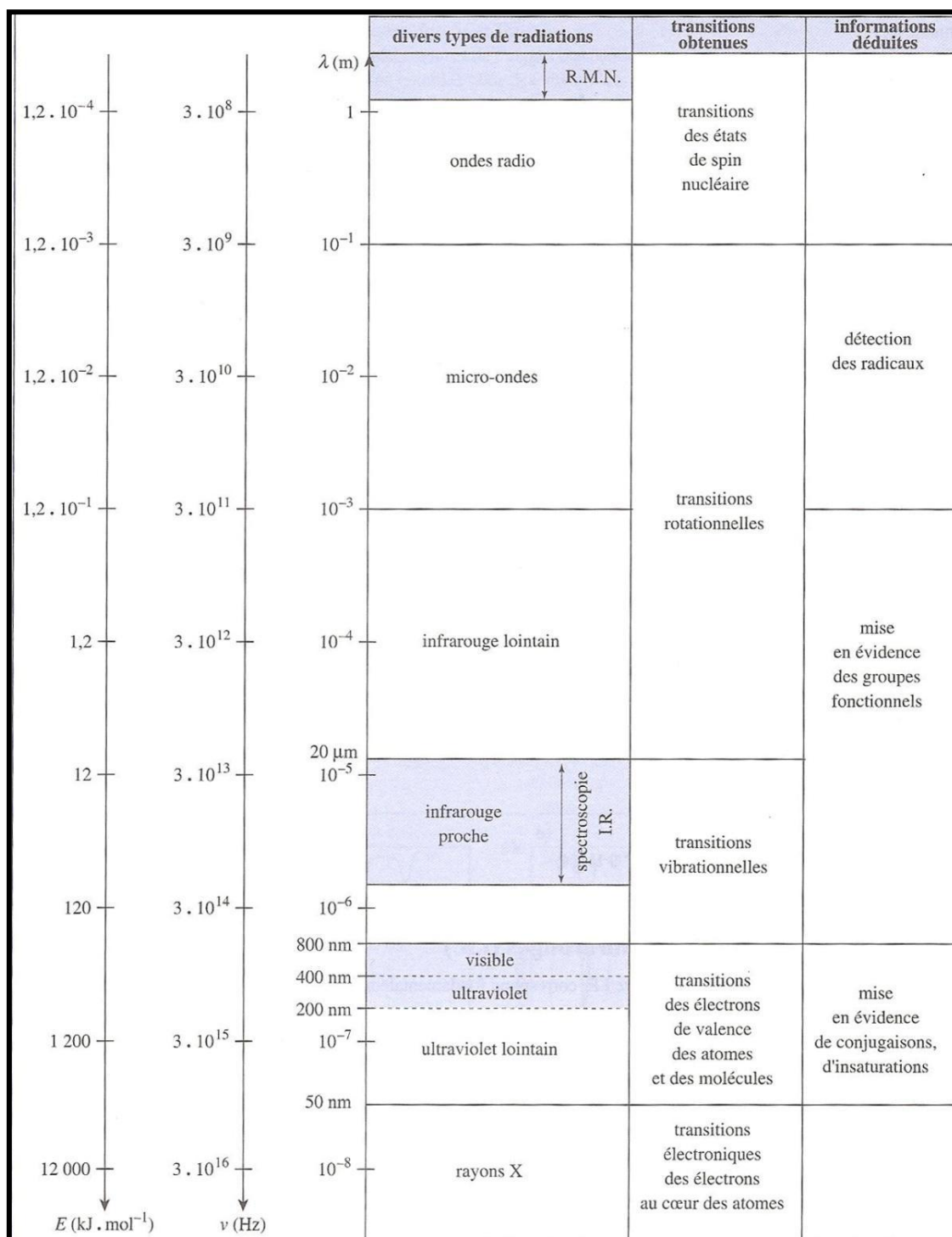


ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE ORGANIQUE

La spectroscopie est une technique d'analyse de la matière basée sur l'étude des interactions de la matière avec des radiations électromagnétiques.

Selon les énergies des radiations mises en jeu, la spectroscopie fournit des informations concernant

- ✓ les électrons formant les liaisons chimiques (spectroscopie U.V.- visible)
- ✓ les atomes impliqués dans les liaisons (spectroscopie infrarouge)
- ✓ les noyaux atomiques (spectroscopie de résonance magnétique nucléaire)



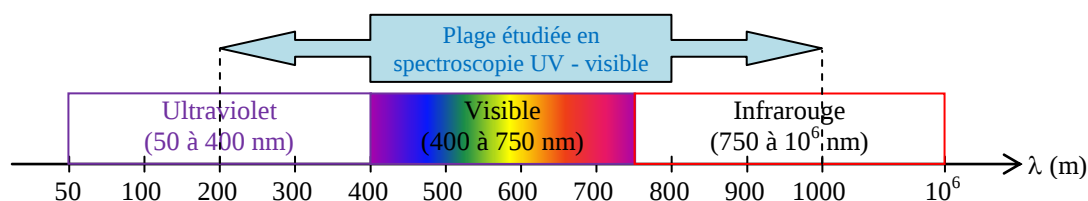
Ces informations permettent de déterminer les types de liaisons chimiques impliquées dans les molécules, les groupes caractéristiques présents et leur environnement chimique.

I – SPECTROSCOPIE U.V. VISIBLE

1) Principe

- ✓ En 1^{ère} S, nous avons vu que les molécules organiques possédant au moins sept doubles liaisons conjuguées sont des espèces de la matière colorée, car elle absorbe des rayonnements dans le domaine du visible (λ compris entre 400 et 800nm environ).
- ✓ La spectroscopie UV – visible est une technique d'analyse quantitative : elle permet en effet de **déterminer la quantité d'une espèce absorbante** présente dans un échantillon.
- ✓ La grandeur physique mesurée est généralement l'**absorbance A** pour une longueur d'onde donnée.

Rq. : Ce type de spectroscopie déborde un peu dans le domaine de l'infrarouge :



2) Spectres d'absorption et couleur perçue

Un spectre d'absorption UV – visible est le graphe donnant l'absorbance A d'une substance en fonction de la longueur d'onde λ du rayonnement qui a traversé la substance.

