

# ANALYSE SPECTRALE

## DES MOLECULES ORGANIQUES

Les espèces chimiques organiques peuvent être identifiées grâce à des tests caractéristiques (ex : les alcènes décolorent l'eau de brome, les aldéhydes réagissent avec la liqueur de Fehling avec formation d'un précipité rouge). Avec les progrès des techniques, les tests qualitatifs sont de moins en moins utilisés car ils nécessitent d'autres espèces chimiques et dégradent l'espèce à analyser. La **spectroscopie**, qui est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière, permet d'obtenir beaucoup plus d'informations qu'un simple test, avec des quantités de produits dix fois moindre. Quelle que soit la méthode, de l'énergie est apportée à la molécule par une onde électromagnétique. Selon la quantité d'énergie absorbée par la molécule, des vibrations de liaisons (IR), des excitations électroniques (UV), ou des modifications internes du noyau (RMN) sont provoquées et analysées.

### 1/ SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE : **Activité 4.1**

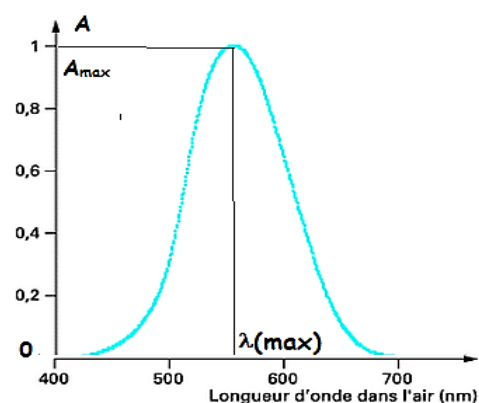
Lorsque la lumière traverse une solution, elle est en partie absorbée et en partie transmise par diffusion et réflexion. L'absorbance  $A$ , grandeur liée à la proportion de lumière absorbée ( $A = -\log(I/I_0)$ ) est représentée en fonction de la longueur d'onde dans les spectres d'absorption UV-visible (200-800nm) :

Une espèce chimique est caractérisée en spectroscopie UV-visible par la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$  du maximum d'absorption .

L'absorbance  $A(\lambda)$  d'une espèce en solution suit la loi de Beer Lambert :

$$A(\lambda) = k(\lambda) \cdot C$$

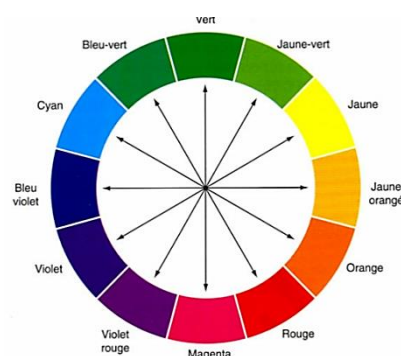
$k(\lambda)$  : coefficient de proportionnalité (dépend de  $\lambda$ , du solvant, de  $T$  et de l'épaisseur de la cuve)  
 $C$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) : concentration de la solution  
 $A$  est sans unité



Couleur et absorbance d'une solution colorée :

Une substance incolore (ex : l'eau) n'absorbe aucune radiation visible : son absorbance est nulle quelque soit  $\lambda$ . La couleur d'une espèce est la « somme » des couleurs complémentaires des radiations qu'elle absorbe (voir cercle chromatique ci-dessous).

Rappel : Plus une molécule organique comporte de doubles liaisons conjuguées, plus les radiations absorbées ont une grande longueur d'onde. La présence de certains atomes ou groupes d'atomes (appelés chromophores) est susceptible de modifier le domaine de radiations absorbées par une espèce organique donc d'influencer sa couleur.



## 2/ SPECTROSCOPIE IR (infrarouge)

### Activité 4.2

#### a – Principe :

Une molécule qui reçoit des radiations dans l'infrarouge peut absorber certaines d'entre elles si leurs fréquences correspondent aux fréquences de vibration des liaisons la constituant (voir fig. 6 p 94).

