

Analyse spectrale

Comment identifier la structure d'une molécule à partir de ses différents spectres ?

1) Comment interpréter un spectre UV-visible ?

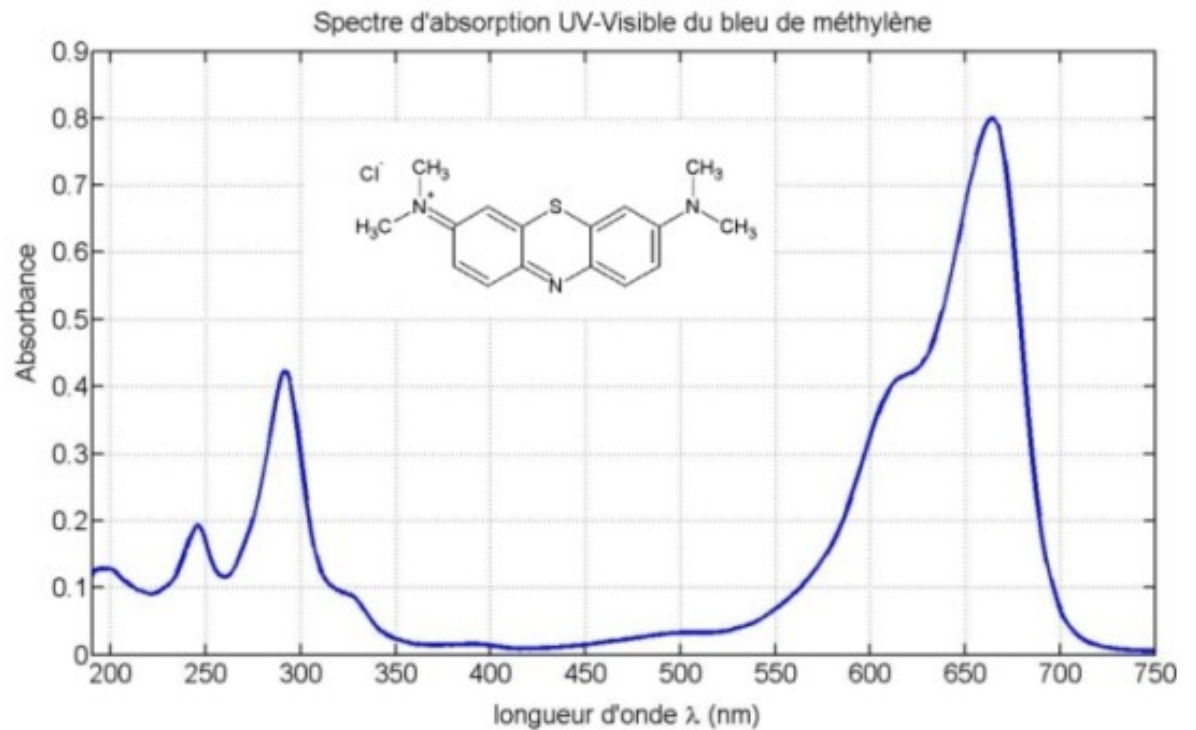
→ T.P. : Tracé et analyse de spectres UV-visible

1) Spectroscopie UV-visible

La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque de la lumière traverse une solution, elle est en partie absorbée et en partie transmise par diffusion et réflexion.

Dans les spectres, la longueur d'onde λ des radiations est portée en abscisse. L'absorbance A , grandeur liée à la proportion de lumière absorbée, figure en ordonnée.

Les longueurs d'onde du visible se situent entre 400 et 800 nm et les UV entre 200 et 400 nm



L'absorbance A d'une espèce en solution suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon(\lambda) \cdot l \cdot C$$

Avec l l'épaisseur de solution traversée, C sa concentration et $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire.

Une espèce est caractérisée en spectroscopie UV-visible par la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{\max} et par la valeur du coefficient d'absorption molaire $\varepsilon(\lambda)$ correspondante.