Le spectre UV - visible d'une espèce en solution est composé de bandes assez larges et peu nombreuses. Il est caractérisé par une longueur d'onde notée $\lambda_{\max}$ correspondant à l'absorbance maximale notée $A_{\max}$

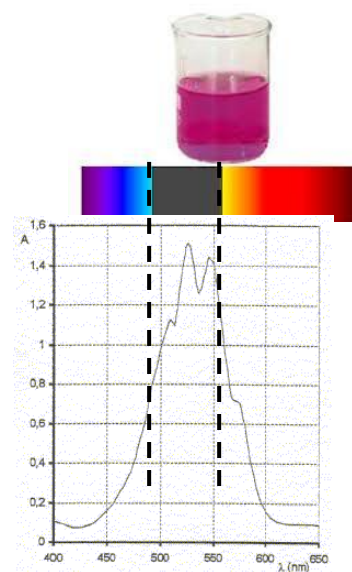
Remarque :

Les solutions qui absorbent dans l'UV sont, quant à elles, incolores.

Exemple :

La solution de permanganate de potassium absorbe la gamme de longueurs d'onde correspondant au vert.

Ci-contre, le spectre de la lumière blanche après traversée d'une solution de permanganate de potassium et le spectre d'absorption de cette solution



3) Détecter les groupes caractéristiques

Chromophore	C = C	- NH ₂	- HC = O	C = O	COOH
Famille	Alcène	Amine	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique
$\lambda_{\max}$ (nm)	170	195	180	200	210

Remarque :

Certains ions solvatés (MnO_4^- (aq), Cu^{2+} (aq)...) sont responsables de bandes d'absorbance.

4) Lien entre couleur perçue et structure chimique

Exemple :

L'éthylène $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ a pour λ_{Max} : $\lambda_{\text{Max}} = 165 \text{ nm}$

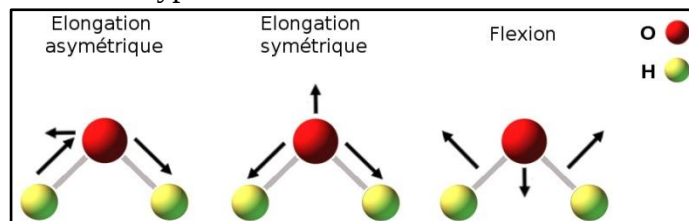
Le buta-1,3-diène $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ a pour λ_{Max} : $\lambda_{\text{Max}} = 217 \text{ nm}$

II – SPECTROSCOPIE INFRAROUGE (IR)

1) Principe

Les molécules subissent des mouvements de vibrations internes de deux types :

- ✓ vibrations d'élongation (lorsque la longueur d'une liaison covalentes se met à osciller autour de sa valeur moyenne)
- ✓ vibrations de déformation (lorsque l'angle défini entre deux liaisons covalentes se met à osciller autour de sa valeur moyenne)



Remarque :

- ✓ En spectroscopie infrarouge (IR), les radiations qui traversent l'échantillon à analyser appartiennent au domaine de l'infrarouge.
- ✓ Les énergies mises en jeu sont plus faibles qu'en spectroscopie U.V. - visible.
- ✓ Comment réaliser un spectre IR ?

2) Spectres infrarouge

La transmittance T (exprimée en %) d'une solution est le rapport de l'intensité de la radiation transmise à l'intensité de la radiation incidente.

Remarque :

Un « creux » de transmittance est ainsi équivalent à un « pic » d'absorbance.

3) Détecter les groupes caractéristiques

Puisque toutes les liaisons chimiques des différentes espèces en jeu sont susceptibles d'absorber les rayonnements IR, le spectre présente un profil complexe.

Mais il possède **deux zones principales** :

- ✓ Une **première zone** correspondant aux nombres d'onde compris entre **4000 cm⁻¹ et 1400 cm⁻¹** environ : elle rassemble des bandes d'absorption caractéristiques de certaines liaisons chimiques.

Liaison	Gamme de nombre d'onde (cm ⁻¹)	Forme de la bande
O – H alcool libre	3650 – 3590	Moyenne et fine
O – H alcool lié	3600 – 3200	Intense / moyenne et large
N – H amine	3600 – 3200	Moyenne
N – H amide	3500 – 3100	Intense
C – H alcène et aromatique	3100 – 3030	Moyenne
C – H alcane	2970 – 2850	Moyenne
C – H aldéhyde	2900 – 2700	Moyenne
O – H acide carboxylique	3200 – 2500	Intense et large
C = O ester	1750 – 1735	Intense
C = O aldéhyde et cétone	1740 – 1700	Intense
C = O acide carboxylique	1725 – 1700	Intense
C = O amide	1700 – 1650	Intense
C = C alcène	1690 – 1620	Moyenne
C = C aromatique	1600 – 1450	Moyenne
N – H amine ou amide	1640 – 1560	Moyenne
C – O – C	1300 – 1050	Intense

Chaque bande est caractérisée par :

- Sa position dans le spectre, c'est-à-dire par la valeur du nombre d'onde du minimum de transmittance (deuxième colonne).
- Sa largeur (large ou fine : 3^{ème} colonne)
- Son intensité (faible, moyenne ou forte : 3^{ème} colonne) correspond à la valeur minimale de la transmittance.

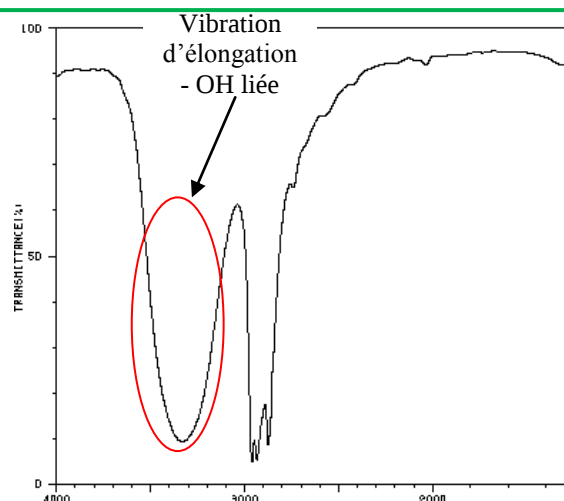
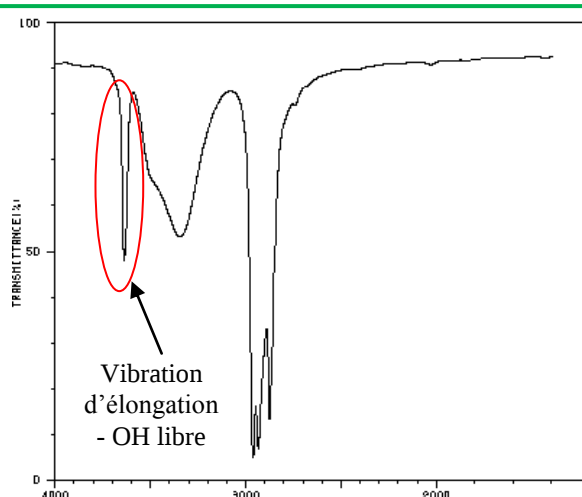
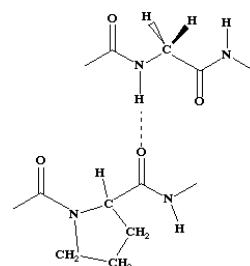
- ✓ Une **deuxième zone** correspondant aux nombres d'onde compris entre **1400 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹** environ : cette partie, plus complexe, est propre à une substance donnée, et porte alors le nom de « **empreinte digitale** » de la molécule. Elle permet d'identifier une molécule en comparant son spectre IR à ceux enregistrés dans une banque de données.

