

## Chap O-3 Analyse d'une molécule par spectroscopie

\*\*\*\*\* Comment identifier sans ambiguïté une molécule\*\*\*\*\*

### A- Spectroscopie UV-Visible

Principe et tracé

### B- Spectroscopie infrarouge

Principe, tracé

Exemples

### C- Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire : R.M.N du proton

Principe, spin nucléaire, déplacement chimique

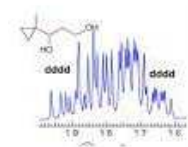
Intégration, couplage

Méthode d'analyse

Exemples

Tables de données

OK! Let's  
analyze those  
multiplets!



L'identification d'une molécule organique en laboratoire est essentiellement basée sur une analyse spectroscopique. On dispose de différentes techniques complémentaires. On donne ici les grandes lignes des spectroscopies d'absorption et de la R.M.N.

On va ici analyser directement quelques spectres.

*Rem : en labo, les spectres sont souvent directement comparés à ceux d'une bibliothèque par des logiciels spécifiques : on peut alors identifier une molécule et même un mélange de molécules.*

A noter : on n'étudiera pas la spectrométrie de masse, hors programme

1

## A- Spectroscopie UV-Visible

### Principe et tracé

*Déjà largement utilisé en TP, on abrège*

Dans un atome ou un édifice atomique plus complexe (molécule, complexe métallique, sel) les **électrons** occupent des niveaux d'énergie discrets : les **orbitales** (O.A ou O.M.). A l'état fondamental, l'énergie est minimale.

Souvent, l'écart d'énergie entre la plus Haute orbitale Occupée (**H.O.**) et la plus Basse orbitale Vide (**B.V.**) correspond à un photon visible ou dans le proche UV. Un électron peut alors absorber un photon lumineux pour aller occuper une orbitale vide.

C'est une **spectroscopie d'absorption, pour les transitions électroniques**

*Domaine de longueur d'onde : 200 à 900 nm*

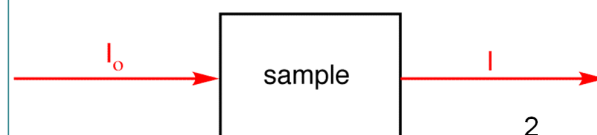
*Le spectre est le tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde. Si l'absorbance est faible, elle suit par ailleurs la loi de Beer-Lambert, ce qui en fait une grandeur très utile en analyse chimique.*

*En chimie organique, certaines fonctions sont repérables sur un spectre UV-visible. C'est le cas des alcènes et des molécules conjuguées.*

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

$I_0$  = intensity of the light entering the sample

$I$  = intensity of the light leaving the sample

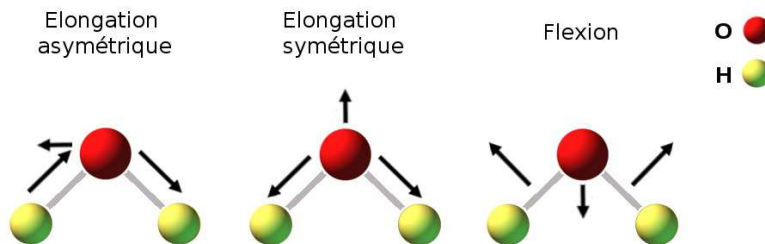


## B- Spectroscopie Infra-Rouge (I.R.)

### 1- Principe

Les liaisons covalentes peuvent être modélisées par des ressorts (*modèle de la liaison élastique*). L'énergie potentielle associée est la somme d'une attraction et d'une répulsion, elle présente toujours un minimum pour une distance d'équilibre, qui est la longueur moyenne de liaison. Les atomes peuvent se mettre en oscillation au voisinage de leur position d'équilibre (*cf le système masse-ressort étudié en mécanique*). Ces oscillations ont des **fréquences propres** qui ne dépendent que de la force de liaison (*modélisée par la raideur du ressort*) et des masses.

