

LC 12 : Caractérisation par spectroscopie en chimie organique

Elio Thellier & Dihya Sadi

Session 2021

Introduction

[Base de donnée de Spectro](#)

[Vidéo RMN](#)

Niveau Lycée

Pré-requis

- Spectro UV-visible
- Relation de Planck-Einstein : équivalence énergie et fréquence d'un champ EM
- Champ magnétique
- Principe de la spectro d'absorption

On a déjà abordé dans un précédent cours la spectroscopie UV-visible. On a vu qu'elle ne s'appliquait par définition que lorsque le composé à caractériser absorbait dans l'UV ou le visible. Or l'acétate d'isoamyle ne présente pas de conjugaisons qui lui permettrait d'absorber dans ces domaines. Il existe toutefois d'autres méthodes spectroscopiques qui pourraient nous renseigner sur la structure de notre produit !

BO

- Relier la structure moléculaire au type de rayonnement absorbé : UV visible ou IR (1ère STL)
- Utiliser des banques de données pour identifier ou confirmer des structures à partir des spectres (1ère STL)
- Interpréter l'interaction lumière-matière en exploitant la relation entre l'énergie d'un photon et la longueur d'onde associée (Tle STL)

- Attribuer les signaux d'un spectre RMN aux protons d'une molécule donnée (Tle STL)

1 Spectroscopie infrarouge

1.1 Principe et dispositif

Principe

Quelle que soit l'état physique d'une molécule, ses atomes ne sont pas fixes : ils vibrent. Les vibrations peuvent correspondre à une **élongation longitudinale** ou à une **déformation angulaire**. Dans cette leçon on ne s'intéressera qu'aux vibrations d'élongation.

Vidéo d'animation sur la molécule de dioxyde de carbone.

Si on soumet une molécule à un rayonnement électromagnétique elle va pouvoir absorber une partie de son énergie et la convertir en une plus grande excitation de ces modes de vibration, si l'énergie du rayonnement correspond à l'énergie de la vibration d'une de ses liaisons.

Les liaisons d'une molécules vibrent. La molécule absorbe le rayonnement si son énergie correspond à l'énergie de vibration d'une de ses liaisons.

Analogie avec la spectroscopie UV-visible, qui consiste en une mesure des différents niveaux électroniques. Ici en spectro IR, ce ne sont pas les électrons qui absorbent le rayonnement, ce sont les liaisons.

Remarque : Les énergies sondées en spectroscopie IR sont plus faibles qu'en spectroscopie UV-visible.

OG : 10^{-20} J, contre 10^{-19} pour l'UV. Ordre du dixième d'eV

Dispositif expérimental

Sur slide. La longueur d'onde de la source est réglable. On peut alors balayer les différentes longueurs d'ondes.

1.2 Description d'un spectre IR

Pour décrire un spectre IR on va introduire deux nouvelles grandeurs essentielles pour l'analyse.

Tout d'abord une grandeur qui va nous permettre de quantifier la quantité d'énergie qui a été absorbée par la liaison :

Transmittance

$$T = \frac{I}{I_0} \text{ en pourcents}$$

Où I est l'intensité du rayonnement sortant de l'échantillon, et I_0 l'intensité incidente.

On voit que si rien n'est absorbé, on a $T = 1$, tout est transmis. Si tout est absorbé alors $T = 0$.

Ensuite on veut quantifier l'énergie du rayonnement envoyé. On sait que l'énergie d'une onde EM est reliée à sa longueur d'onde par la relation $E = \frac{hc}{\lambda}$. Les deux autres grandeurs étant fixées on va s'intéresser à la longueur d'onde du rayonnement. En pratique on utilise plutôt l'inverse :

Nombre d'onde

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \text{ en } cm^{-1}$$

Où λ est la longueur d'onde du rayonnement.

Remarque

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\sigma$$

Pour des énergies de l'ordre de l'eV, λ varie entre 2,5 et 15 μm , donc σ varie entre 400 et 4000 cm^{-1} .

Essayer d'expliquer un peu ce qui va influencer σ : la force des liaisons, l'environnement etc. Plus une liaison est forte, plus le nombre d'ondes d'absorption d'élongation est élevé.

Le spectre infrarouge est le tracé de la transmittance T en fonction du nombre d'onde du rayonnement.

On visualise sur slide l'allure du spectre IR de l'acide éthanoïque. On remarque ce qu'on appelle des bandes d'absorption, plus ou moins larges ou plus ou moins intenses. Chacune d'elle correspond à une fraction du rayonnement, absorbé par une des liaisons de la molécule, pour qu'elle se mette à vibrer.