4) Détecter des liaisons hydrogène

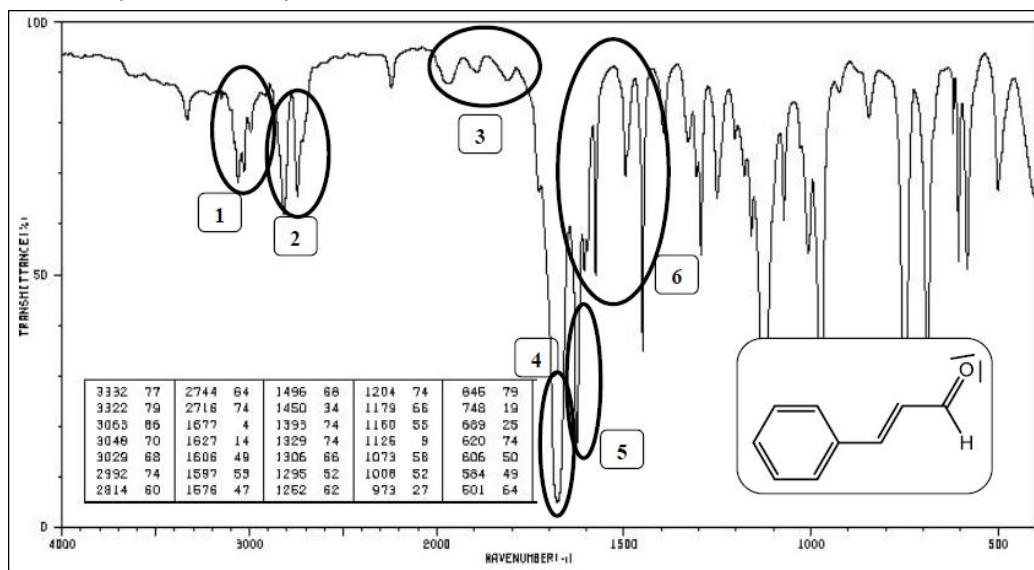
Rappel :

Une liaison hydrogène est une interaction électrostatique intermoléculaire, représentée en pointillés, qui s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome N, O ou F et un doublet non liant d'un autre atome N, O ou F.

- ✓ Une liaison hydrogène est fortement susceptible d'être présente lorsque des molécules possèdent des groupes avec un atome fortement électronégatif comme les groupes hydroxyle – OH ou amine – NH₂.
- ✓ Lorsqu'un groupe hydroxyle – OH ou amine – NH₂ est impliqué dans une liaison hydrogène, on dit que la liaison – OH du groupe hydroxyle (ou – NH₂ du groupe amine) est « **liée** ». Dans le cas contraire, elle est dite « **libre** ».



5) Analyse d'un spectre IR

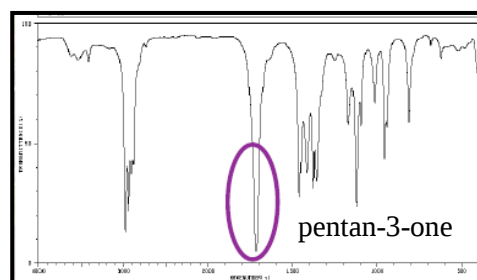
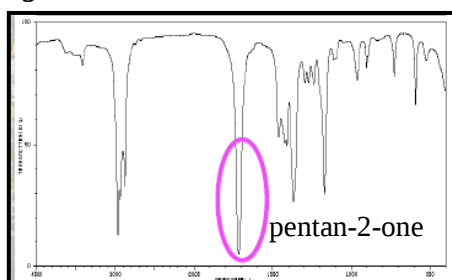


	Nombre d'onde (en cm ⁻¹)	Liaison
1	3000 - 3200	C(tri) - H (aromatique et alcène)
2	2700 - 2800	C - H (aldéhyde)
3	1700 - 2000	Vibration du cycle aromatique
4	1677	C = O (carbonyle)
5	1627	C = C (alcène)
6	1400 - 1600	C = C (aromatique)

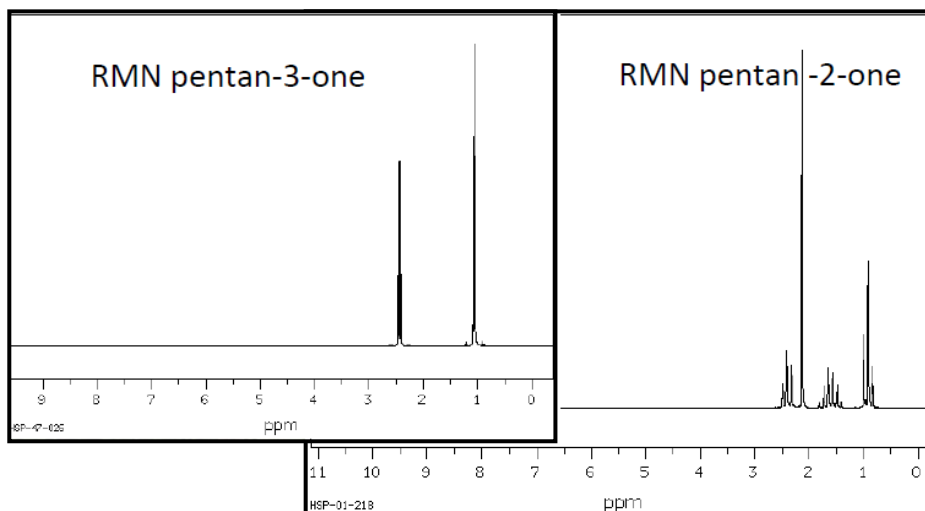
6) limite de la spectroscopie IR

Prenons l'exemple du pentan-2-one et du pentan-3-one. Ces deux molécules isomères contiennent le même groupe caractéristique, il n'est donc pas possible de les différencier grâce à un spectre infrarouge. Il faut donc une autre méthode pour déterminer précisément la structure d'une molécule présente dans un mélange d'où l'utilisation de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire.

