



Chapitre 2 : Comment à partir de l'étude d'ondes peut-on identifier des molécules?

Comment les chimistes utilisent les ondes pour caractériser des atomes, des molécules ?

Le chimiste procède par étape.

- Tout d'abord il isole chaque corps pur du mélange naturel ou synthétique. Il utilise pour cela des techniques telles que la distillation fractionnée, la chromatographie sur colonne.
- Il détermine ensuite la formule brute et la masse molaire du composé. C'est l'étape d'analyse élémentaire.
- Il procède pour finir à l'analyse fonctionnelle organique (analyse structurale) du composé. Cette étape consiste à déterminer la formule développée du composé organique (nature du squelette carboné, fonction(s) chimique(s) présente(s) et leur position sur la chaîne carbonée).

Pour cela on dispose de méthodes chimiques et de méthodes physiques.

Les méthodes chimiques consistent à effectuer une analyse fonctionnelle. Elles utilisent pour cela les propriétés caractéristiques des groupements fonctionnels donnant lieu à des réactions tests (exemple : on met en évidence une fonction carbonyle (aldéhyde ou cétone) par action sur 2,4-DNPH qui conduit à un précipité jaune orangé).

Les méthodes physiques sont des méthodes rapides qui nécessitent peu de matière. En contrepartie elles utilisent un matériel sophistiqué et généralement coûteux. Ce sont essentiellement des méthodes spectroscopiques.

On distingue :

- La Spectroscopie moléculaire : infrarouge-Visible-Ultraviolet permettant de déterminer les groupements fonctionnels.
- La Spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire) qui permet de localiser les hydrogènes (grâce à leur moment magnétique de spin nucléaire), c'est-à-dire la structure du squelette carboné.

Un rayonnement électromagnétique est caractérisé par sa fréquence ν en hertz (Hz). Dans un milieu donné, on le caractérise aussi par sa longueur d'onde λ en m.

L'énergie du photon transporté par le rayonnement est donnée par la relation $E = h\nu = h.c/\lambda$

(h constante de Planck $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$)

Au contraire de la chaleur, les rayonnements électromagnétiques apportent une énergie quantifiée. Ainsi, lorsque l'énergie du photon est égale à l'écart énergétique entre deux niveaux E et E' de la molécule ($E' - E = h\nu$), l'onde électromagnétique peut être absorbée par celle-ci. Cela a pour conséquence de provoquer le déplacement des atomes ou des électrons moléculaires vers un niveau d'énergie supérieur, on parle d'excitation de la molécule.

Selon les niveaux énergétiques en jeu dans le processus d'excitation, la longueur d'onde de l'onde absorbée se situe dans différentes parties du spectre des radiations électromagnétiques.

E	=	E_e	+	E_t	+	E_v	+	E_r
		« niveaux d'énergie électronique »		Energie cinétique de translation (non quantifiée, régie par la température)		Oscillation des noyaux autour de leurs positions d'équilibre		Rotation autour d'un axe passant par le centre de masse
Variation entre deux niveaux consécutifs pour les énergies quantifiées :								
		ΔE_e				ΔE_v		ΔE_r
Ordre de grandeur (eV)		5eV				0,1 à 0,5 eV		$5 \cdot 10^{-3}$ eV
Ordre de grandeur (kJ.mol^{-1})		500kJ.mol^{-1}				10 à 50kJ.mol^{-1}		$0,5 \text{kJ.mol}^{-1}$
Ordre de grandeur λ (m)		250nm				2,5 à $12,4 \mu\text{m}$		12,4mm
Ordre de grandeur σ (cm^{-1})		$40 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$				600 à 4000cm^{-1}		80cm^{-1}
Domaine spectral		UV visible				IR		IR lointain et micro ondes

I. La spectroscopie d'absorption : les spectres UV-visible.

- Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée.
- Exploiter des spectres UV-visible.

1) Principe et utilisation.