Il est d'usage de distinguer deux zones :

- La zone d'analyse des liaisons, entre 1500 et 4000 cm^{-1} qui est la zone sur laquelle on va se concentrer pour identifier les liaisons et groupes fonctionnels. Dans cette zone, chacune des bandes d'absorption est la signature d'un **type** de liaison. Les nombres d'ondes correspondant à chaque grand type de liaison sont repertoriés dans des tables spectroscopiques qui nous permettent l'identification des liaisons qui constituent une molécule.

- L’empreinte digitale, un peu plus confuse, entre 400 et 1500 cm^{-1} , qu’on n’utilisera pas dans cette leçon. On dit qu’elle correspond à l’empreinte digitale de la molécule parce que les bandes d’absorption qui la constituent sont caractéristiques de la molécule elle-même, et non plus de liaisons génériques qu’on peut retrouver dans d’autres types de molécules. On peut donc compléter l’identification de la molécule en comparant cette zone avec celles de spectres issus d’une base de données : le spectre IR est unique : à UNE molécule corresponds UN spectre IR., un peu comme des inspecteur de police dans une enquête.

1.3 Bandes d’absorptions caractéristiques

L’analyse des spectres montre que : Plus une liaison est forte, plus le nombre d’onde d’absorption d’élongation associé est élevé.

Sur slide : quelques bandes d’absorption caractéristiques.

- Bandes C-H : dépend de la nature du carbone, plus faible par exemple pour un carbone tétra que trigonal. Elles se retrouvent dans la plupart des spectres
- Bande C=C : bande d’absorption intense, mais affaiblie lorsqu’elle est conjuguée à d’autres liaisons
- Bande C=O : présente dans de nombreuses fonctions (aldéhydes, cétones, acide carbo, esters, amides) et donc sa position va dépendre de la nature de la fonction. Affaiblie encore une fois lorsqu’elle est conjuguée à d’autres doubles liaisons.
- Liaison N-H : Permet de distinguer les amines $R - NH_2$ des amides $RR'NH$, car la présence des deux atomes d’hydrogène conduit à un dédoublement de la bande d’absorption. Exemple de deux isomères que l’on peut donc distinguer !
- Liaison O-H : Bande d’absorption en général forte. On observe que ça dépend de l’état dans lequel la molécule est.
 - A l’état gazeux, liaison forte et fine vers 3620 cm^{-1} , parce qu’il n’existe pas de liaisons hydrogène entre les molécules d’éthanol, donc la liaison O-H est dite "libre", pas affaiblie. Idem en solution lorsqu’elle est très diluée et dans un solvant avec qui elle ne peut pas faire de liaisons H
 - A l’état liquide : bande d’absorption forte et large. Liaisons hydrogène entre les molécules d’alcool affaiblissent les liaisons covalentes O-H et donc conduisent à l’abaissement du nombre d’onde ainsi qu’à un élargissement de la bande.
 - Enfin pour les acides carbo, le déplacement de la bande O-H est tellement important qu’on a souvent chevauchement des bandes des liaisons O-H et C-H qui conduisent à un aspect très caractéristique et reconnaissable du spectre des acides carbo.

Bon il y a beaucoup d'information mais ce qu'on peut retenir de ça c'est que :

- Plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde d'absorption est élevé
- La conjugaison de doubles liaisons à d'autres liaisons affaiblit la liaison et donc diminue le nombre d'onde correspondant (ex : C=O ou C=C)
- L'association de molécules d'alcool par liaisons hydrogène affaiblit la liaison O-H et donc provoque une diminution du nombre d'onde ainsi qu'un élargissement de la bande correspondante

Exemple : cas de l'acide éthanoïque sur slide

Pont méthode pour la rédaction de l'exploitation d'un spectre IR :

On observe :

- Une large bande d'élongation à $\sigma =$ correspondant à une liaison O-H d'un acide carboxylique
- Une bande C-O

Maintenant que l'on a introduit l'outil qu'est le spectre IR, on va en voir une application directe au contrôle de pureté du produit d'une synthèse : celle d'un ester à partir de l'acide éthanoïque et de l'alcool isoamylique.