Spectres Infrarouges



Spectres RMN



III – SPECTROSCOPIE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE RMN

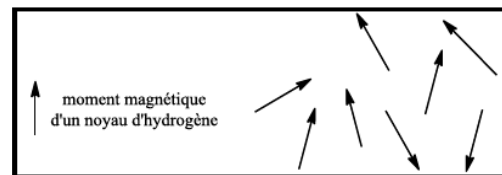
1) Principe de la RMN

a) Propriétés magnétiques du noyau de l'atome d'hydrogène

Un atome d'hydrogène ne comporte qu'une seule particule dans son noyau : le proton.

Le proton se comporte comme un petit aimant : le noyau de l'atome d'hydrogène possède des propriétés magnétiques dues à une grandeur typiquement quantique appelée le spin. (On peut se représenter le noyau comme une toupie en rotation).

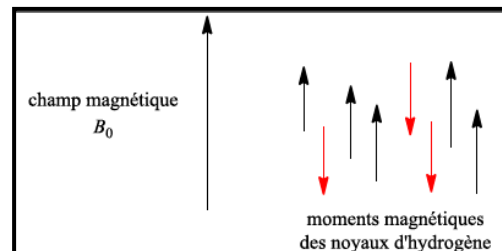
Un aimant possède un moment magnétique que l'on peut symboliser par un vecteur. En l'absence de champ magnétique les moments magnétiques sont orientés de manière aléatoire.



Soumis à un champ magnétique les moments magnétiques des noyaux s'orientent. Deux orientations sont possibles :

- ✓ même sens que le champ magnétique
- ✓ sens opposé au champ magnétique

Chaque orientation possède sa propre énergie

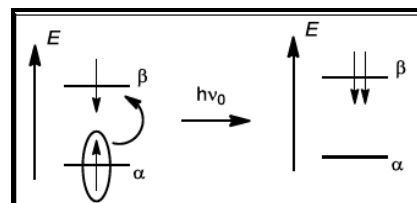


b) Transition de spin

Une onde électromagnétique de fréquence ν permet d'effectuer une transition de spin : retournement de moment magnétique.

L'onde absorbée doit posséder une énergie égale à la différence d'énergie entre les deux niveaux α et β .

Cette fréquence de résonance dépend du champ magnétique appliqué.



c) Blindage ou effet d'écran

- ✓ Le proton d'un atome d'hydrogène possède des électrons dans son environnement proche : ceux de la liaison dans laquelle il est impliqué, mais aussi ceux des atomes voisins.
- ✓ Ces électrons ont pour effet, par leur mouvement, de diminuer l'effet du champ magnétique ressenti par le proton : c'est l'**effet d'écran** ou **blindage**.

2) Principe de la spectroscopie RMN

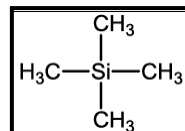
Le but de la spectroscopie RMN est de déterminer les fréquences qui permettent de retourner le moment magnétique de chaque noyau d'hydrogène de la molécule dans un champ magnétique donné, pour ensuite déterminer le type d'atome d'hydrogène présent dans la molécule.

a) Déplacement chimique

Les spectres ne sont pas gradués en fonction de la fréquence de résonance car la fréquence de résonance de chaque proton dépend du champ magnétique appliqué qui dépend de l'appareil utilisé.

Pour avoir des spectres universels, il faut une grandeur qui ne dépend pas du champ magnétique. Cette grandeur est le déplacement chimique.

L'utilisation de cette grandeur physique nécessite l'intervention d'une molécule de référence au blindage très fort, donc au décalage de la fréquence de résonance et au déplacement chimique nuls : le TétraMéthylSilane (TMS) de formule $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$. Le zéro du spectre est donc indiqué par le pic des protons du TMS.



Le déplacement chimique δ_i est défini par :
$$\delta_i = 10^6 \times \frac{\nu_i - \nu_{\text{réf}}}{\nu_0}$$

Où ν_i est la fréquence de résonance du proton considéré dans la molécule (en Hz)

et $\nu_{\text{réf}}$ fréquence de résonance du proton dans la molécule de référence TMS

et ν_0 est la fréquence de résonance du proton isolé (en Hz)

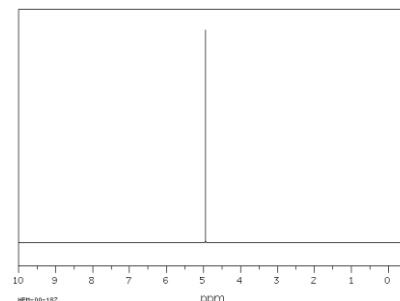
b) Le spectre RMN

Un spectre d'absorption RMN est le nom du graphe donnant l'intensité du signal reçu par le spectrophotomètre RMN (en unité arbitraire) en fonction du déplacement chimique δ_i , l'origine étant à droite du graphe et les valeurs croissantes (positives) orientées vers la gauche.

Le spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, amas de pics fins. Chaque signal correspond à un atome ou un groupe d'atomes d'hydrogène.

L'environnement de l'atome ou du groupe d'atomes d'hydrogène influe sur :

- ✓ la position du signal, repérée en abscisse par le déplacement chimique (§c)
- ✓ sa multiplicité correspondant au nombre de pics composant le signal (§d)
- ✓ son aire (§e)



Spectre RMN du dibromoéthane

c) Lien entre déplacement chimique (abscisse) et structure de la molécule

Lorsqu'un proton est proche d'un atome très électronégatif, les électrons environnants sont plus proches de cet atome que de l'hydrogène : l'effet d'écran est amoindri, le champ magnétique ressenti par le proton plus élevé, la fréquence de résonance du proton plus grande et le déplacement chimique plus important.

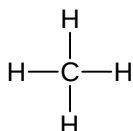
La valeur du déplacement chimique permet donc de déterminer l'environnement proche du proton en résonance.

