Br (les X) remplacent un H
 - i.e. $C_nH_{2n+2-m}X_m$
 - N implique un H additionel
 - i.e. $C_nH_{2n+2+m}N_m$
- on calcule la différence entre le nombre de H dans un alcane saturé est le nombre de H présents dans la molécule
- on divise cette différence par 2 pour avoir le nombre d'unités d'insaturation
 - chaque unité d'insaturation représente une paire de H qui manque dans la structure, à cause de la présence d'un cycle ou d'un lien π

Unités d'insaturation

- l'absence d'une *paire d'hydrogènes* par rapport au nombre dans la molécule *saturée* représente une *unité d'insaturation*
 - e.g. :



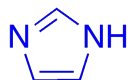
cyclohexane

$$\text{C}_6\text{H}_{12}$$

$$(2n + 2) = 2(6) + 2 = 14$$

Unités d'insaturation

- l'absence d'une paire d'hydrogènes par rapport au nombre dans la molécule *saturée* représente une *unité d'insaturation*
 - e.g. :



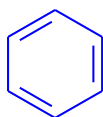
imidazole

$$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$$

$$(2n + 2 + m) = 2(3) + 2 + 2 = 10$$

Unités d'insaturation

- l'absence d'une paire d'hydrogènes par rapport au nombre dans la molécule *saturée* représente une *unité d'insaturation*
 - e.g. :



benzène

$$\begin{aligned} & \text{C}_6\text{H}_6 \\ (2n + 2) &= 2(6) + 2 = 14 \end{aligned}$$

Environnement magnétique

- affecté principalement par :
 - densité électronique
 - électronégativité (effet inductif)
 - hybridation
 - résonance
 - anisotropie magnétique

Degré de substitution

- en général, plus il y a d'atomes d'hydrogène sur un carbone, plus les noyaux de ces hydrogènes sont _____.

– *blindage* des noyaux (δ _____)

• e.g.:

| | | |
|----------------|-------------------------|-----------------------|
| CHR_3 | CH_2R_2 | CH_3R |
| δ 1,47 | δ 1,29 | δ 0,91 |

Effet de densité électronique

- _____ des substituants dans le voisinage d'un noyau et leur effet inductif affectent la _____
_____ autour du noyau

– *diminution* de la densité électronique :

• *déblindage* des noyaux (δ _____)

– *augmentation* de la densité électronique :

• *blindage* des noyaux (δ _____)

• e.g.:

| | | | | |
|-----------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|----------------------------|
| CH_3F | CH_3Cl | CH_3Br | CH_3I | $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ |
| δ 4,26 | δ 3,05 | δ 2,68 | δ 2,16 | δ 0,00 |

| | | |
|--------------------------|----------------------------------|---|
| CH_3NO_2 | $\text{CH}_3\text{O}_2\text{CR}$ | $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{R}$ |
| δ 4,29 | δ 3,68 | δ 2,09 |

Effet d'hybridation

- en général, les insaturations ont un effet

_____.

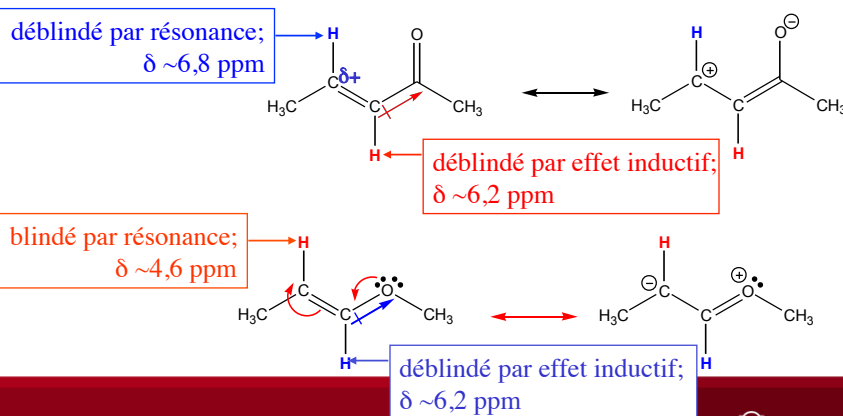
– déblindage des noyaux (δ _____)

- e.g.:

| Ar-H | R ₂ C=CHR | RCH ₂ CH ₃ |
|---------------|----------------------|----------------------------------|
| δ 7,26 | δ 5,20 | δ 0,91 |

Effet de la résonance

- les formes de résonance d'une molécule montrent comment la densité électronique peut être _____.
- possibilité de *blindage* ou de *déblindage*