La spectroscopie UV-visible fait intervenir une radiation électromagnétique d'énergie notablement élevée. Le domaine utile de longueur d'onde dans les appareils est : UV : $200 \leq \lambda \leq 400\text{nm}$ Visible : $400 \leq \lambda \leq 800\text{nm}$ Ce type de spectroscopie est très utile pour étudier les structures électroniques des molécules insaturées et pour mesurer l'étendue de leur conjugaison. Elle est utilisée pour des **analyses quantitatives** dans la détermination d'une concentration (dosage spectrophotométrique utilisant la loi de Beer-Lambert) ou de la cinétique d'une transformation chimique.

- Le spectrophotomètre UV-Visible permet de mesurer l'absorbance d'une solution homogène à une longueur d'onde donnée.
Rappel : Selon la loi de Beer, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des substances en solution, à condition de se placer à la longueur d'onde à laquelle la substance absorbe les rayons lumineux.

$$A = \epsilon l c$$

C est la concentration de la solution en mol/L

L est l'épaisseur de solution traversée par le faisceau lumineux en mètre (souvent en cm)

Epsilon dépend de la nature de l'espèce dissoute et de la longueur d'onde de la radiation utilisée.

On l'appelle coefficient d'absorption molaire ou coefficient d'extinction exprimé en L/mol/m.

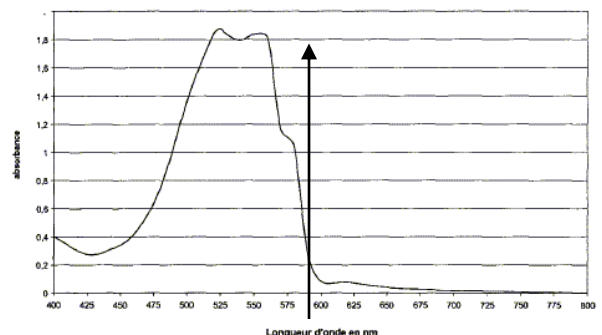


- Le spectrophotomètre UV-Visible permet de mesurer l'absorbance sur une région spectrale donnée. On obtient dans ce cas un spectre UV-visible.

2) Etude d'un spectre UV-visible.

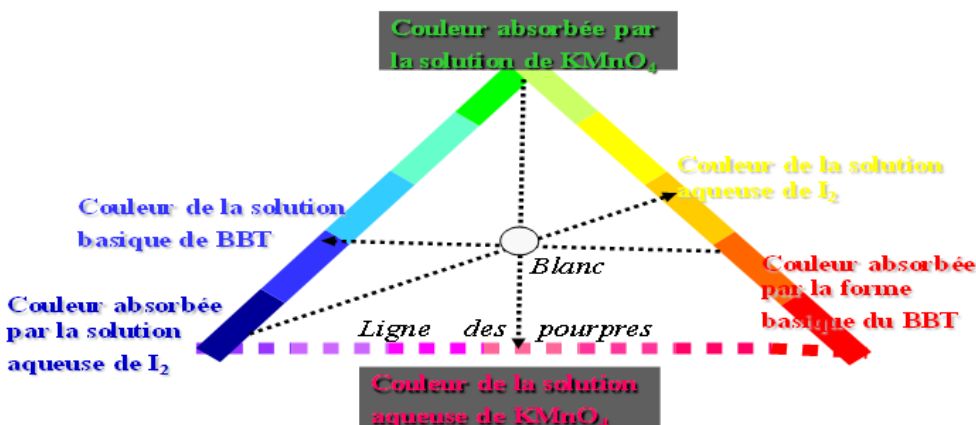
Le graphique montre un maximum d'absorption pour une valeur de longueur d'onde appelée **longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{max}** .

Courbe d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium à la concentration de $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$



Lorsqu'une solution n'absorbe que dans un domaine de longueur d'onde du visible (λ_{max}), sa couleur est la couleur complémentaire de la radiation absorbée (couleur opposée dans le triangle des couleurs).

Si l'absorbance se fait pour plusieurs longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires à celles absorbées.



Exemple : pour la solution de permanganate de potassium, $\lambda_{\text{max}}=525 \text{ nm}$ soit une absorbance maximale pour la lumière verte (couleur complémentaire du violet).