*Exemple de la molécule d'eau : 3 modes propres (ou fréquences propres) de vibration*



Si un photon incident a la même fréquence qu'une des fréquences propres de la molécule, la liaison se met à osciller ou à vibrer. C'est un phénomène de résonance.

*Rem : macroscopiquement aussi, si on excite un oscillateur pile avec sa fréquence propre, il se met à osciller et les oscillations peuvent prendre une grande amplitude. Il suffit que l'énergie communiquée à chaque période soit supérieure à l'énergie dissipée par les frottements Ex 3: balançoire, pont...*

### 2- Tracé du spectre

Les molécules absorbent les photons dont l'énergie correspond à une fréquence propre de liaison. Il s'agit donc aussi d'une spectroscopie d'absorption, comme la spectroscopie UV-visible. Toutefois, les longueurs d'ondes et le tracé sont différents. On définit

- le **nombre d'onde**  $\sigma$  comme l'inverse de la longueur d'onde :  $\sigma = 1/\lambda$ .
- la **transmittance**  $T$  par le rapport  $T = I / I_0$ .

Le spectre I.R. est le tracé de la transmittance  $T$  (en %) en fonction du nombre d'onde  $\sigma$ .

**Attention aux unités et à la présentation** : les axes sont orientés vers le bas et vers la gauche (*à l'envers, donc*) et  $\sigma$  est donné en  $\text{cm}^{-1}$

*Domaine de nombre d'onde : 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$*

*(Soit un domaine de longueur d'onde, en sens inverse : 2500 nm à 20 000 nm)*

### 3- Ce qu'on voit

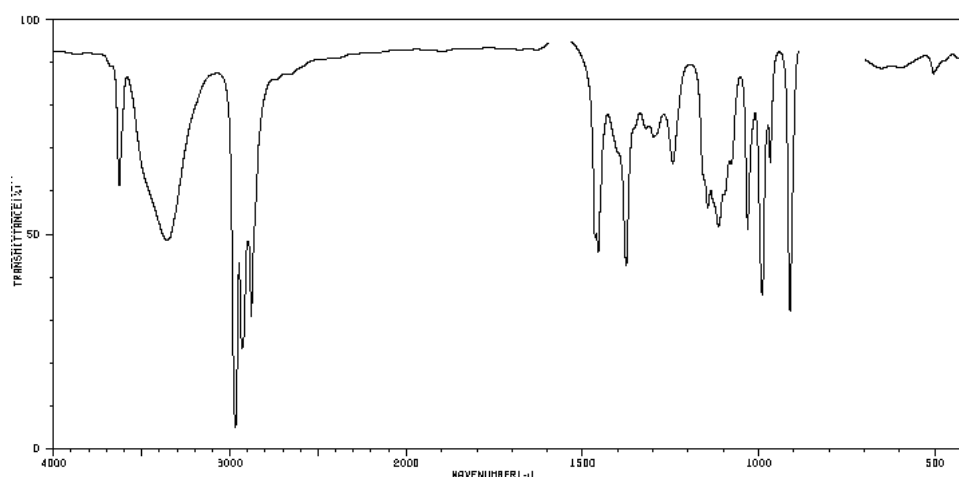
**1300 à 4000  $\text{cm}^{-1}$**  : vibrations d'élongation (*type ressort*) des liaisons **C-C**, **C=C**, **C-O**...