2) Couleur perçue et longueur d'onde λ_{max}

Une espèce incolore n'absorbe aucune radiation du visible. Lorsqu'une espèce chimique n'absorbe que dans un seul domaine de longueurs d'onde du visible, sa couleur est la couleur complémentaire de celle des radiations absorbées.

Exemple : Les ions cuivre (II) Cu^{2+} absorbent des radiations dans le rouge-orangé donc les solutions de cuivre (II) sont de la couleur complémentaire du rouge-orangé soit bleu-vert.

Lorsqu'une espèce chimique absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.

Exemple : Les ions Cr^{3+} absorbent dans le violet, sa couleur complémentaire est le jaune, et dans l'orangé qui est la couleur complémentaire du bleu, donc la solution obtenue est jaune + bleue soit verte.

On utilise un cercle chromatique afin de déterminer les couleurs complémentaires.

3) Lien entre couleur perçue et structure chimique

Plus une molécule comporte de doubles liaisons conjuguées, plus les radiations absorbées ont une grande longueur d'onde.

2) Comment nomme-t-on les composés organiques ?

→ activité : Nomenclature et groupe caractéristique de composés organiques

1) Groupes caractéristiques et fonctions

Les molécules organiques sont composées de 2 parties : un squelette carboné et des groupes caractéristiques. Les molécules qui possèdent le même groupe caractéristique ont des propriétés chimiques communes qui définissent une fonction chimique.

| Fonction | Alcool | Aldéhyde | Cétone | Acide carboxylique |
|------------------------|----------------------------|---|--|--|
| Groupe caractéristique | -O-H Hydroxyle | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ Carbonyle | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C-C} \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$ Carbonyle | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ Carboxyle |

| Fonction | Alcène | Ester | Amine | Amide |
|------------------------|--|---|---|--|
| Groupe caractéristique | $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ Alcène | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{O-C} \end{array}$ Ester | $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{-N} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$ Amine | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{-C} \\ \diagdown \\ \text{N} \\ \\ \text{-} \end{array}$ Amide |

2) Nomenclature

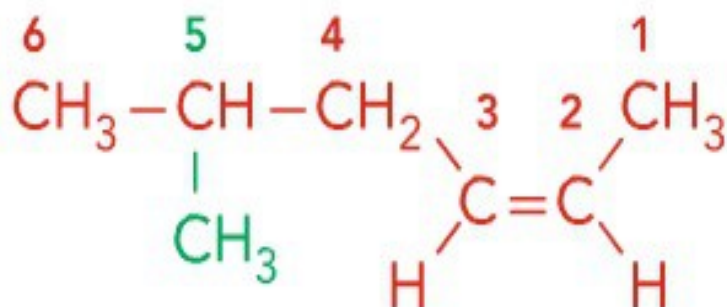
Les alcènes : Un alcène est un hydrocarbure acyclique de formule brute $C_n H_{2n}$ et présentant une seule double liaison C=C.

Le nom d'un alcène dérive de celui de l'alcane de même chaîne carbonée en remplaçant la terminaison -ane par la terminaison -ène précédée de l'indice de position, de la double liaison C=C dans la chaîne principale. Cet indice est le plus petit possible.

Le nom et la position des ramifications sont précisés.

Le cas échéant l'isomérisie Z / E l'est aussi.

Exemple :



est le (Z)-5-méthylhex-2-ène.

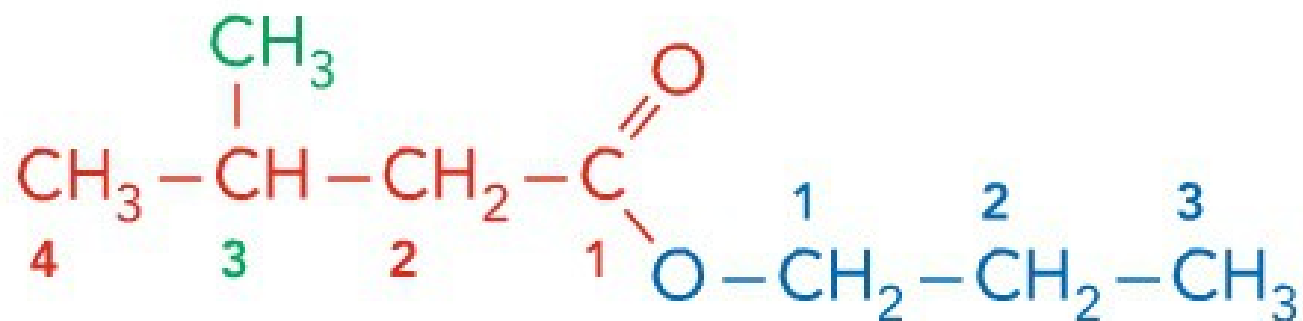
Les esters :