Effet de substituants aromatiques

- un substituant électrodonneur (soit par forme de résonance ou par effet inductif) sur un carbone sp^2 aura un effet _____.
- *blindage* des noyaux (δ _____)

• e.g.:

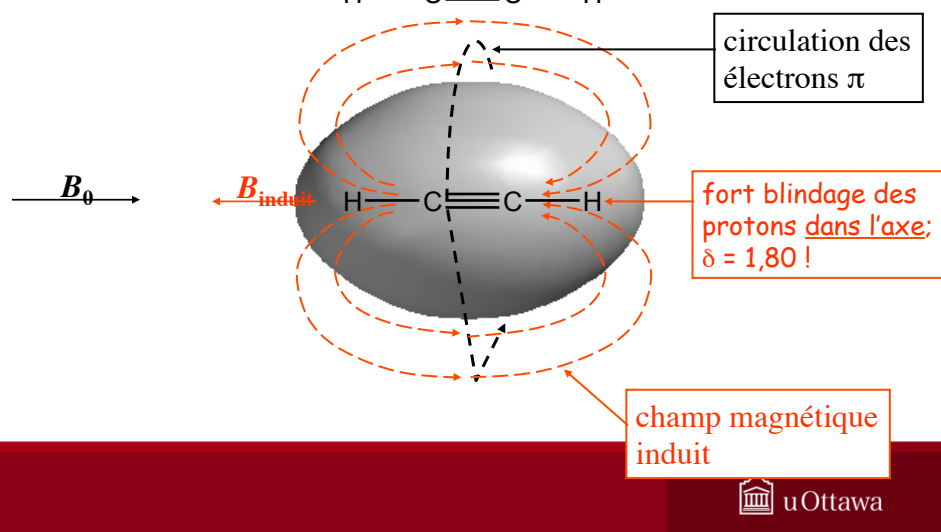
| | | |
|---------------|---------------|---------------|
| | | |
| δ 8,26 | δ 7,26 | δ 6,99 |

Effet de l'anisotropie magnétique

- l'application d'un champ magnétique externe (B_0) induit une circulation des électrons, perpendiculaire à B_0 , ce qui crée un *champ induit* (B_{ind}) opposé
 - déjà vu sur une petite échelle pour les atomes
 - pour les groupes fonctionnels riches en densité électronique (liaisons π), l'effet peut être très important
- l'effet est induit seulement lorsqu'une molécule est perpendiculaire à B_0 , alors il dépend de l'*anisotropie*
 - seulement une petite fraction des molécules dans un échantillon seront perpendiculaires à B_0 , mais le déplacement chimique (δ) moyen est affecté par ceux des molécules alignées