(le domaine de longueur d'onde utilisé pour la spectroscopie infrarouge est compris entre 2500 nm et 25000 nm)

La spectroscopie IR permet de déterminer les groupes caractéristiques d'une molécule.

#### b – Le spectre IR d'une molécule :

- ⇒ Le **nombre d'onde**  $\sigma$  d'une onde EM est égal à l'inverse de sa longueur d'onde  $\lambda$  :  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$  avec  $\left\{ \begin{array}{l} \lambda \text{ en m} \\ \sigma \text{ en m}^{-1} \end{array} \right.$
- ⇒ La **transmittance** T est égale au rapport de l'intensité transmise I à travers la substance à analyser sur l'intensité  $I_0$  transmise par le solvant ( $T = \frac{I}{I_0}$ ). Sans unité, sa valeur est comprise entre 0 et 1 (ou 0 et 100%) :

Le spectre IR d'une espèce chimique représente la transmittance T en ordonnée en fonction du nombre d'onde  $\sigma$  en abscisse. Généralement le nombre d'onde est exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ .

Une transmittance de 100 % indique que le rayonnement IR n'est pas absorbé. Lorsqu'un rayonnement IR ou une bande de rayonnement IR est absorbé alors on observe un pic ou une bande d'absorption orientée vers le bas.

#### c – Bandes d'absorption caractéristiques :

On distingue deux zones principales sur un spectre IR :

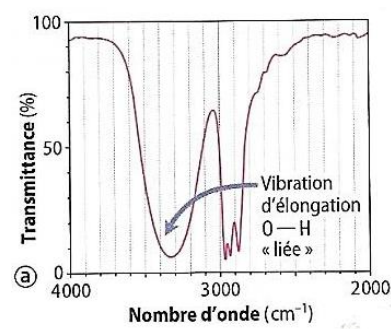
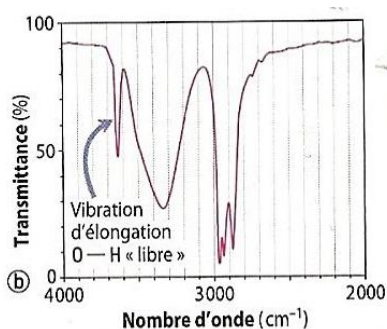
- ⇒  $\sigma > 1400\text{cm}^{-1}$  : cette partie du spectre rassemble des bandes caractéristiques des liaisons O—H ; N—H ; C—H ; C=O et C=C
- ⇒  $\sigma < 1400\text{cm}^{-1}$  : cette partie du spectre est souvent appelée « **empreinte digitale** ». Elle permet, dans certains cas, de différencier deux molécules ayant les mêmes groupes caractéristiques.

Les principales bandes d'absorption correspondant à des liaisons remarquables ont été répertoriées dans des tables dans lesquelles figurent : l'intervalle de nombre d'onde de la bande en fonction de son environnement au sein de la molécule, l'intensité et la forme de la bande.

Extrait de l'activité 4.1 (doc.2) :

Type de liaison	Nombre d'onde en $\text{cm}^{-1}$	Largeur de la bande	Intensité de l'absorption	Remarques
O—H d'un groupe hydroxyle en phase gazeuse	3 590 – 3 650	fine	moyenne	
C—H	2 900 – 3 100	variable (bandes multiples)	moyenne à forte	jusqu'à $2\,700\text{cm}^{-1}$ pour le C(=O)—H d'un aldéhyde
O—H du groupe carboxyle	2 500 – 3 200	large	moyenne à forte	se superpose aux C—H
C=O d'un ester	1 735 – 1 750	fine	forte	
N—H	1 560 – 1 640	fine	forte	

**Remarque :** Les liaisons OH et NH étant polarisées, il en résulte des liaisons hydrogène intermoléculaires ou intramoléculaires en solution mais pas en phase gazeuse ou dans des solutions très diluées.



