

## Identification d'un produit

Sait-on déterminer précisément les structures des molécules ?

Comment identifier des nouveaux produits synthétisés ?

Comment découvrir un composé naturel inconnu ?

Comment détecter un contaminant alimentaire éventuel ?

Comment vérifier la pureté d'un produit, comme un médicament par exemple ?

=> SPECTROSCOPIE

### I. Tests physiques et chimiques

=> Quelles techniques connaissez-vous ?

Imaginons que vous ayez exécuté une réaction fournissant un composé non identifié. Comment s'y prend-on pour analyser le produit ?

Réaction fournissant un composé non identifié.

1) **Purification** : par distillation, recristallisation ou rectification...

2) **Analyse par comparaison à la littérature** : mesure de constantes physiques :

a) pour un solide

le **point de fusion** : mesure à l'aide d'un banc Köfler

b) pour un liquide

- le **point d'ébullition**

- l'**indice de réfraction**

- la **densité**

=> Pb : que fait-on si le produit est nouveau ?

3) **Analyse intrinsèque au produit** : analyse élémentaire (détermination de la formule brute), tests chimiques pour identifier des groupes fonctionnels

Exemple :  $C_2H_6O$  : ■ méthoxyméthane  $CH_3-O-CH_3$

■ éthanol  $CH_3-CH_2-OH$  (oxydation au permanganate de potassium  $KMnO_4$ )

⇒ Pb : Comment fait-on dans le cas de molécules plus complexes où plus de variantes fonctionnelles sont possibles ?

⇒ Solution : Utilisation de la spectroscopie.

### II. Qu'est ce que la spectroscopie ?

La **spectroscopie** est une technique d'analyse des molécules qui repose sur des **interactions entre la matière et la lumière (radiation électromagnétique)**. Elle présente les avantages suivants : nécessite de petites quantités, non destructive et très précise.

Il existe essentiellement 4 types de spectroscopies :

⇒ Spectroscopie de **résonance magnétique nucléaire** (RMN) (technique qui donne le + d'info)

⇒ Spectroscopie **infrarouge** (IR) (pour déterminer les groupes fonctionnels de la molécule)

⇒ Spectroscopie **ultraviolette** (UV) (ne donne que peu d'info, intéressant pour les systèmes conjugués)

⇒ **Spectroscopie de masse** (SM) (pour déterminer la masse de la molécule et sa composition atomique)

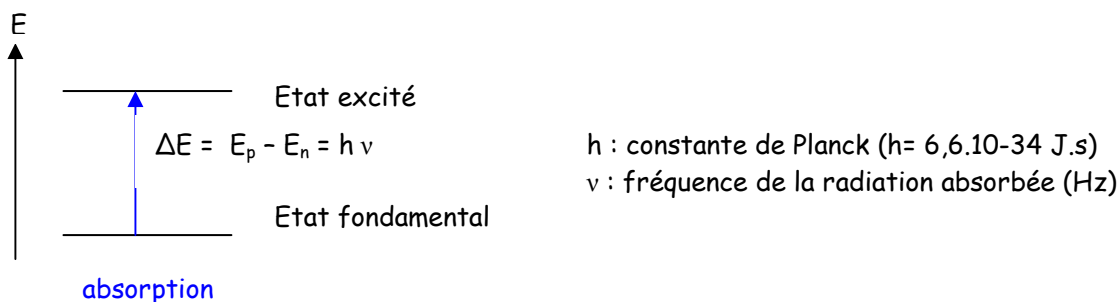
#### 1. Radiation électromagnétique et absorption

Il s'agit d'une onde qui se propage dans le vide à la vitesse  $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$  et caractérisée par sa fréquence  $\nu$ .

On définit  $\lambda$  la **longueur d'onde** par la relation :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{avec} \quad \left| \begin{array}{l} \lambda : \text{longueur d'onde (m)} \\ c : \text{vitesse de la lumière (m.s}^{-1}\text{)} \\ \nu : \text{fréquence (Hz)} \end{array} \right.$$

Les molécules organiques absorbent les radiations électromagnétiques sous formes de « paquets » d'énergie. L'absorption n'a lieu que lorsqu'une radiation, fournissant exactement cette quantité d'énergie (quantum), atteint le composé étudié.