Environnement proche du proton	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---O---} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ \text{---C---X} \\ \\ \text{H} \end{array}$	R - OH alcool	R - CHO aldéhyde	$\begin{array}{c} \quad \\ \text{---C---C---} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	H - COO - R ester	R - COOH acide carboxylique
Déplacement chimique	0,8 à 2	3 à 4,1	2,5 à 4	1 à 6	9,5 à 9,9	2 à 2,7	8 à 8,5	10 13

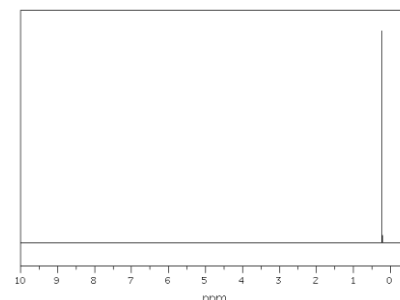
d) Multiplicité des signaux :

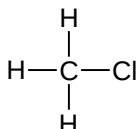
➤ protons équivalents

Exemple 1 : le méthane

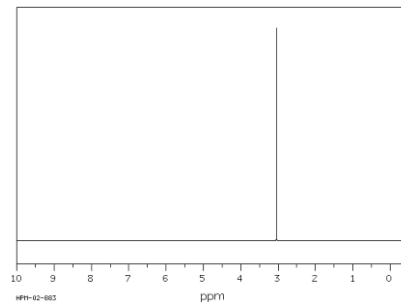
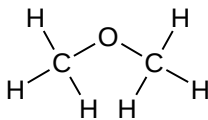


Le spectre ne comporte qu'un seul pic pour les 4 atomes d'hydrogène.

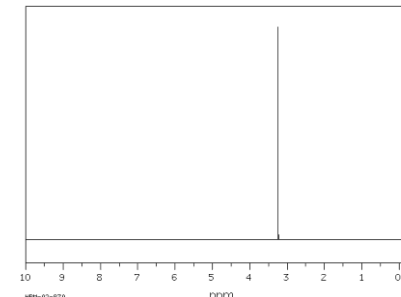
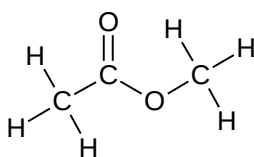


Exemple 2 : le chlorométhane

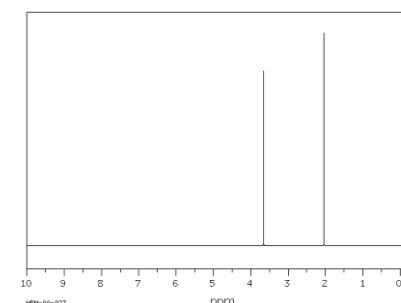
Le spectre ne comporte qu'un seul pic pour les 3 protons. Mais le déplacement chimique de ce pic est plus important que pour le méthane car la présence d'un atome fortement électro-négatif diminue l'effet d'écran.

Exemple 3 : le méthoxyméthane

Le spectre ne comporte qu'un seul pic car la molécule possède 6 protons équivalents. Le déplacement chimique est plus important que pour le chlorométhane, car l'atome d'oxygène est plus électro-négatif que celui du chlore ($\delta_{\text{O}} = 3,5$; $\delta_{\text{Cl}} = 3,2$).

Exemple 4 : l'éthanoate de méthyle

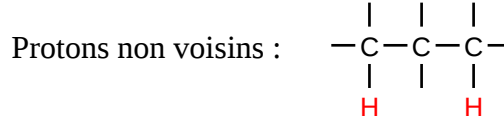
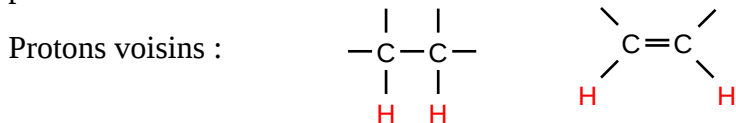
Le spectre comporte deux pics car les 6 protons ne sont pas équivalents. La molécule possède en effet deux groupes différents de protons équivalents : les protons de droite ont dans leur environnement proche un atome très électro-négatif (oxygène) que ne possèdent pas les protons de gauche. Le déplacement chimique du groupe de protons équivalents de droite est plus important que celui de gauche.

➤ Notion de multiplicité des signaux

Le signal de résonance n'est pas toujours un pic fin et unique ; il peut comporter plusieurs pics et est alors appelé multiplet. Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents.

protons voisins

Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons simples ou multiples c'est-à-dire qu'ils ne sont pas reliés au même atome de carbone mais à des atomes de carbone reliés entre eux.

Notion de couplage

A cause de l'influence que les protons voisins ont les uns sur les autres, il existe un couplage entre les atomes d'hydrogène porté par des atomes de carbone voisin

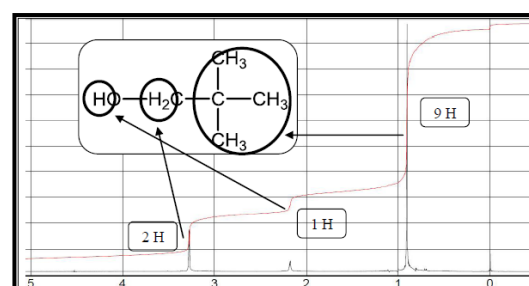
Remarque :

- ✓ Le couplage entre des atomes d'hydrogène équivalents n'est jamais observé
- ✓ Les protons des groupes hydroxyle OH, carboxyle COOH, amine NH₂ ou NH ne peuvent se coupler avec d'autres protons : ils ne donnent que des singlets.

Exemple :Spectre RMN du 2,2-diméthylpropan-1-ol

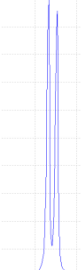
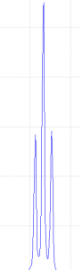
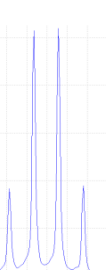
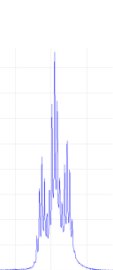
Dans la molécule de 2,2-diméthylpropan-1-ol, aucun atome d'hydrogène n'est couplé car

- ✓ le couplage avec hydrogène de la fonction alcool n'est pas observé
- ✓ il n'y a pas deux carbones successifs portant des atomes d'hydrogène.