**600 à 1300  $\text{cm}^{-1}$**  : zone complexe appelée « empreinte digitale ». Vibrations angulaires

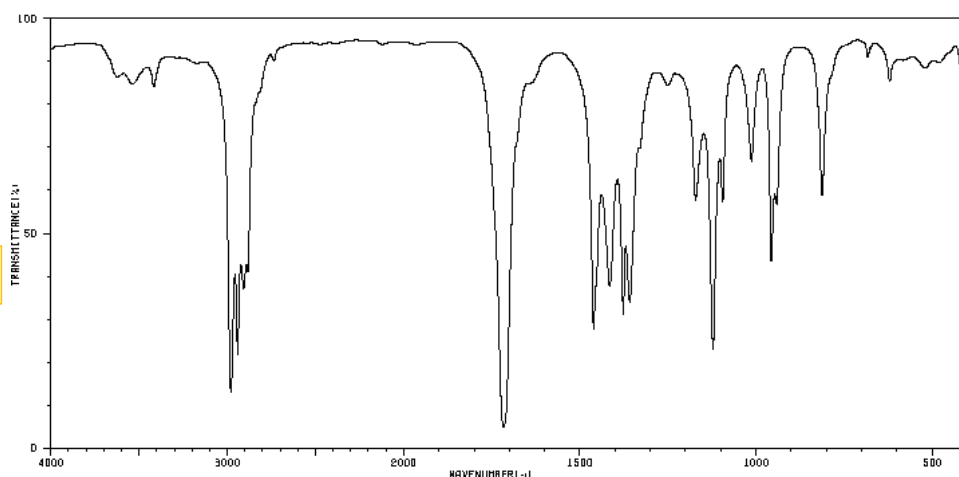
Des tables sont fournies pour l'analyse. Il est conseillé de repérer très vite :

- Une liaison **C=O**, un peu au dessus de **1700  $\text{cm}^{-1}$**
- Une liaison **C=C**, vers **1650  $\text{cm}^{-1}$**
- Une liaison **O-H** bande plus ou moins large voire très large vers **3300  $\text{cm}^{-1}$** . L'allure et la position sont variables selon la présence ou non d'eau et de liaisons  $\text{H}_4$  intermoléculaires.

Spectre du butan-2-ol  
(en solution dans  $\text{CCl}_4$ )



Spectre de la pentan-3-one



## C- Résonance Magnétique Nucléaire (R.M.N.) du proton

### 1- Principe

*Version ultra light ici, surtout culturelle...*

On a déjà vu que les électrons possèdent un spin, responsable des propriétés magnétiques. Il en est de même pour les nucléons, à l'intérieur du noyau. Un noyau d'hydrogène est un simple proton, de spin  $\pm \frac{1}{2}$

Comme dans l'atome, l'énergie du noyau est quantifiée et certains niveaux sont dégénérés (= de même énergie). Ainsi, le proton solitaire à l'état fondamental se trouve sur un niveau qui correspond à deux états dégénérés. En présence d'un champ magnétique, ces deux états « éclatent » en deux niveaux séparés : on dit qu'il y a « levée de dégénérescence »

*Schéma :*

Dans ce cas, le proton pourra alors absorber une énergie si elle correspond exactement à l'écart des deux niveaux. C'est une absorption différente des spectroscopie précédentes car les deux niveaux n'existent qu'en présence de champ magnétique.

Le proton isolé absorbe une fréquence  $\nu_0$  qui dépend directement du champ magnétique appliqué. Les appareils de RMN génèrent des champs magnétiques très intenses.

Dans une molécule, les protons ne sont pas isolés. Chacun possède une fréquence de résonance  $\nu$ , légèrement différente de  $\nu_0$ . Cette fréquence dépend de l'environnement du proton.

On définit le **déplacement chimique  $\delta$**  d'un proton par :

$$\delta = 10^6 \cdot \frac{\nu - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0}$$

$\nu_0$	est la fréquence propre absorbée par un proton isolé, définie par l'appareil
$\nu$	est la fréquence absorbée par le proton considéré
$\nu_{\text{ref}}$	est la fréquence d'absorption d'un <b>produit de référence</b>

$\delta$  est sans dimension et s'exprime en **ppm**. La référence est indiquée sur le spectre, c'est généralement le **TMS** ou tétraméthylsilane **Si(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>** car les 12 protons de cette molécule sont équivalents et ont une fréquence de résonance plus basse que les protons « habituels » dans les molécules organiques.  $\delta$  est alors positif. *Le TMS est de plus inerte chimiquement, il ne risque donc pas de réagir avec la molécule qu'on analyse.*

$\delta$  varie en pratique entre 0 et 12 ppm

On parle de « **blindage** » pour caractériser les protons. Si  $\delta$  est faible (proche de zéro), on dit que le proton est « blindé ». Plus  $\delta$  est élevé, plus le proton est « déblindé »

**Solvant utilisé = solvant deutéré** : attention les molécules analysées sont dissoutes dans un solvant qui ne doit pas contenir de <sup>1</sup>H (*Pourquoi?*). On utilise donc un solvant deutéré, contenant à la place l'isotope <sup>2</sup>H noté **D**. Ex : **CDCl<sub>3</sub>**

7

La valeur de  $\delta$  dépend de l'environnement du proton. Les valeurs sont disponibles dans des tables.