## 2. Niveaux d'énergie d'une molécule

### a) *Energie d'une molécule*

L'énergie absorbée provoque une sorte de « mouvement » électronique ou mécanique dans la molécule, processus que l'on appelle **excitation**.

Une molécule peut subir différentes sortes d'excitation, ainsi chaque type de mouvement nécessite sa propre énergie caractéristique :

- ⇒ le mouvement des atomes : mouvements de rotation (énergie  $E_r$ ) et vibration (Energie  $E_v$ )
- ⇒ les électrons : énergie électronique  $E_e$

Remarque : tous ces énergies sont quantifiées ;

$$\text{Energie propre de la molécule } E = E_r + E_v + E_e$$

### b) *Disposition des niveaux d'énergie :*

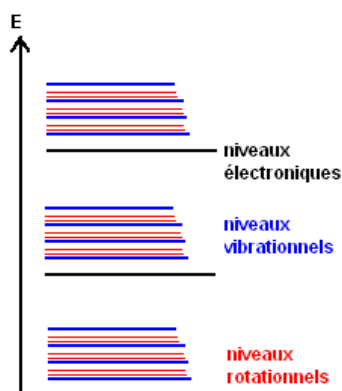


Figure 1 : niveaux d'énergie d'une molécule

### c) *Transitions spectrales*

- Pour un changement de niveau d'énergie électronique (électrons de valence)  
 $\Delta E_e \approx 170 \text{ à } 1250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  : UV et visible (**spectro UV-visible**)
- Pour un changement de niveau d'énergie vibrationnelle  
 $\Delta E_v \approx 4 \text{ à } 40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  : domaine de l'IR proche (**spectro IR**)
- Pour un changement de niveau d'énergie rotationnelle  
 $\Delta E_r \approx 10^{-4} \text{ à } 10^{-1} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  : domaine des microondes et IR lointain
- Pour un changement de l'alignement des noyaux (=aimants) dans un champ magnétique  
 $\Delta E \approx 10^{-6} \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  : domaine des ondes radios (**spectro RMN**)

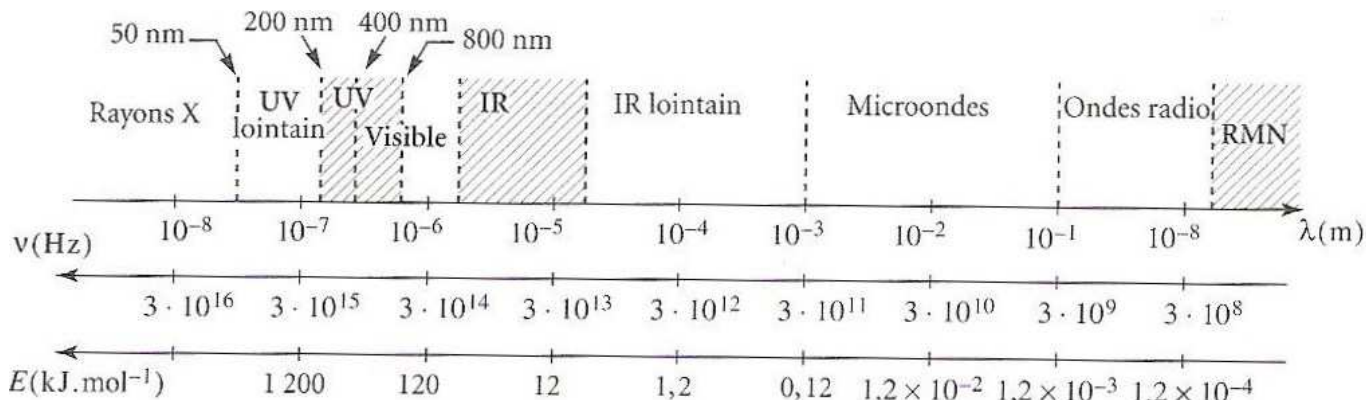


Figure 2 : spectre des radiations monochromatiques

### 3. Spectromètre

Le **spectromètre** (ou spectrophotomètre) est un appareil qui enregistre l'absorption d'une radiation.

L'appareil est conçu de façon à ce qu'une radiation de longueur d'onde bien déterminée traverse l'échantillon étudié.

La fréquence de ce faisceau incident est modifiée progressivement et l'intensité de la lumière transmise est mesurée, par rapport à un faisceau de référence, par un détecteur.