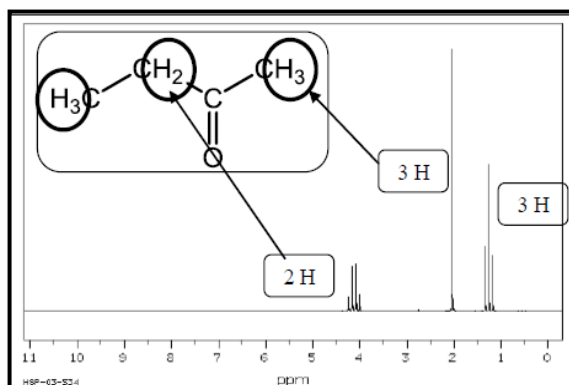
Règle des (n+1)-uplets

Les différents cas de figure :

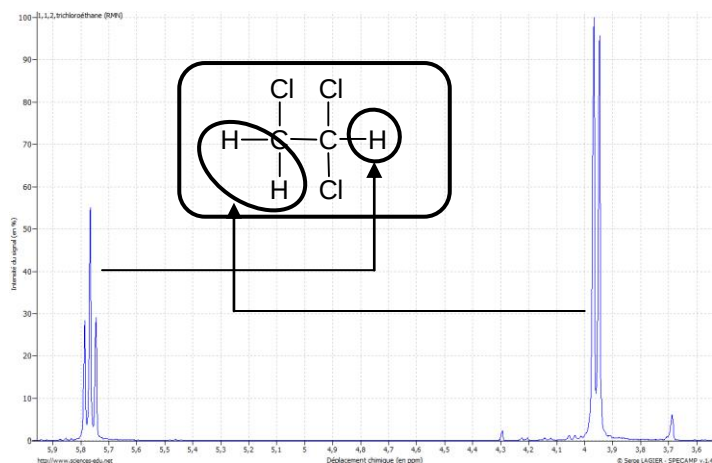
n protons voisins équivalents	0	1	2	3	4	5	+
Signal	Singlet	Doublet	Triplet	Quadruplet	Quintuplet	Sextuplet	Massif
Allure du massif							
Exemples	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	/

Exemple :

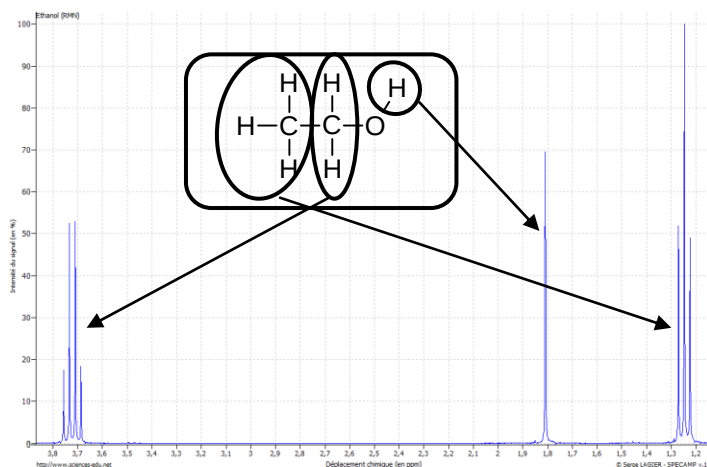
Spectre RMN du butan-2-one



Spectre RMN du 1,1,2-trichloroéthane



Spectre RMN de l'éthanol



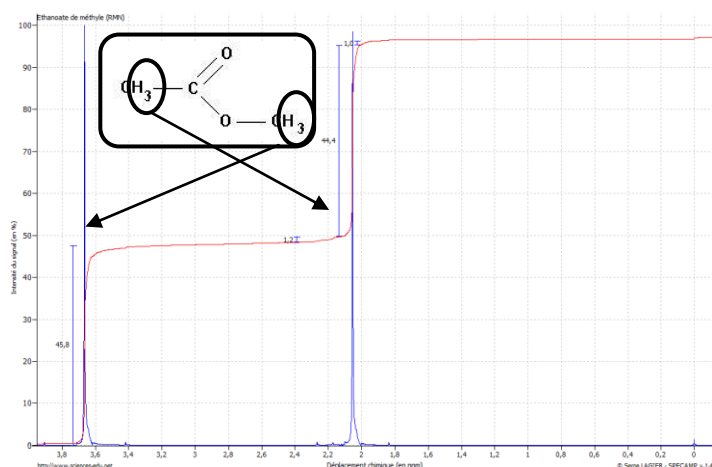
e) Notion de courbe d'intégration

- ✓ Dans un spectre RMN, l'intensité des pics est proportionnelle au nombre de protons équivalents entrant en résonance.
- ✓ Les pics pouvant être des singulets comme des multiplets, le spectromètre peut, afin de faciliter le travail de l'opérateur, déterminer une courbe appelée courbe d'intégration prenant une forme de paliers successifs. L'aire sous chaque palier (associé à un pic donné) est alors proportionnelle au nombre de protons équivalents entrant en résonance.

Exemples :

L'éthanoate de méthyle

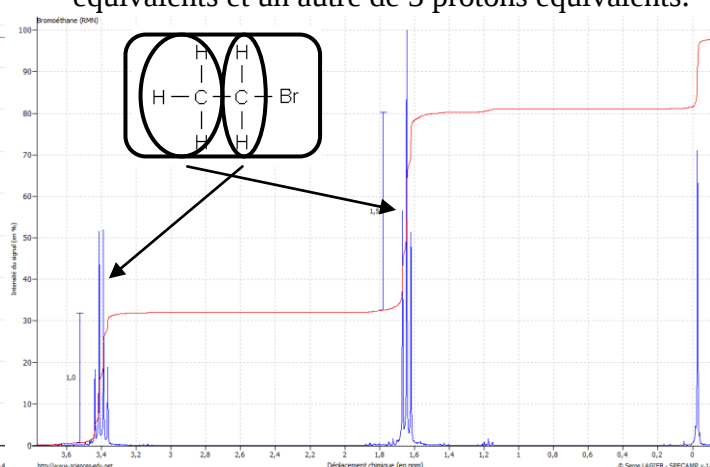
Puisque les deux paliers ont la même hauteur, ils possèdent 2 groupes ayant le même nombre de protons équivalents.



Le bromoéthane

La courbe d'intégration indique un palier de 1,0 et un autre de 1,5 ce qui revient à un palier de 2 et un autre de 3.

La molécule possède un groupe de 2 protons équivalents et un autre de 3 protons équivalents.