Un ester est un composé de formule générale $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$

Le nom d'un ester comporte deux termes :

- le premier, avec la terminaison **-oate** désigne la chaîne carbonée $\text{R}-\text{C}$, numérotée à partir de **C**;
- le second, avec la terminaison **-yle** est le nom du groupe alkyle R' , numéroté à partir de l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène **O**.

Exemple :



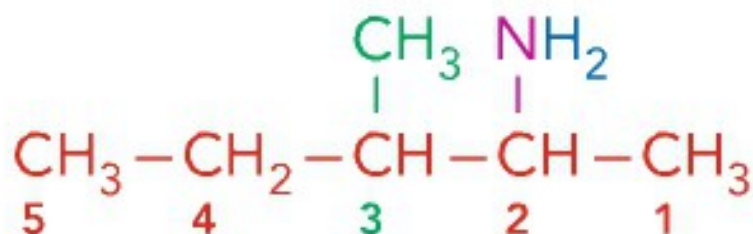
est le **3-méthylbutanoate** de **propyle**.

Les amines :

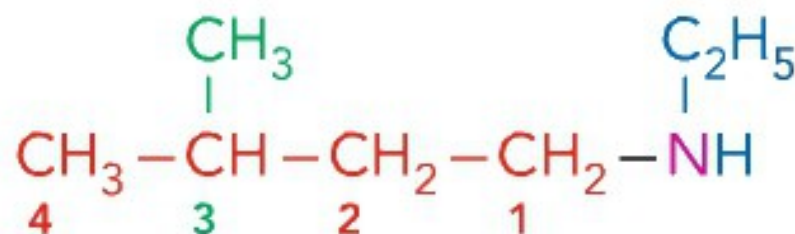
Une amine est un composé de formule générale $R-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}-R''$, où R' et R'' peuvent être des atomes d'hydrogène, des groupes alkyles, etc.

Le nom d'une amine de formule $R-NH_2$ dérive de celui de l'alcane de même chaîne carbonée en remplaçant la terminaison **-ane** par la terminaison **-amine**, précédée de l'indice de position (le plus petit possible) du groupe amine dans la chaîne carbonée principale, c'est-à-dire la plus longue. Lorsque l'atome d'azote est lié à d'autres groupes alkyle, le nom de l'amine est précédé de la mention **N-alkyl**.

Exemple :



est la **3-méthylpentan-2-amine**.



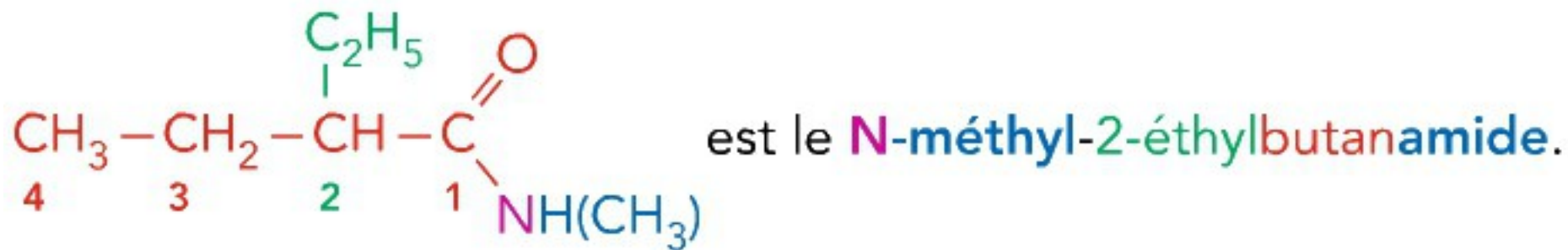
est la **N-éthyl-3-méthylbutan-1-amine**.