En l'absence d'absorption : ligne droite appelée ligne de base.

A chaque fois que l'échantillon absorbe la lumière incidente, il apparaît un « pic ».

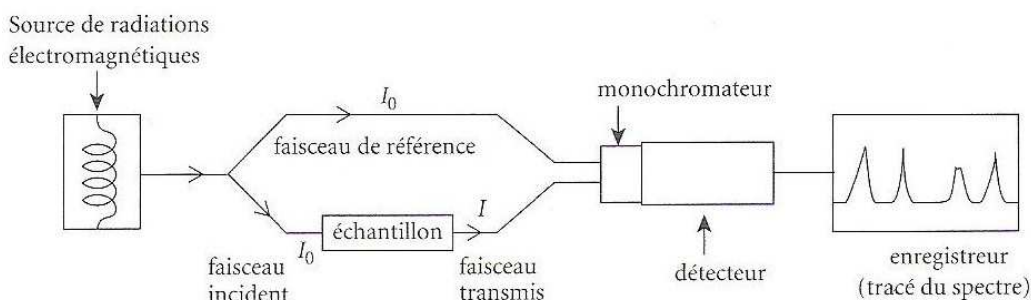


Figure 3 : principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre à double faisceau (UV-vis ou IR)

### III. Spectroscopie UV-visible

La lumière ultraviolette ( $\lambda$  allant de 200 à 400 nm) et visible ( $\lambda$  allant de 400 à 800 nm) provoque des **transitions électroniques**.

Cela concerne les molécules présentant des insaturations (présence double liaison par ex) et les solutions de molécules complexes c'est-à-dire des solutions colorées.

Exemple d'un spectre d'absorption :  $\beta$ -carotène :

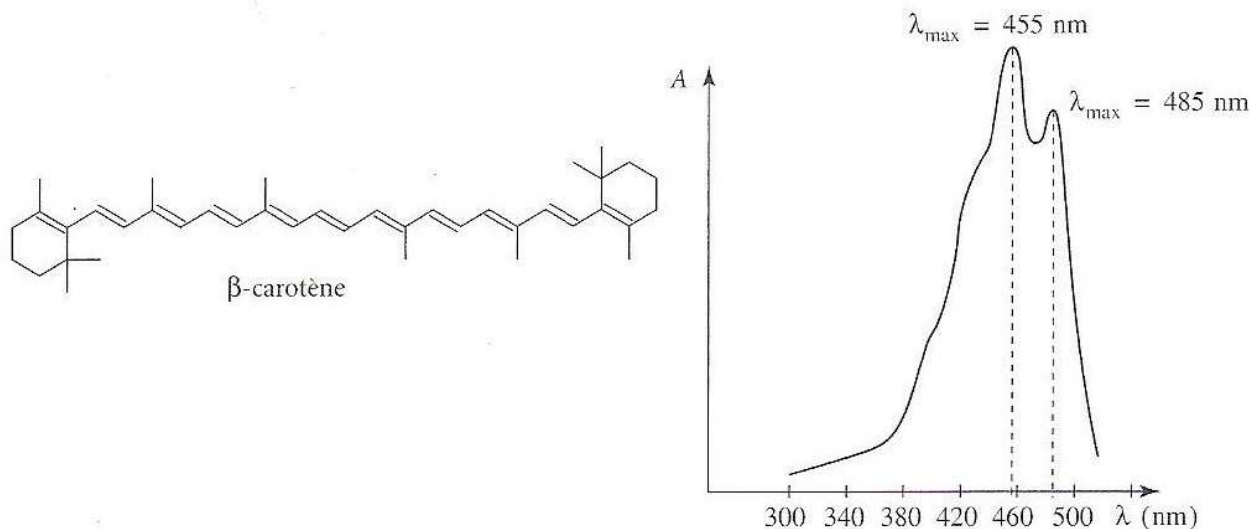
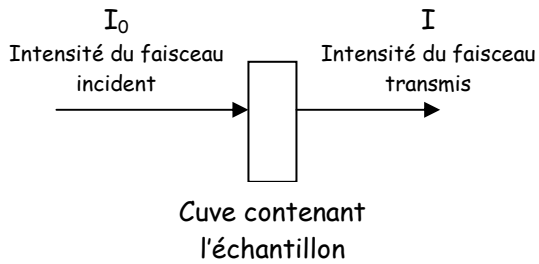


Figure 4 : spectre UV-vis du  $\beta$ -carotène

On trace l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ .