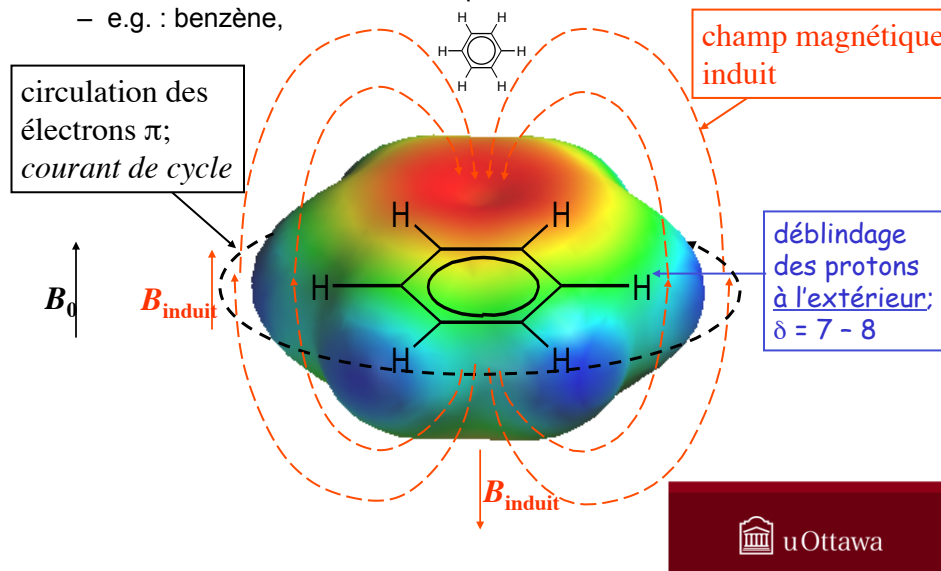
Exemple de l'anisotropie magnétique

- considérons les liaisons triples terminales :
 – e.g. : acétylène, H-C#C-H



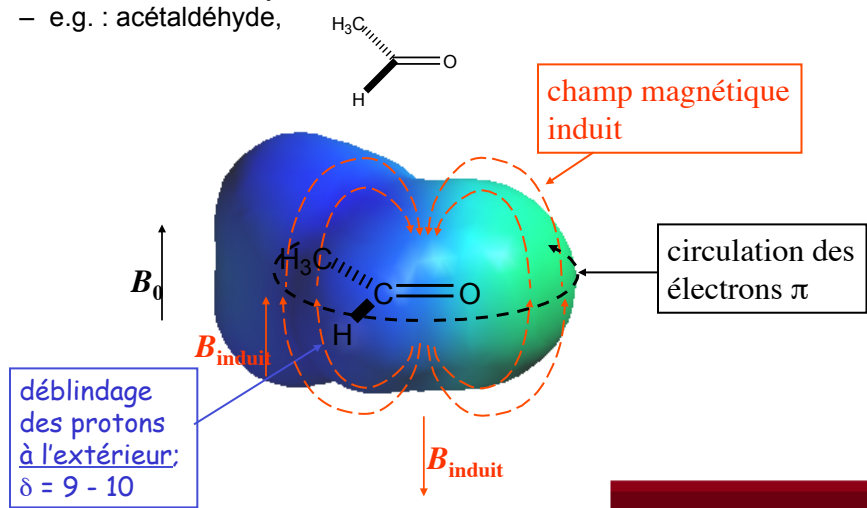
Exemple de l'anisotropie magnétique

- considérons les anneaux aromatiques :
 – e.g. : benzène, c1ccccc1



Exemple de l'anisotropie magnétique

- considérons les aldéhydes :
 - e.g. : acétaldéhyde,



Exemple de l'anisotropie magnétique

- considérons les polycènes aromatiques :
 - e.g. : [18] annulène :

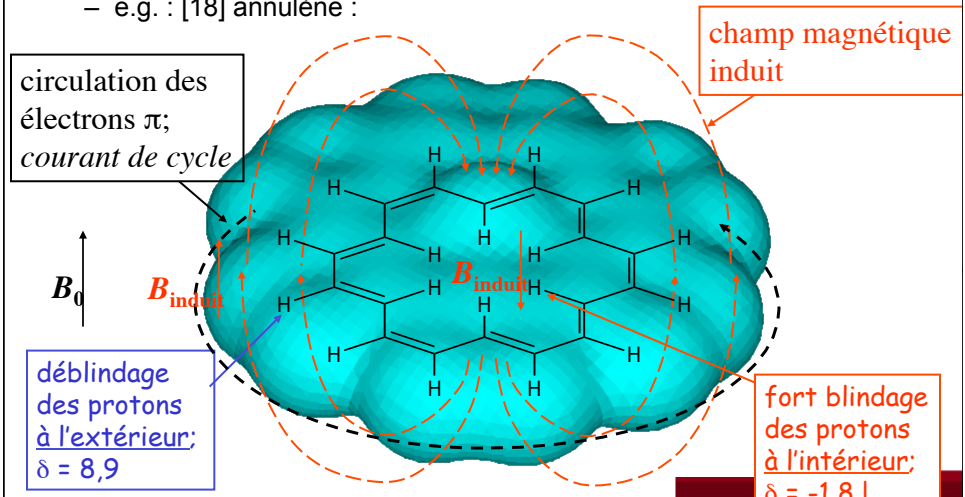
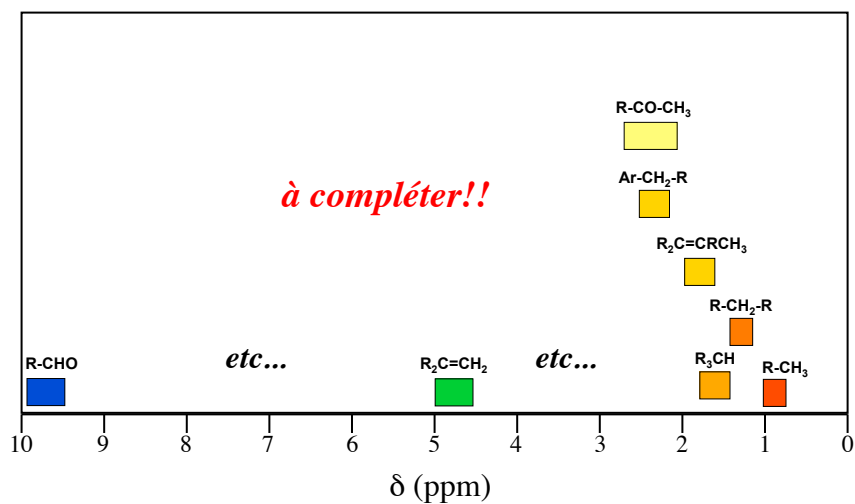