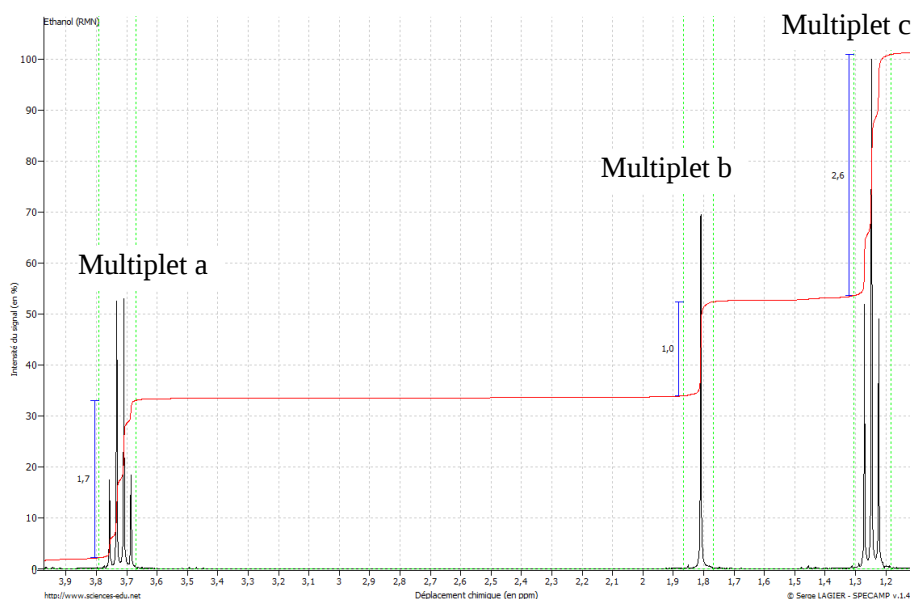


3) Méthode d'identification d'une molécule

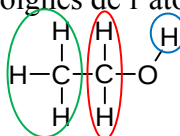
Exemple 1 :

Considérons la molécule de formule brute C_2H_6O ayant le spectre RMN suivant :

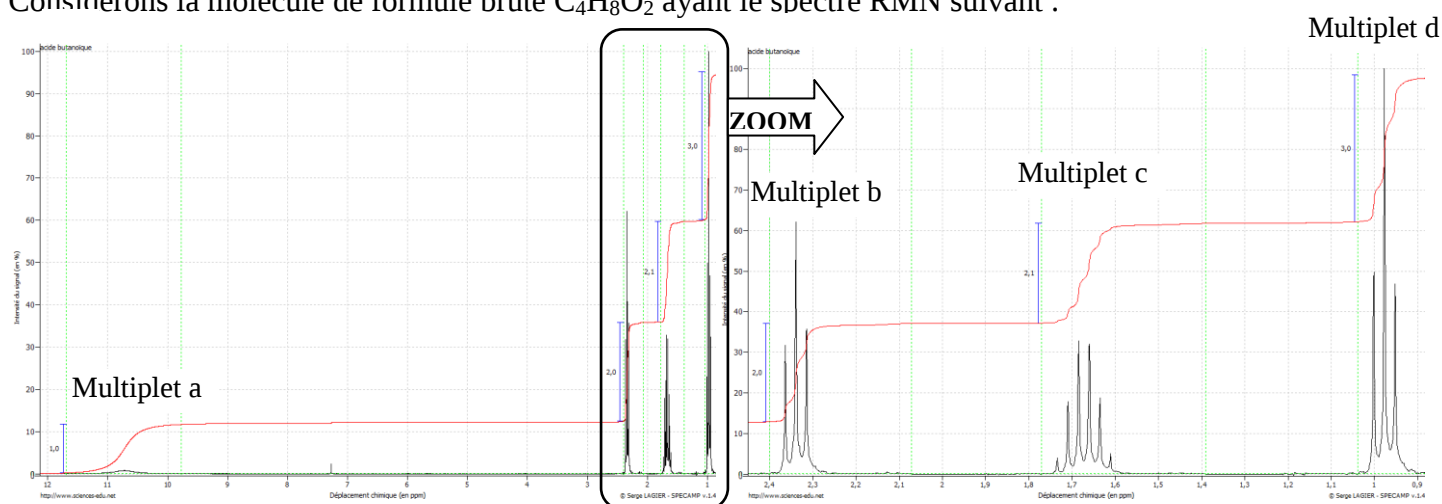
- ① Le spectre comporte 3 signaux : la molécule possède donc 3 groupes de protons équivalents.
- ② La courbe d'intégration indique que ces trois groupes contiennent :
 - 2 protons équivalents pour le multiplet a
 - 1 groupe de protons équivalents pour le multiplet b,
 - 3 protons équivalents pour le multiplet c.
- ③ – le quadruplet indique que les 2 protons équivalents ont 3 protons comme voisins,
- le singulet indique que le groupe de protons équivalents est seul, n'a pas de protons voisins,
- le triplet indique que les 3 protons équivalents ont 2 protons comme voisins,
- ④ – le quadruplet est très déplacé : les deux protons qui résonnent sont seuls et associés à un atome très électronégatif (l'oxygène de la molécule).
- le singulet est légèrement moins déplacé : ce groupe de protons qui résonnent est proche de l'atome d'oxygène,
- le triplet est peu déplacé : ces protons qui résonnent sont éloignés de l'atome d'oxygène,

Conclusion :

La molécule a pour formule développée :

Exemple 2 :

Considérons la molécule de formule brute $C_4H_8O_2$ ayant le spectre RMN suivant :



- ① Le spectre comporte 4 signaux : la molécule possède donc 4 groupes de protons équivalents.
- ② La courbe d'intégration indique que ces quatre groupes contiennent :
 - 1 groupe de protons équivalents pour le multiplet a,
 - 2 protons équivalents pour le multiplet b
 - 2 protons équivalents pour le multiplet c
 - 3 protons équivalents pour le multiplet d.
- ③ – le singulet indique que le groupe de protons équivalents n'a pas de protons voisins,
- le triplet indique que les 2 protons équivalents ont 2 protons comme voisins,