**Définitions :**

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

Loi de Beer-Lambert :  $A = \epsilon l c$

Avec  $\epsilon(\lambda)$  : coefficient d'absorption molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )

$l$  : longueur de la cuve (cm)

$c$  : concentration ( $mol \cdot L^{-1}$ )

**Remarque :** Si le composé absorbe dans le domaine du visible, il absorbe la couleur complémentaire de sa solution.

Exemple :  $\beta$ -carotène :  $\lambda_{max} = 455$  et  $485$  nm (domaine du visible : absorption dans le bleu, apparaît orange)

#### IV. Spectroscopie infrarouge

##### 1. Présentation

L'absorption d'une radiation infrarouge provoque des vibrations au sein des molécules.

La spectroscopie IR concerne l'IR proche.

Exemple : spectre butanone ci-contre

On trace  $T$  en fonction de  $\sigma$ .

Définitions :

$$A = \log(1/T) \text{ ou } T = 10^{-A}$$

$T$  transmittance  $T = I/I_0$

et  $\sigma$  est le nombre d'onde :  $\sigma = 1/\lambda$  ( $cm^{-1}$ )

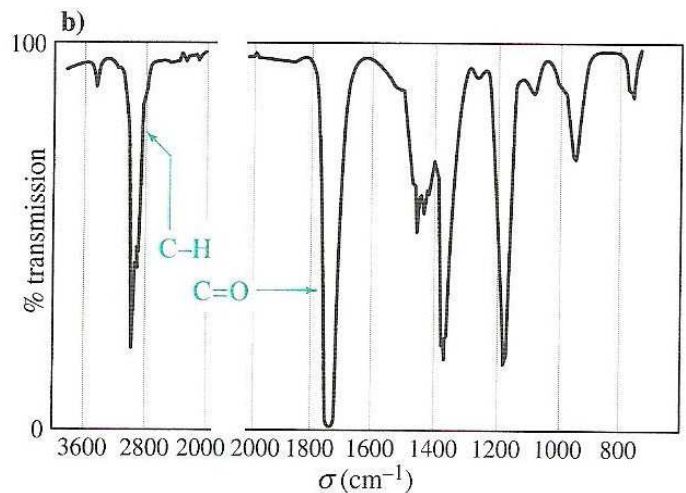


Figure 5 : spectre IR de la butanone

##### 2. Interprétation

Modèle de l'excitation vibrationnelle d'une liaison entre deux atomes :

2 masses (atomes) reliées par un ressort

=> la fréquence de vibration entre les 2 atomes dépend de :

- la force de la liaison
- leurs masses atomiques

Remarques :

▪ Les transitions entre niveaux vibrationnels s'accompagnent aussi de transitions entre niveaux rotationnels : on observe sur un spectre IR non pas des pics, mais des **bandes d'absorption**.

▪ Chaque liaison ne donne pas lieu à une bande d'absorption spécifique : les molécules absorbant des radiations IR subissent des élongations mais également des mouvements de déformation angulaire.

▪ Les groupes fonctionnels présentent des bandes d'absorption caractéristiques : spectre possède 2 parties :

⇒ région des grands nombres d'onde : bandes caractéristiques des groupes fonctionnels

⇒ région pour laquelle  $\sigma < 1300$   $cm^{-1}$  : caractéristique du composé (région des **empreintes digitales**)

##### 3. Groupes fonctionnels

Table des nombres d'ondes caractéristiques

Parmi ces valeurs, on peut retenir :

Liaison	C=O	C=C	C <sub>tet</sub> -H	C <sub>tri</sub> -H	C <sub>di</sub> -H	O-H
$\sigma$ ( $cm^{-1}$ )	1700	1650	2900	3100	3300	Bande large 3500

## V. Résonance magnétique nucléaire

Il s'agit une des méthodes les plus utilisées en chimie organique pour l'analyse des structures et de la pureté des produits.

### 1. Principe de la RMN

#### a) Notion de spin nucléaire

Rappel : l'électron possède un moment de spin

=> idem pour protons et neutrons :

Les protons et neutrons possèdent un **moment de spin (ou spin) I**.