*Ex : - le proton d'une fonction aldéhyde est très déblindé,  $\delta$  proche de 9 ppm.  
-  $\delta = 7$  à  $8$  ppm pour un proton d'un noyau aromatique.*

Le spectre reporte les signaux RMN sous forme de pics, en fonction de  $\delta$ . Attention, là aussi, l'axe est orienté vers la gauche.

## 2- Courbe d'intégration, protons équivalents

Dans une molécules, certains protons sont **équivalents**, s'ils ont le même environnement et donc la même valeur de  $\delta$ . Leurs signaux RMN se superposent donc et le pic correspondant est plus intense.

*Ex : les 3 protons d'un groupe méthyle CH<sub>3</sub> sont équivalents.*

L'aire sous les pics du spectre est proportionnelle au nombre de protons équivalents. Les logiciels de traitement des spectres peuvent calculer une courbe d'intégration (= primitive) dont la hauteur est proportionnelle à l'aire sous les pics. Cela permet de savoir le nombre de protons correspondant à chaque pic.

*Schéma :*

### 3- Couplage spin-spin

Pour un proton donné, à la place d'un joli pic unique d'allure gaussienne (= **singulet**), on observe souvent sur le spectre un massif plus ou moins complexe appelé **multiplet**. Cela est dû à un **couplage entre le proton et les protons voisins qui ne lui sont pas équivalents**. Chaque couplage dédouble le pic initial.

Les couplages visibles en pratique concernent deux protons séparés par deux atomes. On a alors **3 liaisons covalentes entre les deux protons couplés**

Ex

L'écart de déplacement chimique entre les deux pics du doublet correspond à une fréquence appelée constante de couplage.

Rem : pour des alcènes, on peut parfois voir un couplage entre deux protons (non équivalents) portés par le même carbone

Ex :

9

Quand un proton est  $H_a$  couplé à plusieurs ( $=N$ ) protons équivalents  $H_b$ , chaque  $H_b$  dédouble le signal de  $H_a$ , mais avec la même constante de couplage. On n'obtient donc pas  $2N$  pics car certains se superposent exactement.

*Schéma*

**Règle des « N+1 »** : Quand un proton  $H_a$  est couplé à  $N$  protons équivalents  $H_b$ , le signal RMN de  $H_a$  est un multiplet de  $(N+1)$  pics. Les intensités de ces pics sont données par les coefficients du binôme de Newton (ou triangle de Pascal)

Attention : si  $N$  est grand, on peut ne pas voir les pics du bord, perdus dans le « bruit ». Les différents massifs peuvent aussi se télescoper s'ils sont larges.

10

## Tableau : fragmentation du signal, règles des N+1

Motif de fragmentation pour $H_a$	Structure	Motif de fragmentation pour $H_b$
	$\begin{array}{c}   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array} \begin{array}{c} H_b \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array} \begin{array}{c} H_b \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array} \begin{array}{c} H_b \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array} \begin{array}{c} H_b \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array} \begin{array}{c} H_b \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array} \begin{array}{c} H_b \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array} \begin{array}{c} H_b \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array} \begin{array}{c} H_b \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array} \begin{array}{c} H_b \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array}$	
	$\begin{array}{c} H_a \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array} \begin{array}{c} H_b \\   \\ -C- \\   \\ H_a \end{array}$	

Note :  $H_a$  et  $H_b$  sont supposés être exemptés de tout couplage avec d'autres noyaux de leur entourage

A reconnaître : l'enchainement fréquent  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