1.4 Contrôle de la synthèse d'un ester de poire

Estérification avec et sans Dean Stark

Matériel

- Réfrigérant
- Ballon de 50 mL monocol
- Agitateur magnétique

Produits

- Ethanol pur
- Acide sulfurique concentré/pur (catalyseur)
- Acide éthanoïque glacial

Protocole

- Introduire dans un ballon monocol 9,8 mL d'acide éthanoïque, 10 mL d'alcool isoamylique pur, et 0,5 mL d'acide sulfurique concentré à l'aide de pipettes graduées (ici pas besoin de faire de rendement donc en fait on s'en fiche un peu)
- Munir le ballon d'un réfrigérant à eau et homogénéiser avec un agitateur magnétique
- Chauffer le contenu du ballon à reflux pendant 1H
- Refroidir le mélange dans de la glace

On réalise en préparation la synthèse de l'ester de poire en ajoutant volontairement l'acide éthanoïque en excès pour qu'il en reste une majorité. Attention la réaction est équilibrée donc il restera toujours des deux réactifs.

En direct

- On fait l'acquisition en direct du spectre IR du brut de synthèse : le spectre présente encore une large bande de vibration de la liaison O-H d'un acide carboxylique. On peut en conclure qu'il reste au moins de l'acide éthanoïque en excès
- On réalise en direct un lavage : on lave le brut avec 10 mL de solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium DANS UN BECHER et pas dans l'ampoule à décanter en expliquant le principe : avec ce lavage basique on va déprotonner l'acide éthanoïque présent dans le milieu pour créer la base conjuguée, l'éthanoate, qui est bien plus soluble dans l'eau et passe donc dans la phase aqueuse. L'alcool isoamyle restant va lui aussi passer en phase aqueuse.
- On verse le mélange dans une ampoule à décanter on récupère la phase organique. Dans cette phase on récupère donc l'ester pur (en théorie)
- Toujours en direct on fait l'acquisition d'un spectre IR : on s'attend à observer la disparition de la large bande de vibration de OH et voir apparaître à la place des bandes dues aux liaisons C-H simples. On conclut sur la purification

On observe :

- La bande....

Transition : première méthode de spectroscopie qui nous renseigne sur les liaisons présentes dans la molécule. A l'aide de ces différentes info on peut donc reconstruire les groupes caractéristiques de la molécule. En revanche on peut potentiellement synthétiser des isomères de constitution ou de configuration, qu'on ne sera pas en mesure de distinguer grâce à cette technique. Exemple sur slide : acétate d'isoamyle et acétate de pentyle ont exactement les mêmes liaisons donc on ne peut pas les distinguer au spectro IR ! Nouvelle technique de spectroscopie :

2 Spectroscopie RMN du proton

2.1 Phénomène de résonance magnétique des protons

Certains atomes possèdent une énergie particulière lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique puis soumis à un rayonnement EM.

Pour essayer de comprendre ce qu'il se passe on va assimiler les atomes d'hydrogène à de petites aiguilles aimantées. Plongées dans un champ magnétique extérieur, elles vont avoir tendance à s'aligner avec le champ magnétique, comme une boussole indique

le nord. Maintenant si on ajoute un autre champ magnétique variable dans le temps à une fréquence réglable, les protons vont pouvoir voir leur orientation être inversée, à condition que la fréquence du champ magnétique soit égale à la fréquence de résonance du proton. Si ensuite on coupe le second champ, les protons retrouvent leur orientation initiale en émettant un signal à leur fréquence de résonance. C'est ce signal que l'on représente sur un spectre RMN. Pour résumer : on peut inverser l'orientation d'un proton plongé dans un champ magnétique fixe en lui appliquant un second champ magnétique de fréquence égale à sa fréquence de résonance ν_{res} . Cette fréquence de résonance dépend de l'atome considéré, donc ici un proton, (par le facteur gyro), et du champ B_0 appliqué. Or ce champ B_0 est "vu" différemment par les protons, en fonction de leur environnement. Il y a donc un petit décalage en fréquence qui dépend de l'environnement. Donc la fréquence de résonance de chaque proton est légèrement différente à cause de son environnement. Ce qui va ainsi permettre de distinguer par exemple dans la molécule d'éthanol toujours, les protons du groupe méthyle de ceux du groupe méthylène de ceux du groupe hydroxyle...

2.2 Spectre RMN, déplacement chimique, analyse

Montrer le spectre RMN de l'éthanol. Pour l'interpréter il va falloir définir quelques grandeurs.

2.2.1 Déplacement chimique

La définition n'est pas forcément au programme donc je la mets sur slide et on discute ensemble de la formule.

Le Déplacement chimique caractérise le décalage de fréquence de résonance dû à la différence d'environnement chimique :

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

Où ν est la fréquence du champ magnétique envoyé, ν_{ref} la fréquence de résonance d'une molécule de référence, et ν_0 la fréquence de résonance d'un proton si il était placé seul, isolé de toute autre espèce chimique dans l'appareil.