La RMN permet de détecter les noyaux de spin nucléaire non nul. Nous nous limiterons au cas du proton  $^1\text{H}$  de spin nucléaire  $I = \frac{1}{2}$  ( $\rightarrow m_I = \pm\frac{1}{2}$ ).

Ces noyaux atomiques se comportent alors comme des toupies en rotation. Comme le proton est chargé positivement, son tournoiement crée un champ magnétique (comme le fait toute particule chargée en mouvement).

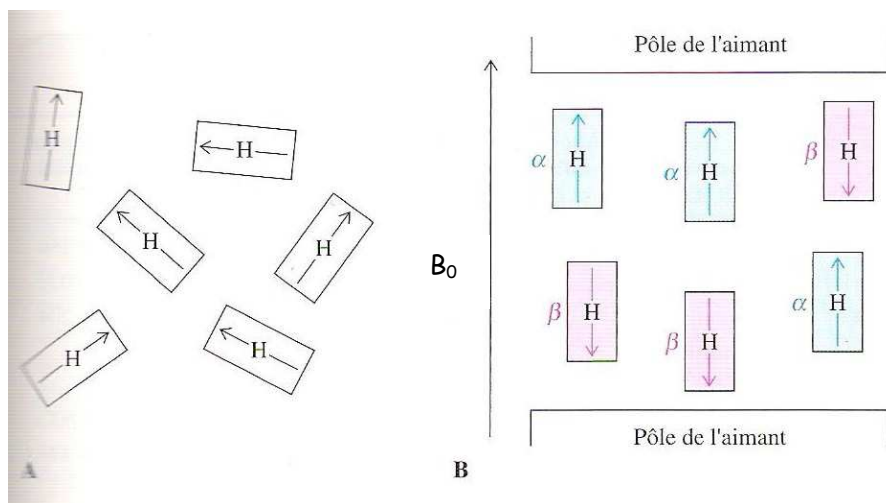
=> le proton se comporte comme un minuscule barreau aimanté, sans orientation particulière

#### b) Interaction du spin nucléaire avec un champ magnétique

En présence d'un champ magnétique extérieur  $B_0$ , le proton peut opter pour l'une ou l'autre des deux orientations suivantes :

- ⇒ Soit il aligne son propre champ parallèlement au champ extérieur  $B_0$ , ce qui favorable énergétiquement : état  $\alpha$
- ⇒ Soit il l'aligne antiparallèlement à  $B_0$ , (ce que ne fait pas normalement un barreau aimanté) mouvement qui requiert de l'énergie : état  $\beta$

Schéma :



**Figure 6** : Interaction du spin nucléaire avec un champ magnétique. A : le proton se comporte comme un minuscule barreau aimanté, sans orientation particulière ; B : Dans un champ magnétique  $B_0$ , les spins nucléaires alignent leurs propres champs parallèlement ( $\alpha$ ) ou antiparallèlement ( $\beta$ ) au champ  $B_0$ .

Rq : on a donc maintenant 2 niveaux énergétiques => transitions entre des niveaux d'énergie différents => spectroscopie

#### c) Principe

Comme toute spectroscopie, la RMN repose sur des transitions entre des niveaux d'énergie différents.

L'irradiation de l'échantillon, avec une source présentant exactement la fréquence adéquate pour combler la différence d'énergie entre les états  $\alpha$  et  $\beta$ , provoque la **résonance** (absorption d'énergie lorsqu'un proton a bascule vers l'état de spin  $\beta$ ).

La différence d'énergie  $\Delta E$  entre les états  $\alpha$  et  $\beta$ , est directement proportionnelle à  $B_0$ .

=> plus le champ  $B_0$  est fort, plus  $\Delta E$  augmente => plus la fréquence  $\nu$  est grande