Décrire un spectre c'est indiquer la (ou les) longueur d'onde du maximum d'absorbance et donner le coefficient d'absorption molaire.

II. Spectres IR

- Exploiter un spectre IR pour déterminer des groupes caractéristiques à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- Associer un groupe caractéristique à une fonction dans le cas des alcools, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et des alcènes.

La spectroscopie infrarouge apporte une aide précieuse au chimiste car elle permet de confirmer la présence ou l'absence de groupements fonctionnels.

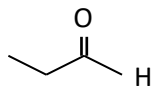
1. Les groupes caractéristiques en chimie.

- groupe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{H} \end{array}$ se situant en bout de chaîne : **aldéhyde**
- groupe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \\ \text{O} \end{array}$ contenu dans la chaîne carbonée : **cétone**
- groupe -OH fixé sur un atome de carbone tétraédrique : **alcool**
- groupe $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ se situant en bout de chaîne : **acide carboxylique**
- groupe : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{O}- \end{array}$ contenu dans la chaîne : **ester**



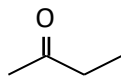
Exemples

un aldéhyde



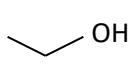
propanal

une cétone



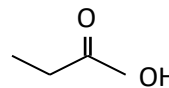
butan-2-one

un alcool



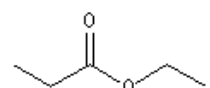
éthanol

un acide carboxylique



acide propanoïque

un ester

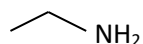


propanoate d'éthyle

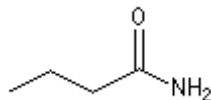
- groupe : -N- lié à un atome de carbone : **amine**

- groupe : $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \backslash \\ \text{N} \end{array}$ groupe carbonyle lié à un azote : **amide**

Exemples



1-aminoéthane



butanamide

2. Principe du spectre IR.

Dans la région IR du spectre électromagnétique, les molécules absorbent la lumière et subissent une excitation vibrationnelle.

Chaque groupe fonctionnel subit une excitation qui lui est caractéristique à une fréquence précise. On définit le nombre d'onde σ comme l'inverse de la longueur d'onde associée à l'onde de fréquence f qui excite le groupement étudié.

En général, en spectroscopie I.R. on représente la transmittance, c'est à dire l'intensité transmise, comptée de 0 à 100%, par rapport à l'intensité du faisceau incident, en fonction du nombre d'onde.

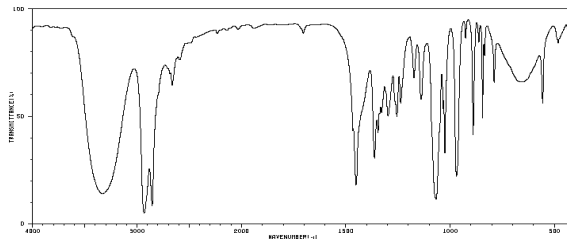
Ainsi, sur un spectre I.R. on trouve en abscisse le nombre d'onde (en cm^{-1}) et en ordonnée la transmittance T exprimée en pourcentage.



En spectroscopie, le nombre d'onde σ (exprimé sigma) est le nombre d'oscillations de l'onde par unité de longueur, il est ainsi défini comme : $\sigma = 1 / \lambda$
où λ est la longueur d'onde dans le vide mesurée en cm. L'unité du nombre d'onde est donc le cm^{-1} .

Une transmittance de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption, donc en I.R. les bandes d'absorption pointent vers le bas.