Les amides :

Un amide est un composé de formule générale $R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-N-R''$, où R' et R'' peuvent être des atomes d'hydrogène, des groupes alkyle, etc.

Le nom d'un amide dérive de celui de l'alcane de même chaîne carbonée en remplaçant la terminaison -ane par la terminaison -amide. La chaîne carbonée est numérotée à partir de l'atome de carbone C. Lorsque l'atome d'azote est lié à des groupes alkyle, le nom de l'amide est précédé de la mention N-alkyl.

Exemple :



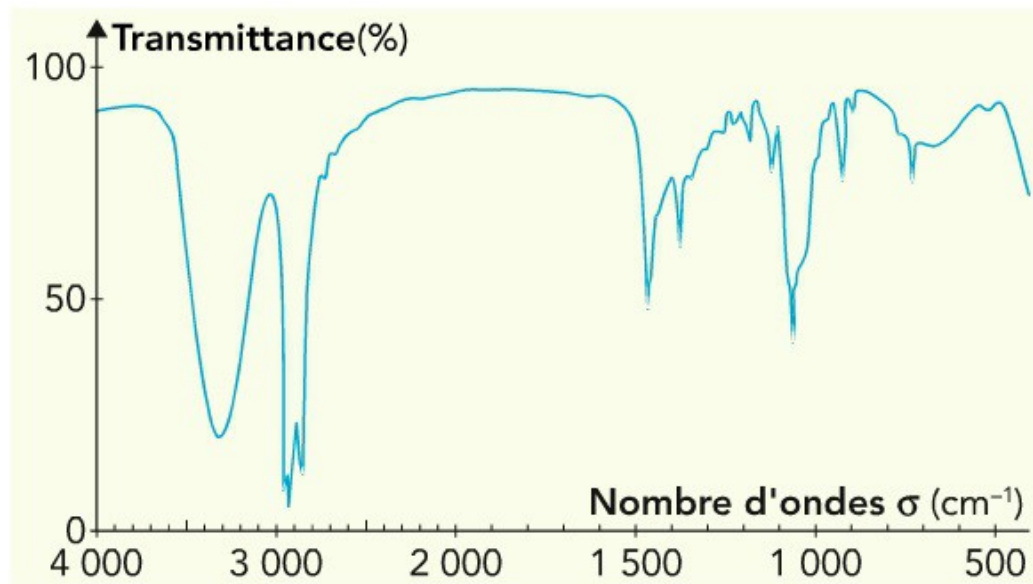
3) Quels renseignements fournit un spectre infrarouge ?

→ activité : Exploitation de spectres infrarouge (IR)

1) Présentation d'un spectre

En ordonnée, figure la transmittance T ou intensité lumineuse transmise par l'échantillon exprimée en % : une transmittance de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption. Donc les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent vers le bas.

En abscisse figure le nombre d'ondes σ , c'est l'inverse de la longueur d'onde λ ($\sigma = 1/\lambda$) et s'exprime principalement en cm^{-1} .