11

## 4- Méthode d'analyse d'un spectre RMN

- Si la formule brute est donnée, calculer systématiquement le nombre d'insaturation  $i$  de la molécule. Penser que si  $i > 4$  il peut s'agir d'un cycle aromatique, très fréquent dans les grosses molécules étudiées.
- Remplir un tableau du type de celui-ci dessous :

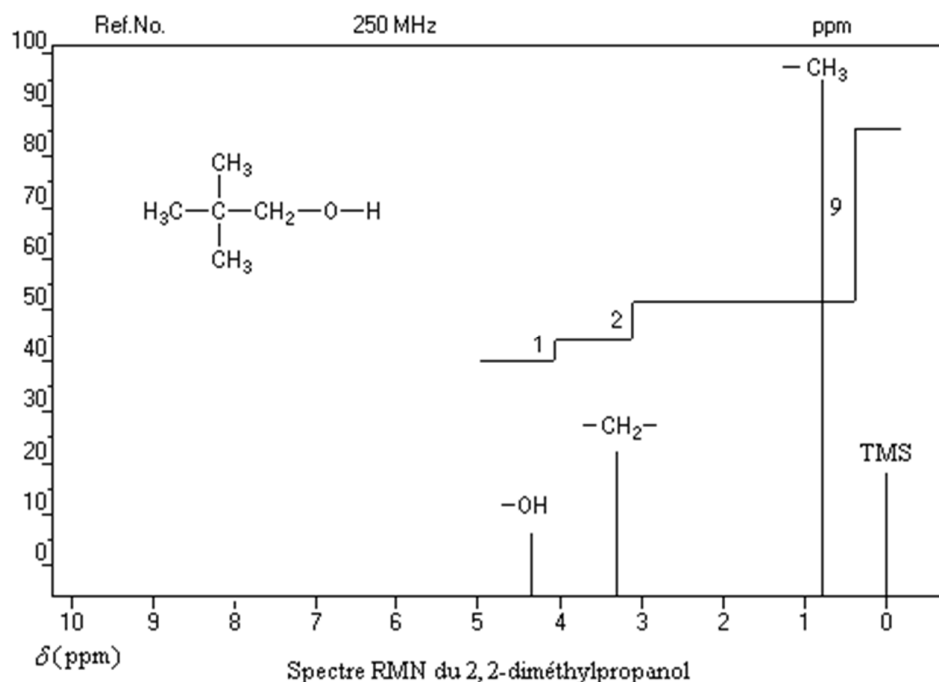
déplacement chimique (ppm)	multiplicité	intégration du signal	attribution

- S'il y a peu de signaux différents pour un grand nombre de H, penser à une molécule symétrique.
- Si on a envisagé précédemment la présence d'un noyau aromatique, rechercher des H benzénique entre 6 et 8 ppm. Rechercher de même des H d'aldéhyde ou d'acide carboxylique qui sortent très à gauche du spectre (autour de 9-10 ppm).
- Faire une première proposition des structures envisageables après analyse des couplages. Repérer le motif  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-$
- Regarder alors les tables de déplacements chimiques pour trancher entre les différentes propositions