Exemple : Spectre IR du cyclohexanol

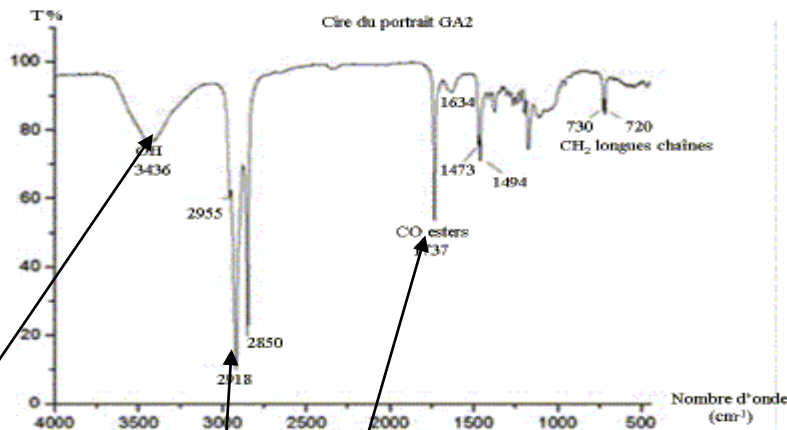
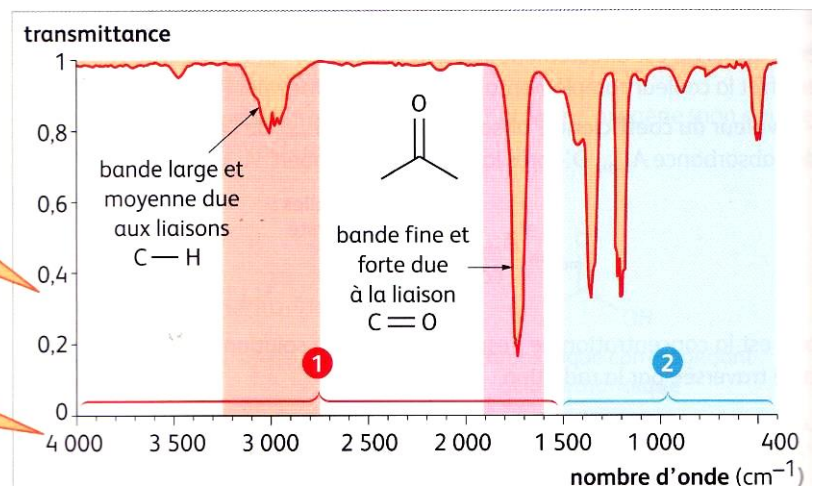


3. Interprétation de spectre IR

L'objet de l'interprétation d'un spectre IR est l'identification des différentes bandes d'absorption de ce spectre à l'aide de tables de valeurs.

Une faible valeur de transmittance correspond à une forte absorption. Les bandes sont donc orientées vers le bas.

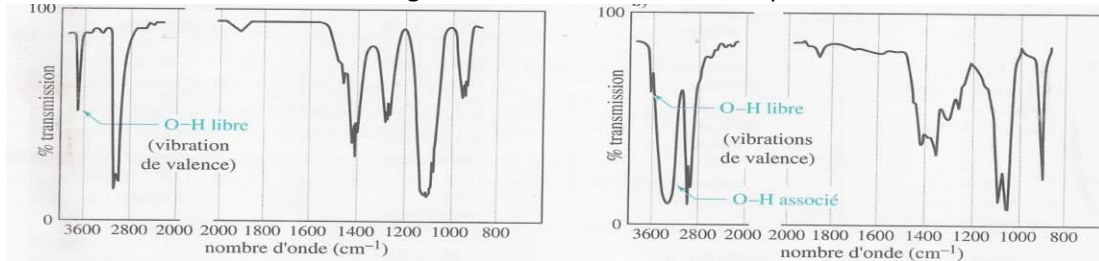
L'axe des abscisses est orienté vers la gauche.



Liaison O-H entre 3200 et 3650 cm^{-1}
 Liaison C-H entre 3000 et 3100 cm^{-1}
 Liaison C=O entre 1650 et 1750 cm^{-1}

Effet d'une liaison hydrogène

Une liaison hydrogène est une liaison qui se forme entre un oxygène d'une molécule avec un hydrogène d'une autre molécule (il n'y a pas mise en commun d'électrons mais interaction électrique). Si on considère une liaison hydrogène telle que A-H.....B, la constante de force de la liaison A-H se trouve abaissée par rapport à la liaison A-H non liée et par conséquent la fréquence de vibration de A-H sera abaissée également. Il y aura donc diminution du nombre d'onde et élargissement de la bande d'absorption.