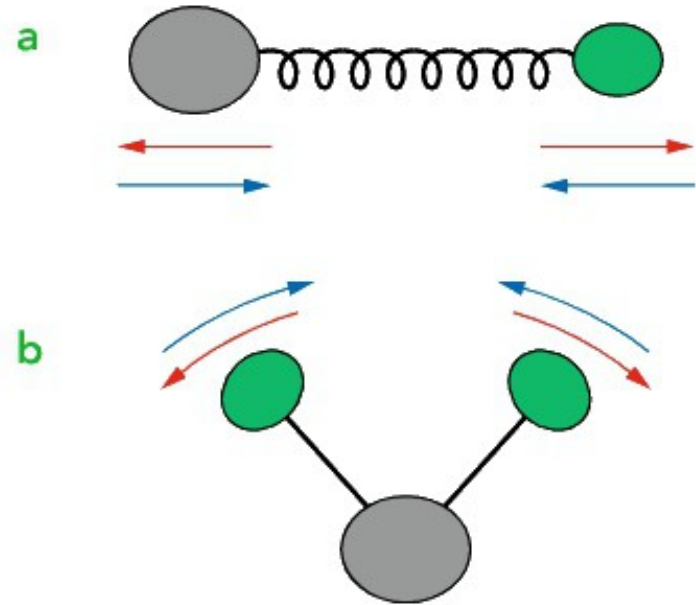
Spectre infrarouge de l'hexan-1-ol :
 $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

2) Origine du spectre

Quel que soit l'état physique, les atomes d'une molécule ne sont pas fixes : ils vibrent. Les vibrations peuvent correspondre à une élongation longitudinale ou à une déformation angulaire.

Les vibrations des liaisons d'une molécule sont à l'origine de son spectre IR. Un spectre IR renseigne ainsi sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et ainsi sur ses groupes caractéristiques.

Les bandes d'absorption associées à chacune des liaisons rencontrées en chimie organique correspondent à un domaine de nombre d'ondes σ , bien précis.



Deux types de vibration :
élongation longitudinale (a) ou déformation
angulaire (b).

3) Bandes d'absorption caractéristiques

Plus une liaison est forte, et plus le nombre d'ondes d'absorption d'élongation σ est élevé.

Bandes C – H : Pour la liaison C – H, le nombre d'ondes σ_{C-H} voisin de 3000 cm^{-1} dépend de la nature du carbone : il est plus faible pour un atome de carbone **tétragonal** ($C_{\text{tét}}$) que pour un atome **trigonal** (C_{tri}). Ceci permet de repérer un groupe alcène de type H – C = C.
Le spectre des alcanes présente aussi une absorption intense vers 1460 cm^{-1} ; elle est liée à la déformation angulaire des liaisons C – H.

Bande C = C :

La liaison C – C donne une très faible absorption vers 1150 cm^{-1} généralement non exploitable. En revanche, la **liaison C = C** des alcènes tels que le pent-1-ène se repère par sa bande d'absorption intense vers **1640 cm^{-1}** .

Lorsqu'elle est conjuguée à d'autres doubles liaisons, la liaison C = C est affaiblie et le nombre d'ondes correspondant diminue.

Bande C = O :

La **liaison C=O** est présente dans de nombreuses molécules organiques (**aldéhydes, cétones, acide carboxyliques, esters, amides, etc.**); la position de la bande d'absorption dépend de la nature de la fonction ; elle est généralement comprise entre **1 650 cm⁻¹** et **1 750 cm⁻¹**.

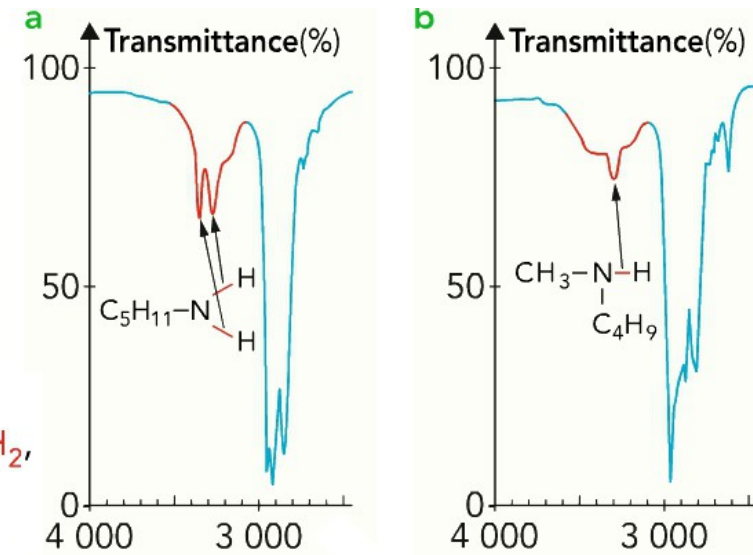
Lorsqu'elle est conjuguée à d'autres doubles liaisons, la liaison C=O est affaiblie et le nombre d'ondes correspondant diminue.