12

## 5- Exemples

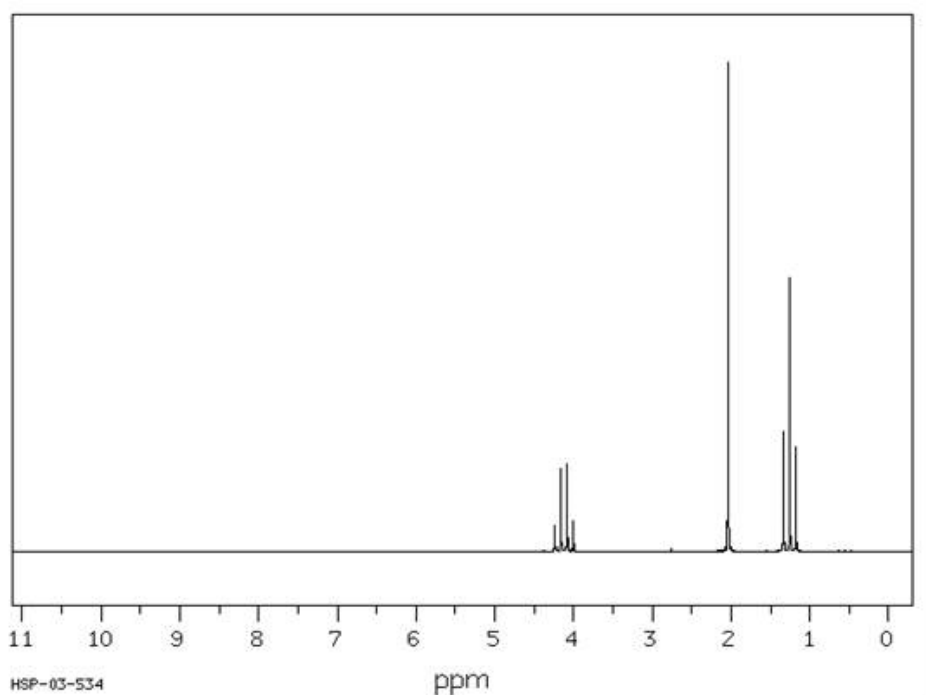
a) Exemple de spectre en version épurée. Les pics sont remplacés par des traits, dont la hauteur est proportionnelle à l'intégration. On peut même supprimer la courbe intégrale et ne fournir que les valeurs des intégrations



Analyse :

13

b) Spectre RMN de l'éthanoate d'éthyle



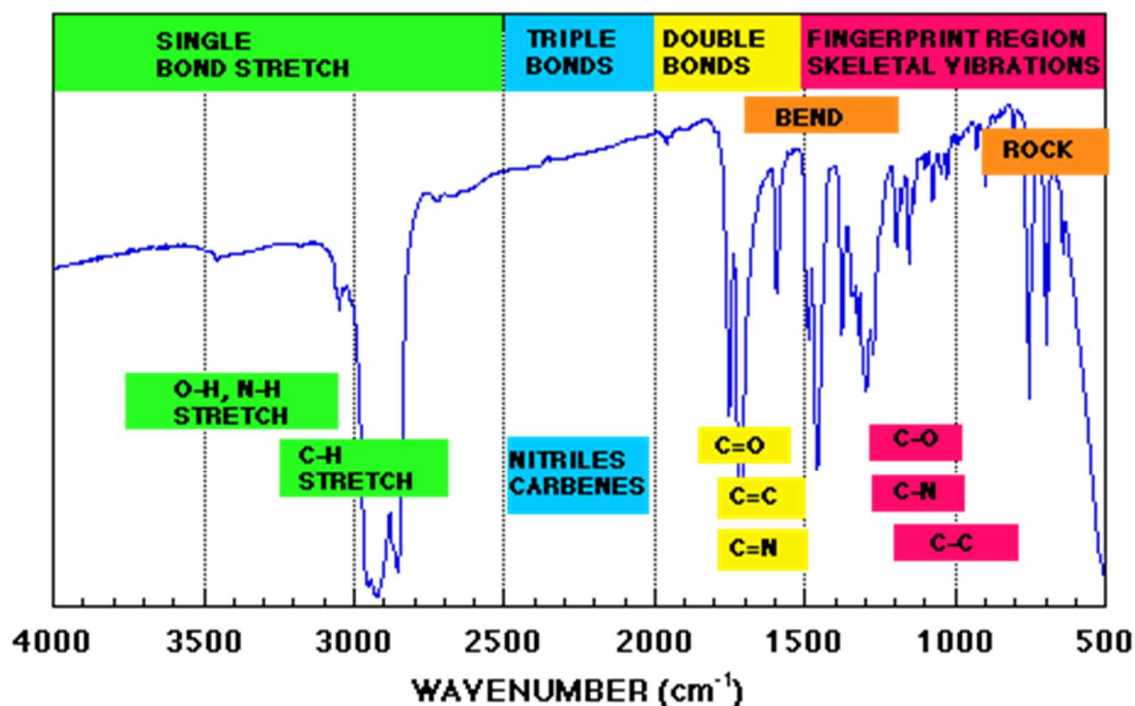
Analyse :