III. Spectres RMN du proton

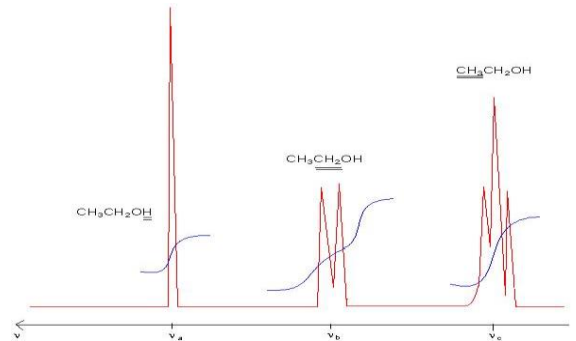
- Relier un spectre RMN simple à une molécule organique donnée, à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- Identifier les protons équivalents. Relier la multiplicité du signal au nombre de voisins.
- Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.

1. Principe et spectre.

La RMN (résonance magnétique nucléaire) est une technique d'analyse utilisée pour identifier des **atomes d'hydrogène** d'une molécule et fournir des informations sur leur environnement.

Le spectre est constitué de pics fins correspondant à un atome ou un groupe d'atomes d'hydrogène.

L'environnement influe sur la position du signal en abscisse, son aire et sa multiplicité (nombre de pics).



2. Identification de molécules organiques à l'aide du déplacement chimique.

La position du signal est repérée par le déplacement chimique (axe orienté vers la gauche).

Les valeurs de déplacement chimique sont dans une table.



Des protons équivalents (protons portés par le même atome de carbone tétraédrique) auront le même déplacement chimique.

C'est quoi des protons équivalents ?



Dans une molécule, les noyaux des atomes d'hydrogène sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique. Par conséquent le nombre de signaux dans un spectre de RMN est égal au nombre de groupes de protons équivalents dans la molécule étudiée.

Ethanol		Il y a trois groupes de protons équivalents : - le H du groupe hydroxyle -OH - les 2 H du groupe méthylène -CH₂- - les 3 H du groupe méthyle -CH₃
Toluène		Il y a quatre groupes de protons équivalents : - les 3 H du groupe méthyle -CH₃ - les 2 H du groupe phényle en position 1-2 du groupe méthyle - les 2 H du groupe phényle en position 1-3 du groupe méthyle - le H du groupe phényle en position 1-4 du groupe méthyle

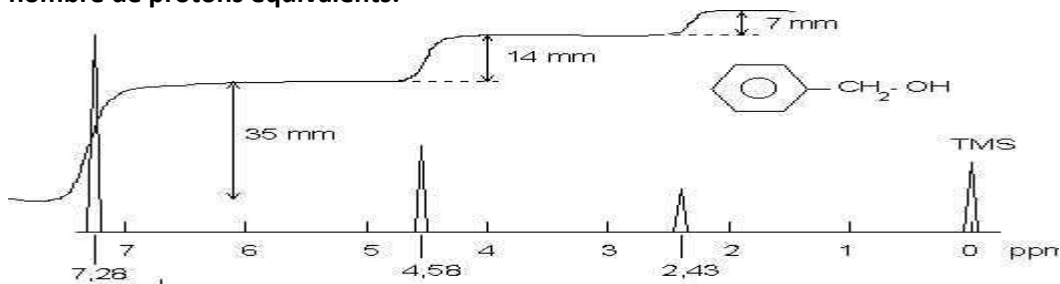
Propène		<p>Il y a quatre groupes de protons équivalents :</p> <ul style="list-style-type: none"> - les 3 H du groupe méthyle -CH₃ - le H sur le deuxième atome de carbone double liaison - le H sur le premier atome de carbone de la double liaison - le H sur le premier atome de carbone de la double liaison. <p>Les deux protons sur le premier atome de carbone ne sont pas équivalents car leur environnement diffère du fait de l'impossibilité de rotation autour de la double liaison.</p>
---------	--	---

3. Identification de molécules organiques à l'aide de l'intégration.

Dans un spectre RMN l'énergie absorbée par une espèce donnée de protons est proportionnelle au nombre de protons mis en jeu. C'est-à-dire que l'intensité du signal, qui est mesurée par sa surface, est proportionnelle au nombre de protons intéressés. Avec les spectrographes courants l'intégration des aires des signaux peut être obtenue directement et se présente sous la forme d'une série de paliers (figure suivante).