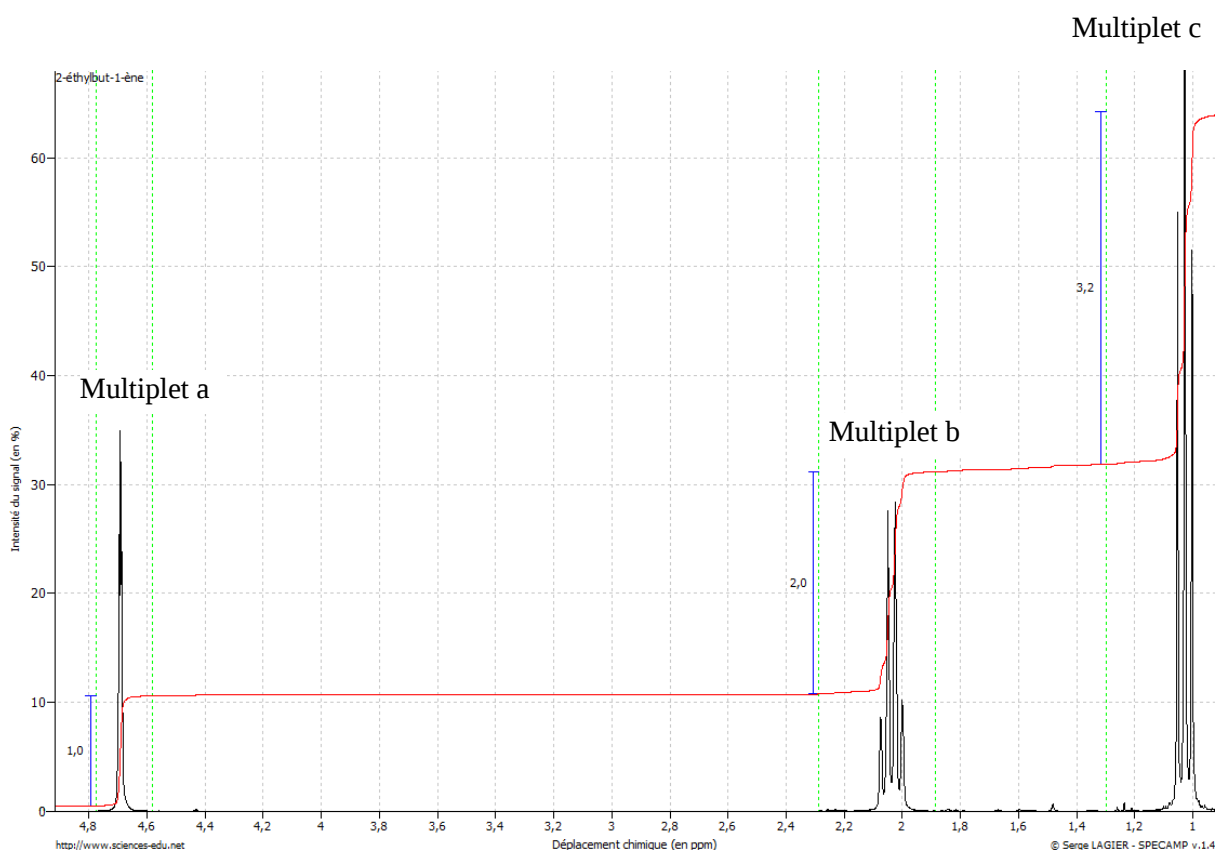
- le sextuplet indique que les **2 protons équivalents** ont **5 protons** comme **voisins** (puisque un atome de carbone ne peut avoir que 4 liaisons covalentes, ces protons proches sont portés par 2 atomes de carbone différents),
- le triplet indique que les **3 protons équivalents** ont **2 protons** comme **voisins**.
- ④ – le singulet a un déplacement chimique supérieur à 10 : le proton est impliqué dans un groupe carboxyle COOH, donc la formule s'écrit temporairement : $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$
- le triplet est assez déplacé : il est proche du groupe carboxyle COOH, donc la formule s'écrit temporairement : $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$
- le sextuplet est peu déplacé : il est dû à des protons assez loins du groupe carboxyle COOH, donc la formule s'écrit : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$
- le triplet est très peu déplacé : il est dû à des protons assez loins du groupe carboxyle COOH, donc la formule s'écrit en effet : $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})=\text{O}$

Exemple 3 :

Considérons la molécule de formule brute C_6H_{12} ayant le spectre RMN suivant :

Remarque :

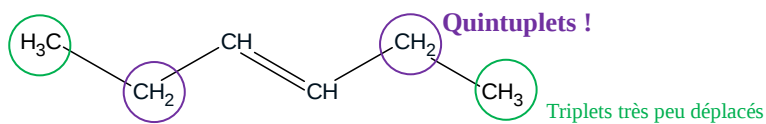
La formule répondant à la formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$, il s'agit d'un alcène.



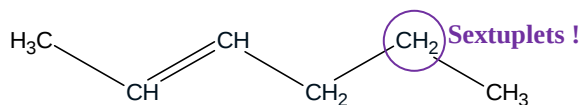
- ① Le spectre comporte 3 signaux : la molécule possède donc 3 groupes de protons équivalents.
- ② La courbe d'intégration indique que ces trois groupes contiennent :
 - **1 protons équivalents** pour le multiplet a,
 - **2 protons équivalents** pour le multiplet b,
 - **3 protons équivalents** pour le multiplet c.
 La molécule possède sûrement 2 groupes CH dus à la double liaison, 2 groupes CH_2 et 2 groupes CH_3 .
- ③ – le singulet indique que les **protons équivalents** n'ont **pas de protons voisins**,
- le quadruplet indique que les **groupes de 2 protons équivalents** ont **3 protons** chacun comme **voisins**,
- le triplet indique que les **groupes de 3 protons équivalents** ont **2 protons** chacun comme **voisins**,
- ④ – le singulet est le signal le plus déplacé : les groupes CH sont proches de la double liaison,
- le quadruplet est moins déplacé : ces protons qui résonnent sont assez proches de la double liaison,
- le triplet est le signal le moins déplacé : ces protons qui résonnent sont les plus éloignés de la double liaison,

Conclusion :

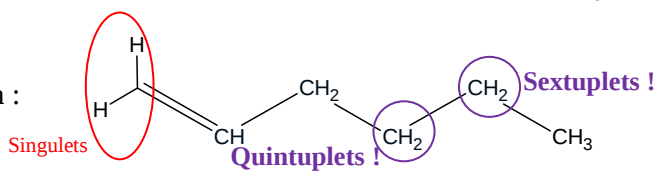
- Première proposition :



- Deuxième proposition :



- Troisième proposition :



- Quatrième proposition :