Conclusion : la RMN ne concerne pas que le proton. On peut faire un spectre RMN pour tout noyau possédant un nucléon « célibataire », par exemple l'isotope  $^{13}\text{C}$ . Dans ce cas, comme il est très improbable d'avoir deux  $^{13}\text{C}$  voisins, il n'y a pas de couplage. La RMN est utilisée aussi en imagerie médicale (IRM)

14



# Tables de données pour l'analyse spectroscopique



1) Illustration du type de liaison selon le nombre d'onde, I.R.

15

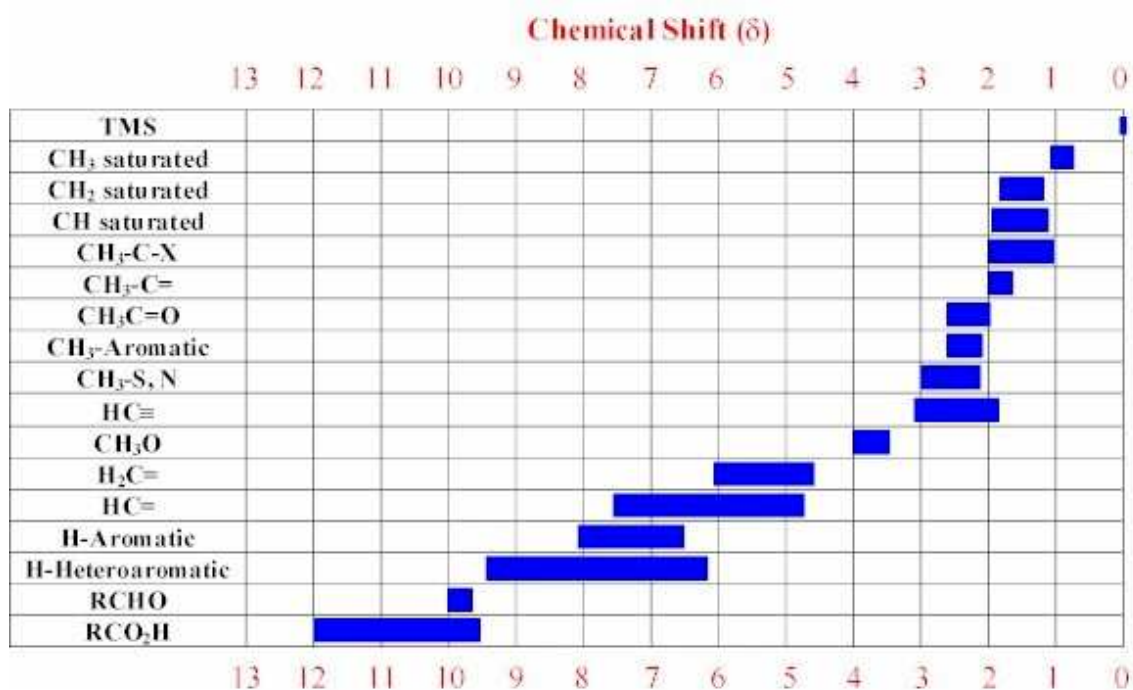
Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Functional Group	Comments
3300	alcohol amine, amide alkyne	$\text{O}-\text{H}$ $\text{N}-\text{H}$ $\equiv\text{C}-\text{H}$ always broad may be broad, sharp, or broad with spikes always sharp, usually strong
3000	alkane	$\begin{array}{c}   \\ -\text{C}-\text{H} \\   \end{array}$ just below 3000 $\text{cm}^{-1}$
	alkene	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ =\text{C} \end{array}$ just above 3000 $\text{cm}^{-1}$
	acid	$\text{O}-\text{H}$ very broad
2200	alkyne nitrile	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ $-\text{C}\equiv\text{N}$ just below 2200 $\text{cm}^{-1}$ just above 2200 $\text{cm}^{-1}$
1710 (very strong)	carbonyl	$\text{>C=O}$ ketones, aldehydes, acids esters higher, about 1735 $\text{cm}^{-1}$ conjugation lowers frequency amides lower, about 1650 $\text{cm}^{-1}$
1660	alkene	$\text{>C=C<}$ conjugation lowers frequency aromatic $\text{C}=\text{C}$ about 1600 $\text{cm}^{-1}$
	imine	$\text{>C=N<}$ stronger than $\text{C}=\text{C}$
	amide	$\text{>C=O}$ stronger than $\text{C}=\text{C}$ (see above)