L'allure d'un spectre est modifiée par la présence de liaisons hydrogène : diminution de la valeur du nombre d'onde  $\sigma$  du maximum d'absorption de la liaison O—H ou N—H et élargissement de la bande d'absorption.

La spectroscopie IR nécessite d'être complétée par la spectroscopie RMN : le spectre IR donne des renseignements sur les groupes caractéristiques (famille) et le spectre RMN sur la chaîne carbonée.

### 3/ SPECTROSCOPIE PAR RMN DU PROTON :

### Activité 4.3

RMN signifie « Résonance Magnétique Nucléaire » et concerne les noyaux des atomes ayant la propriété magnétique de se comporter comme des mini-boussoles (ex :  $^1_1\text{H}$ ,  $^{19}_9\text{F}$ ,  $^{31}_{15}\text{P}$ ,  $^{13}_6\text{C}$ ). Cette année, seule la **RMN du proton  $^1_1\text{H}$**  sera étudiée.

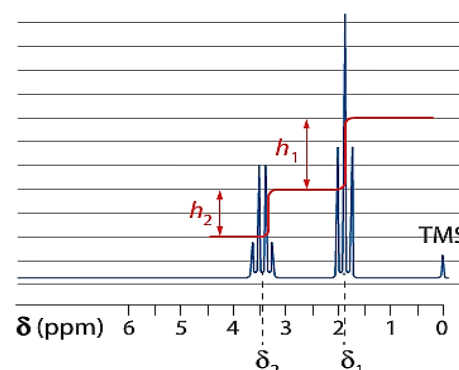
**La RMN permet de déterminer la structure complète d'une molécule simple à partir de sa formule brute.**

#### Constitution d'un spectre RMN :

⇒ En abscisse on lit le **déplacement chimique**, noté  $\delta$ , qui s'exprime en **ppm** (partie par million).

Le déplacement chimique des protons H dépend directement de leur environnement, notamment de la présence d'atomes ou groupes d'atomes électro-négatifs et de la présence proche de doubles liaisons.

**Les protons équivalents (ayant le même environnement chimique)** conduisent à une même valeur du déplacement chimique et sont donc représentés par un même signal sur le spectre.



⇒ **Constante d'intégration** : le spectre est composé de signaux dont l'aire est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène qu'ils représentent. Pour déterminer le nombre de H équivalents d'un signal, on exploite les paliers de la courbe d'intégration : 
$$\frac{\text{hauteur } h \text{ du palier}}{\sum \text{hauteurs des paliers}} = \frac{\text{Nombre de H concernés}}{\text{Nombre total de H}}$$

⇒ **Multiplicité des signaux** : un atome d'hydrogène (ou un ensemble d'atomes d'hydrogène équivalents) ayant des atomes d'hydrogène voisins (portés par des atomes de carbone adjacents) interfère avec eux, ce qui scinde son signal en plusieurs pics. Règle de multiplicité :

Un atome d'hydrogène (ou un ensemble d'atomes d'hydrogène équivalents) ayant **n** atomes d'hydrogène voisins aura un signal scindé en **(n + 1)** pics et appelé « **(n+1)-uplet** ». Ex : singulet, doublet, triplet, quadruplet . . .

**La multiplicité d'un signal informe sur le nombre d'atomes d'hydrogène portés par les carbone adjacents.**

Attention : les interférences ne peuvent pas avoir lieu avec les hydrogène des groupes hydroxyle (OH), carboxyle (COOH) ou amino (NH<sub>2</sub>).

#### Méthode d'exploitation d'un spectre RMN :

Voir ppt « comment lire un spectre RMN »

- 1 - Repérer les H équivalents dans la molécule
- 2 - Exploiter la courbe d'intégration pour déterminer le nombre de H correspondant à chaque signal du spectre  
Établir une première correspondance entre le spectre et la molécule
- 3 - Exploiter la multiplicité des signaux pour confirmer ou corriger l'attribution des signaux
- 4 - Utiliser les valeurs des  $\delta$  (données fournies) pour valider l'interprétation du spectre