La hauteur de chaque palier est proportionnelle à l'aire intégrée du signal correspondant, donc au nombre de protons équivalents.



Le spectre représenté ci-dessus est celui de l'alcool benzylique. La hauteur du palier correspondant aux protons aromatiques (5 hydrogènes) est de 35 mm. Celle du palier correspondant au groupe -CH₂- est de 14 mm, soit bien les 2/5 de 35 mm. Même raisonnement pour le proton de la fonction alcool.

4. Identification de molécules organiques à l'aide de la multiplicité du signal : règle des (n+1)-uplets.

Dans le cas du proton nous avons vu qu'un noyau avait une influence sur son voisin. Cette influence se traduit par une multiplicité du signal.

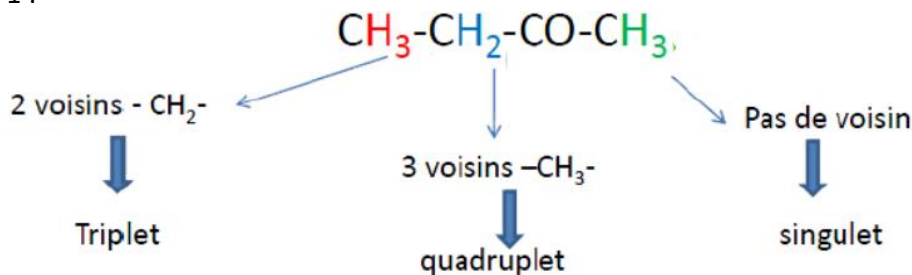
Un proton ou un groupement des protons équivalents donne un singulet s'ils sont reliés à un oxygène.

Si ce groupement est relié à un carbone, il a une influence sur un ou des protons situés à 3 liaisons chimiques de types Ha-C-C-Hvoisin ; il y aura alors une multiplicité du signal égale à n + 1

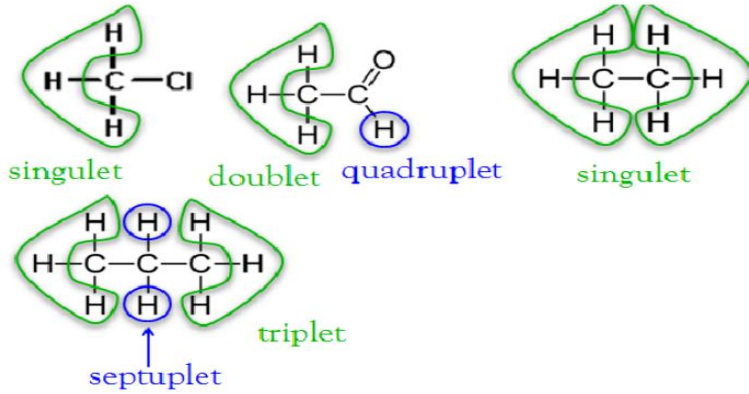
	Intensité des raies	Forme du signal
n = 0	1	Singulet
n = 1	1 1	Doublet
n = 2	1 2 1	Triplet

Si H n'a pas de voisin (plus que 3 liaisons par exemple) il y a un singulet.