Tableau des valeurs δ de ^1H

- en tenant compte des effets précédants on peut donner des valeurs *approximatives* de δ pour certains groupes fonctionnels :

| Type d'hydrogène | δ (ppm) | Type d'hydrogène | δ (ppm) |
|---|----------------|--|----------------|
| $\text{R}-\text{CH}_3$ | 0,8-1,0 | $\text{R}-\text{CH}_2-\text{F}$ | 4,3-4,4 |
| $\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$ | 1,2-1,4 | $\text{R}-\text{CHO}_2$ | 5,8-5,9 |
| $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{R} \end{array}$ | 1,4-1,7 | $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ | 1,7-3,1 |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{R} \end{array}$ | 1,6-1,9 | $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$ | 4,6-5,0 |
| $\text{Ar}-\text{CH}_2-\text{R}$ | 2,2-2,5 | $\text{R}_2\text{C}=\text{CH}-\text{R}$ | 5,2-5,7 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ | 2,1-2,6 | $\text{Ar}-\text{H}$ | 6,0-9,5 |
| $\text{R}-\text{CH}_2-\text{NR}_2$ | 2,1-3,0 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ | 9,5-9,9 |
| $\text{R}-\text{CH}_2-\text{OR}$ | 3,3-3,9 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ | 10-13 |
| $\text{R}-\text{CH}_2-\text{I}$ | 3,1-3,3 | $\text{R}-\text{OH}$ | 0,5-5,5 |
| $\text{R}-\text{CH}_2-\text{Br}$ | 3,2-3,6 | $\text{R}-\text{NH}_2$ | 0,5-5,5 |
| $\text{R}-\text{CH}_2-\text{Cl}$ | 3,4-3,8 | $\text{Ar}-\text{OH}$ | 4-8 |

Valeurs *approximatives* de δ

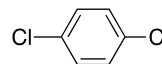
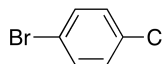
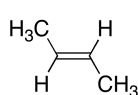
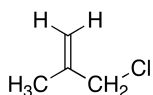
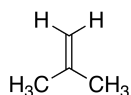


Équivalence chimique

- voir S&F 9.7
- les noyaux qui sont **chimiquement équivalents** (grâce à la _____ et/ou _____) présentent _____ au même déplacement chimique (δ)
 - exemples typiques:
 - benzène (C_6H_6): 6 H équivalents \rightarrow 1 signal
 - groupement méthyle (CH_3): 3 H équivalents \rightarrow 1 signal
 - groupement méthylène (CH_2): 2 H équivalents \rightarrow 1 signal

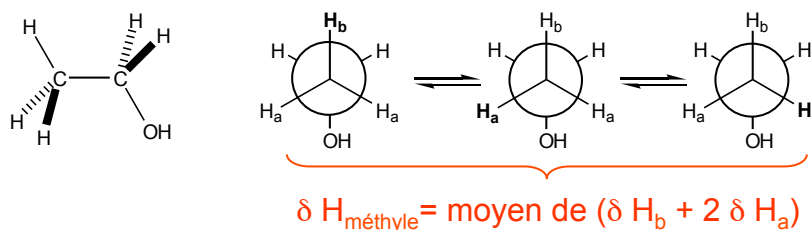
Symétrie moléculaire

- si une molécule possède un axe ou un plan de symétrie, certains hydrogènes peuvent être _____, ayant le même _____.
- les hydrogènes qui sont chimiquement équivalents présentent ont également le même _____.
- e.g.