Ainsi sur le spectre RMN on observe un pic donc lorsque la fréquence du champ magnétique envoyé correspond exactement à la fréquence de résonance du proton considéré.

Pourquoi on définit cette grandeur ? Les pics du spectre seront ainsi placés au même endroit sur tous les spectres RMN ce qui permet aux analystes/chimistes, de discuter entre eux. Ainsi exactement de la même manière que les nombres d'onde, les valeurs de déplacement chimique sont elles aussi répertoriées dans des tables.

Comme tout à l'heure on peut qualitativement essayer d'intuiter ce qui va jouer sur la valeur du déplacement chimique, à travers la notion de blindage.

On a vu que la fréquence de résonance d'un proton dépendait de son environnement chimique. Si il est entouré de beaucoup d'électrons/environnement électronique dense, alors il verra beaucoup moins le champ magnétique qu'on lui envoie. Effet de blindage. Ainsi il verra un champ plus faible donc sa fréquence de résonance sera plus faible et donc le déplacement chimique sera plus faible. Qu'est ce qui peut augmenter ou diminuer la densité électronique autour d'un proton ? La présence d'atomes électronégatifs !

On résume : **La présence d'atomes électronégatifs produit un effet de déblindage du proton considéré. Le déplacement chimique augmente.**

Rq : attention au choix du solvant : on veut pas avoir des pics parasites dus au solvant, qui contient probablement des protons aussi, donc en général on utilise des solvants qui ne possèdent pas de protons, ou bien des solvants deutérés, c'est à dire pour lesquels on remplace les H par des D, mais ça coûte cher.

2.2.2 Protons équivalents

On a vu que le déplacement chimique dépendait de l'environnement. Souvent on a un groupe de proton, exemple, groupement méthyle etc. Ils ont alors le même environnement. **Des protons qui ont le même environnement chimique dans une molécule sont équivalents. Ils résonnent pour la même valeur de déplacement chimique.** Exemple sur slide pour la molécule d'éthanol.

2.2.3 Intégration

Des protons équivalents correspondent au même pic, mais du coup plus ils sont nombreux plus l'intensité du rayonnement émis sera grande, donc le pic sera plus grande. On quantifie ça par l'intégration :

L'aire sous un pic du spectre RMN donne le nombre de protons équivalents qui y sont associés.

D'accord mais toujours sur le spectre de l'éthanol on a pas de simples pics, mais des groupes composés de plusieurs pics. Qu'est ce que c'est ? Dans l'éthanoate de méthyle il semblerait que les groupes méthyles apparaissent sous forme d'un seul pic alors que dans l'éthanol on en a 3.

2.2.4 Multiplicité du signal, règle des $n+1$ uplets

En fait dans une molécule les protons portés par un atome de carbone interagissent avec les protons portés par les atomes de carbone voisin. On dit qu'il y a couplage.

On dit que deux protons sont voisins si ils sont portés par des atomes de carbone reliés l'un à l'autre par une liaison covalente.

Un proton ou groupe de protons équivalents ayant n protons équivalents voisins donne par couplage avec ceux ci un signal constitué de $n+1$ pics appelé multiplets. Des protons équivalents ne se couplent pas.

2.2.5 Pour résumer

Pour analyser un spectre il faut :

- Compter le nombre de signaux : donne le nombre de groupes de protons équivalents
- Utiliser la courbe d'intégration : donne le nombre de protons associés aux différents signaux
- Analyser la multiplicité de chacun des signaux : donne accès au nombre de protons couplés à ceux du groupe étudié

2.3 Détermination de la structure de l'ester de poire

A partir des règles que l'on vient d'énoncer on peut construire pas à pas le tableau associant chaque signal du spectre RMN de l'acétate d'éthyle au groupe de protons équivalents.

- On repère le nombre de groupes de protons équivalents : 3, ce qui correspond bien au nombre de multiplets observés
- On réalise un tableau au tableau qui recense pour chaque groupement :
 - La valeur du déplacement
 - Le nombre de protons correspondant
 - Le nombre de voisins
 - On les identifie sur la molécule ! Attribution

Enfin il est intéressant de revenir sur slide sur l'isomère de l'acétate d'éthyle, le propanoate de méthyle, qu'on ne pouvait pas différentier tout à l'heure avec seulement l'outil spectro IR. On visualise les spectres. On a bien les mêmes groupements. Mais ils ne sont pas positionnés pareil en terme de déplacement chimique ! C'est l'occasion de discuter du phénomène de blindage !