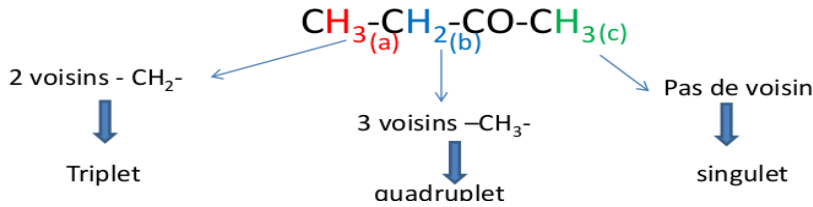
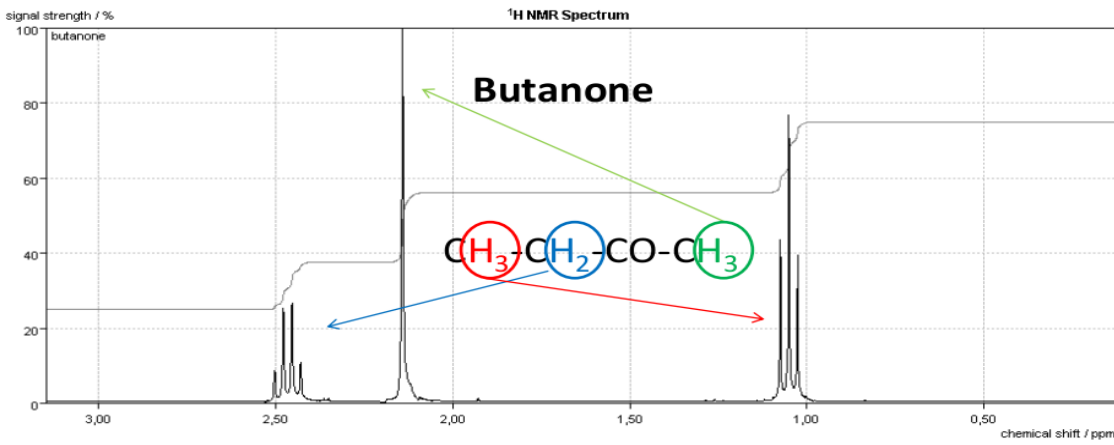
Exemple 1 :



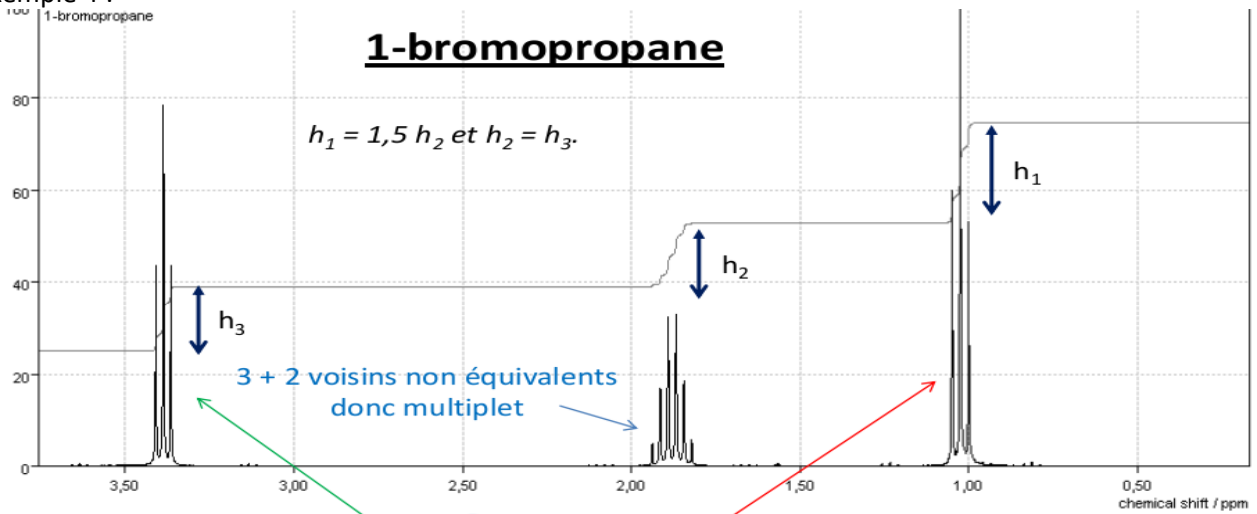
Exemple 2 :



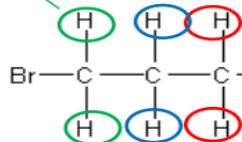
Exemple 3 :



Exemple 4 :



2 voisins donc triplet
Déplacement chimique à 3,4 ppm



2 voisins donc triplet
Déplacement chimique 1 ppm