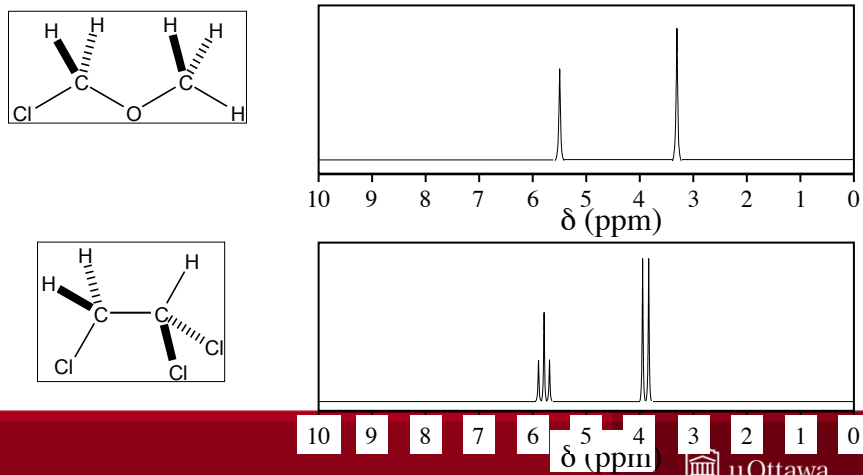
Conformation vs inversion de spin

- la rotation autour des liens C-C est plus rapide que le phénomène de l'inversion de spin
- donc, le déplacement chimique observé pour un noyau est déterminé par _____ parmi tous les conformères
 - e.g. le groupe méthyle d'éthanol présente un seul signal :



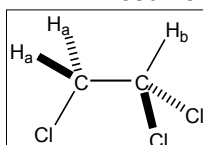
Fragmentation du signal

- résulte de l'effet des champs magnétiques des noyaux non équivalents du voisinage (≤ 3 liens σ)



Couplage spin-spin

- voir S&F 9.8
- la fragmentation d'un signal est basée sur les effets des états de spin (α ou β) des noyaux du voisinage
 - ceux en α ($+\frac{1}{2}$) augmentent le champ effectif local (B_{eff})
 - ceux en β ($-\frac{1}{2}$) diminuent le champ effectif local (B_{eff})



• pour H_a :

- H_b en α ($+\frac{1}{2}$) : $B_{\text{eff}} \uparrow \leftarrow \delta \uparrow$
- H_b en β ($-\frac{1}{2}$) : $B_{\text{eff}} \downarrow \leftarrow \delta \downarrow$

} doublet



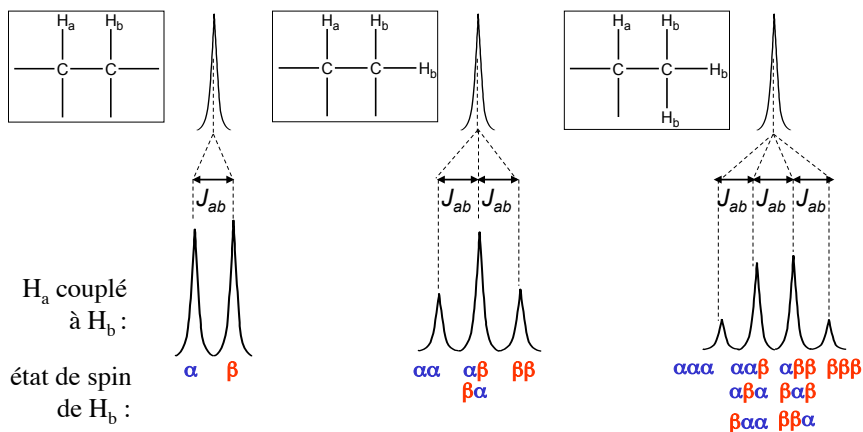
• pour H_b :

- H_a en α, α ($+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$) : $B_{\text{eff}} \uparrow \leftarrow \delta \uparrow$
- H_a en α, β ($+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$) OU en β, α ($-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$) : B_{eff} inchangé
- H_a en β, β ($-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$) : $B_{\text{eff}} \downarrow \leftarrow \delta \downarrow$

} triplet



Multiplicité d'un signal



règle $N + 1$: si un noyau a N voisins, son signal sera divisé en $N+1$ pics

Triangle de Pascal

- rapports des *intensités relatives* des pics individuels dans les multiplets

| Nombre de H voisins, N | Nombre de pics, $N + 1$ | Nom du multiplet (abrégé) | Rapports d'aire des pics |
|--------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|
| 0 | 1 | singulet (s) | 1 |
| 1 | 2 | doublet (d) | 1:1 |
| 2 | 3 | triplet (t) | 1:2:1 |
| 3 | 4 | quadruplet (q) | 1:3:3:1 |
| 4 | 5 | quintuplet (quin) | 1:4:6:4:1 |
| 5 | 6 | sextuplet (sex) | 1:5:10:10:5:1 |
| 6 | 7 | septuplet (sept) | 1:6:15:20:15:6:1 |

Analyse des spectres de RMN

- 1) intégration :
 - nombre de protons équivalents
- 2) déplacement chimique (δ) :
 - environnement
- 3) multiplicité :
 - nombre de protons voisins
- 4) constantes de couplage (J) :
 - informations structurales