Ethers, esters, and alcohols also show  $\text{C}-\text{O}$  stretching between 1000 and 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

2) Table I.R.

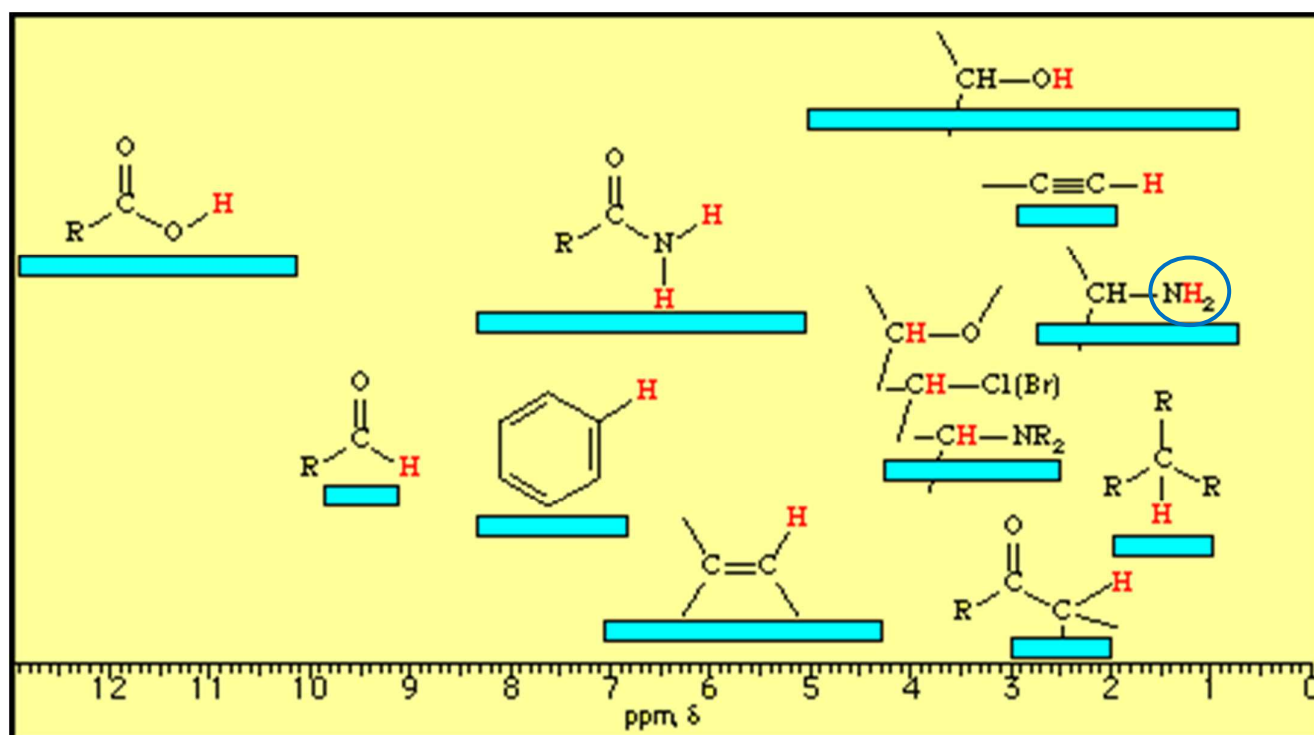
16





3) Table de déplacement chimique, RMN

17



4) Autre version de table de déplacement chimique, RMN

18