- Pour le singulet : les protons qui étaient tranquilles dans l'acétate se retrouvent à proximité d'un oxygène, qui du coup va attirer à lui tous les électrons : les protons se retrouvent "à nu", ils voient plus fortement le champ B, la fréquence de résonance augmente donc, et donc le déplacement chimique aussi
- Pour le quadruplet c'est l'inverse. Il se libère de l'emprise de l'oxygène électronégatif, sa valeur de déplacement chimique diminue donc
- Pour ce qui est du triplet : son environnement chimique n'a pas changé, donc son déplacement chimique non plus.

Pour conclure on peut bien distinguer les 2 isomères grâce à la RMN.

Conclusion

Questions et commentaires

- Pourquoi peut-on seulement visualiser les vibrations d'élongation asymétrique en infrarouge ? Car il faut que la liaison en question acquiert un moment dipolaire non nul lors de son mouvement (pas d'interaction avec le champ dans le cas contraire)
- Pourquoi est-ce que l'abscisse du spectre IR est le nombre d'onde et pas la fréquence ou le nombre d'onde ? "Raisons historiques"...
- Qu'est-ce que le TMS ? Tétraméthylsilane : rare molécule où le carbone étant plus électronégatif que le silicium, les atomes H sont blindés. On définit donc le déplacement chimique des protons du TMS à 0 pour avoir à traiter en grande majorité avec des déplacements chimiques positifs (les négatifs n'étant pas exclus pour autant).
- Qu'est-ce qu'un spectromètre IR ATR (celui qu'on utilise à l'ENS) ? Il fonctionne sur le principe de la réflexion totale interne. On ne met pas l'échantillon dans une cuve mais sur une platine, éclairée par le dessous avec un rayonnement qui est totalement réfléchi en l'absence de l'échantillon. Lorsque l'échantillon absorbe, le rayonnement n'est plus réfléchi et donc le détecteur enregistre une baisse d'intensité.
- De quel bruit de fond particulier doit-on se débarrasser en spectro IR ATR/spectro IR d'un solide ? La bande d'absorption correspondant à l'élongation asymétrique du dioxyde de carbone de l'air est particulièrement visible (forme en bonnet d'âne inversé)

- Une application de la spectro IR ? Les tests d'alcoolémie. On mesure le taux d'alcoolémie dans l'air expiré par la personne via l'intensité de la bande d'absorption correspondant à la liaison O-H de l'alcool.
- Est-ce qu'on pourrait imaginer faire des mesures d'absorbance comme dans le cas de la spectro UV, et est-ce qu'on obtiendrait une loi de type Beer-Lambert ? A priori oui, pas de problème. En revanche le plus dur est de fixer la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure (il faut enregistrer un premier spectre complet pour la déterminer).
- Quels sont les facteurs qui influencent la position d'une bande d'absorption ? On sort la loi de Hooke, on justifie que plus la liaison est forte, plus elle absorbe à un nombre d'onde élevé.
- Qu'est-ce qui rend les bandes O-H très larges ? Les liaisons hydrogènes : liaison établie entre un atome H lié à un atome électronégatif (F, O, N) et un autre atome électronégatif du même type.
- Quel est le problème de la réaction d'estérification d'un point de vue expérimental ? Elle est équilibrée, il faut mettre un réactif en grand excès ou utiliser un Dean-Stark (choisir un solvant qui forme un hétéroazéotrope avec l'eau, et qui soit moins dense que l'eau) pour déplacer l'équilibre vers la formation de l'ester.
- Quelle bande observe-t-on à 1300 cm⁻¹ ? Liaison "C_{tet} - O - C_{tri}".
- S'il était resté de l'alcool dans le milieu, comment aurait-on pu s'en débarrasser ? Il aurait fallu distiller la phase orga
- Influence du solvant ? Spectro IR : si on veut faire le spectre d'une molécule qui possède des OH alors il faut éviter par exemple l'éthanol qui élargit le spectre. Spectro UV : le solvant modifie les propriétés d'absorption. Solvatochromisme ?
- Largeur et intensités des pics en IR ? Lié aux interactions avec le solvant : localement la fréquence à laquelle ça absorbe n'est pas la même pour chaque molécule, c'est en fait une distribution statistique
- Spectro Raman ? Faire des petites recherches avant le passage
- Spectres IR utilisés par la police scientifique pour identifier des traces de peinture ou quoi. Insister sur l'unicité du spectre IR.