Bande N – H :

La **liaison N–H**, présente dans certains **amines** et certains **amides**, absorbe entre 3 100 cm⁻¹ et 3 500 cm⁻¹.

La spectroscopie infrarouge permet de distinguer les amines de formule R–NH₂ des amines de formule RR'NH. En effet, la présence des **deux** atomes d'hydrogène dans R–NH₂ conduit à une bande d'absorption qui se **dédouble** dans sa partie terminale, ce qui n'est pas le cas pour RR'NH

Extrait des spectres de deux isomères (a) la pentan-1-amine, C₅H₁₁–NH₂, et (b) la N-méthylbutan-1-amine, C₄H₉–NHCH₃.

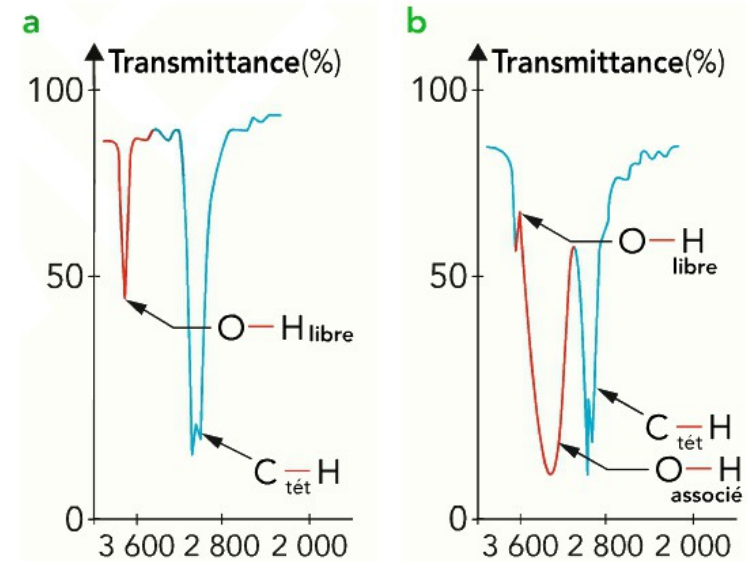


4) Cas de la liaison O – H, liaison hydrogène

▶ À l'état gazeux, la **liaison O – H** donne une bande d'absorption **forte** et **fine** vers **3 620 cm⁻¹**.

À l'état gazeux, il n'existe pas de liaison hydrogène entre les molécules d'éthanol et la liaison O – H n'est pas affaiblie, elle est dite **libre**. Il en est de même lorsque l'alcool est, en solution, très diluée dans un solvant ne pouvant établir de liaison hydrogène.

▶ À l'état liquide, la **liaison O – H** se manifeste par une bande d'absorption **forte** et **large** de **3 200 cm⁻¹** à **3 400 cm⁻¹**. Les **liaisons hydrogène** établies entre les molécules d'alcool **affaiblissent** les liaisons covalentes O – H et conduisent à l'**abaissement** du nombre d'ondes $\sigma_{\text{O-H}}$ et à un **élargissement** de la bande. La liaison O – H est dans ce cas dite **associée**.



Extrait des spectres de l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-H}$: (a) à l'état gazeux; (b) à l'état liquide.

Conclusion : L'association des molécules d'alcools par liaison hydrogène provoque la diminution de la valeur du nombre d'onde $\sigma_{\text{O-H}}$ du max. d'absorption de la liaison O – H et l'élargissement de la bande d'absorption.

4) Comment interpréter un spectre de RMN ?

→ activité : Utilisations des spectres UV-visible et de RMN

1) Origine du spectre

La spectroscopie par **r**ésonance **m**agnétique **n**ucléaire ou **RMN** est basée sur l'énergie que possèdent certains noyaux lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et soumis à un rayonnement électromagnétique.

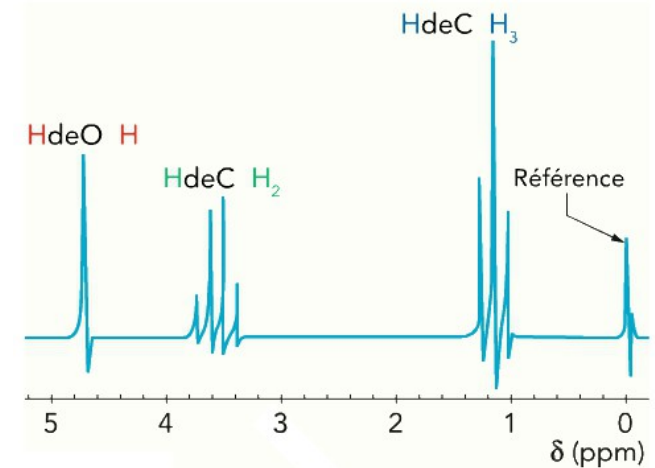
Bien que de très nombreux éléments puissent être étudiés en RMN, l'étude sera ici limitée à la RMN du noyau de l'atome d'hydrogène ^1H ou RMN du proton .

L'énergie des protons d'une molécule dépendant de leur environnement électronique, la RMN permet, par exemple, de distinguer, dans la molécule d'éthanol, les protons du groupe méthyle CH_3 , de ceux du groupe méthylène CH_2 et de celui du groupe hydroxyle OH

2) Exemples de spectres ; déplacement chimique

Le spectre RMN d'une molécule situe l'énergie des protons de cette molécule par rapport à une référence choisie comme origine. Chaque signal, constitué d'un ou plusieurs pics, traduit une absorption d'énergie par les protons : on dit alors qu'il y a **résonance**.

Dans un spectre de RMN, chaque signal, quasi symétrique, est caractérisé par sa position sur un axe orienté de droite à gauche, ou déplacement chimique δ , exprimé en ppm (parties par million).



Spectre de RMN de l'éthanol
 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$.

Ainsi, dans l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, les protons du groupe méthyle CH_3 résonnent vers 1,2 ppm, ceux du groupe méthylène CH_2 vers 3,6 ppm et ceux du groupe hydroxyle OH vers 4,7 ppm.

Les valeurs des déplacements chimiques sont le plus souvent comprises entre 0 et 10 ppm

Le proton du groupe carboxyle $\text{-CO}_2\text{H}$ des **acides carboxyliques**, qui résonne entre **8,5 et 13 ppm**, et le proton lié au groupe carbonyle des **aldéhydes** -COH , qui résonne entre **9 et 10 ppm**, sont des exceptions remarquables.

Les déplacements chimiques des protons des groupes méthyle CH_3 de l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$ illustrent l'importance de l'environnement des protons considérés : $\delta(\text{CH}_3) \approx 2$ ppm, alors que $\delta(\text{CH}_3) \approx 3,7$ ppm

3) Protons équivalents

Dans l'éthanoate de méthyle, les 3 protons du groupe méthyle CH_3 résonnent tous les 3 pour $\delta \approx 2$ ppm : on dit qu'ils sont équivalents.

Des protons équivalents résonnent pour la même valeur de déplacement chimique δ . Des protons qui ont le même environnement chimique dans une molécule sont équivalents.

Remarque : Il est possible que des protons résonnent pour la même valeur de déplacement chimique δ sans être chimiquement équivalents. C'est la raison pour laquelle l'analyse d'un spectre RMN ne suffit pas à identifier sans ambiguïté une molécule inconnue.

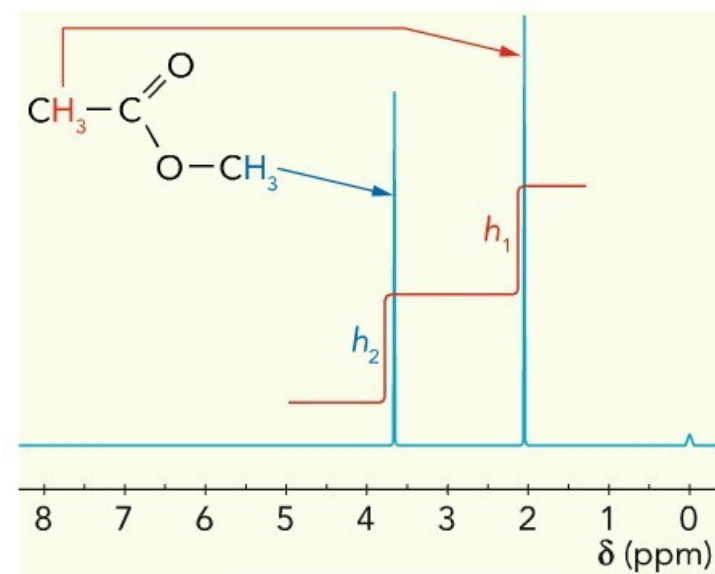
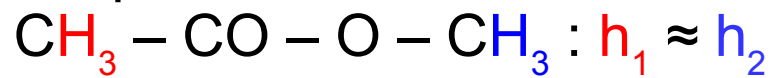
4) Intégration du signal

Dans un spectre de RMN, la courbe d'intégration permet de déterminer le nombre de protons équivalents résonant pour une valeur donnée du déplacement chimique δ .

Sur le spectre ci-contre, une courbe superposée aux signaux présente des paliers : c'est la courbe d'intégration.

La hauteur séparant 2 paliers successifs est proportionnelle au nombre de protons résonnant au déplacement chimique correspondant.

Ici pour l'éthanoate de méthyle :



Spectre de RMN de l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_3$.

5) Multiplicité du signal ; règle des (n+1)-uplets

Dans le spectre de l'éthanol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ le signal du groupe méthyle CH_3 présente **3** pics : c'est un **triplet**. Dans l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_3$ chaque groupe méthyle CH_3 apparaît sous forme de **1** seul pic : c'est un **singulet**. À quoi est due cette différence ?

En fait, dans une molécule, les protons portés par un atome de carbone **interagissent** avec les protons portés par les atomes de carbone voisins : on dit qu'il y a **couplage** entre protons.

Les atomes d'hydrogène du groupe méthyle de l'éthanol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$, voisins des **2** atomes d'hydrogène du groupe méthylène, donnent **(2 + 1)** pics, soit **3 pics**.

Dans l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CH}_3$, les atomes d'hydrogène de chacun des deux groupes méthyle ont **0** atome d'hydrogène voisin, ils donnent **(0 + 1)** pic soit **1 pic**.

Dans les cas simples, ces résultats peuvent être généralisés et conduisent à la **règle des (n + 1)-uplets**

Un proton, ou un groupe de protons équivalents, ayant n protons équivalents voisins, c'est-à-dire portés par des atomes de carbone voisins donne par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de $(n+1)$ pics appelé multiplet.

Des protons équivalents ne se couplent pas.

Les protons des groupes hydroxyle – OH, carboxyle – CO₂H, amine – NH₂ ou – NH – ne peuvent se coupler avec d'autres atomes d'hydrogène : ils donnent des singulets.

6) Utilisations des spectres UV-visible, IR et RMN

Les spectres UV-visible, infrarouge ou de RMN dont dispose aujourd'hui un chimiste dans son laboratoire lui permettent :

- d'identifier un composé inconnu ;
- de vérifier la pureté d'un produit connu, par absence des bandes (IR) ou des signaux (RMN) dus à des impuretés ;
- de suivre une réaction en étudiant l'apparition ou la disparition de réactifs, de produits ou d'espèces intermédiaires ;
- de doser un mélange à partir de l'intensité des pics ou des courbes d'intégration.

La spectroscopie a aujourd'hui de très nombreuses applications en recherche, dans l'industrie et dans l'aide au diagnostic dans le domaine médical