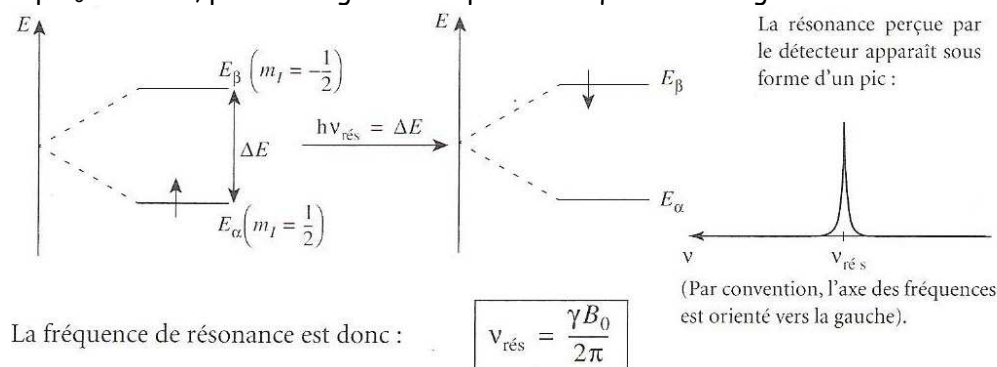


Figure 7 : Phénomène de résonance

## 2. Interprétation de spectre

**Activité : présentation du spectre de la butanone (JMU p : 83)**

Pourquoi a-t-on plusieurs pics de RMN ? on vient de dire que  $^1\text{H}$  ne pouvait résonner qu'à une seule fréquence possible, la fréquence de résonance ?

=> vrai si  $^1\text{H}$  isolé. Dans une molécule, les protons n'ont pas tous le même environnement

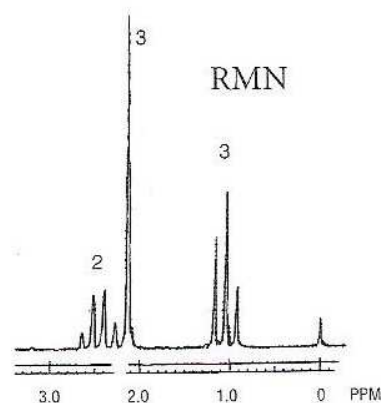


Figure 8 : spectre RMN de la butanone

### a) Déplacement chimique

#### ▪ Effet d'écran

Dans un atome, l'application du champ magnétique  $B_0$  induit une circulation des  $e^-$  autour du noyau. Ce mouvement des électrons engendre alors un champ magnétique secondaire, local,  $B_{local}$ , qui s'oppose à  $B_0$  (loi de Lenz)

⇒ Il y a écrantage du champ  $B_0$  = diminution de l'intensité totale du champ dans le voisinage du noyau  $^1\text{H}$  : on parle de **blindage**

⇒ Fréquence de résonance est donc modifiée suivant l'écrantage

⇒ Le pic est déplacé vers la droite lorsque le proton est dit **blindé** (écrantage fort)

Le pic est déplacé vers la gauche lorsque le proton est dit **déblindé** (écrantage faible)

(Rq : Pour compenser l'effet de blindage, l'intensité du champ extérieur  $B_0$  doit donc être augmentée pour permettre la résonance : on parle de déplacement vers les champs forts)



#### ▪ déplacement chimique

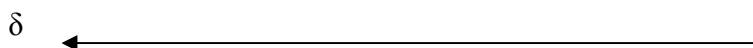
→ Au lieu de repérer chaque proton par rapport à sa fréquence de résonance, on préfère le faire par rapport à une **référence interne**, introduite dans l'échantillon

→ Pb : ces fréquences dépendent de l'appareillage puisqu'elles dépendent de  $B_0$ .

Introduction du **déplacement chimique  $\delta$  indépendant de  $H_0$**  :

$$\delta = 10^6 \frac{\nu_{res} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \quad (\text{grandeur sans dimension, en ppm (partie par million)})$$

Par convention, les spectres sont tracés avec un déplacement chimique croissant de la droite vers la gauche :



→ Référence couramment utilisée : **TMS (triméthylesilane)  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$**

Intérêt : protons fortement blindés : fréquence de résonance plus faible que pour la quasi-totalité des protons rencontrés en chimie organique => signal toujours situé à droite du spectre.

Par définition  $\delta_{\text{TMS}} = 0 \text{ ppm}$

→ Exemples de déplacements chimiques

Groupe électroattracteur => déblindage

Proton de la fonction aldéhyde :  $\delta \approx 10 \text{ ppm}$

Protons benzyliques  $\text{ArH}$  :  $\delta \approx 7 \text{ ppm}$

Protons vinyliques  $-\text{C}=\text{CH}-$  ou  $-\text{C}=\text{CH}_2$  :  $\delta \approx 5 \text{ ppm}$

### b) Intégration

**Activité : Ajouter courbe d'intégration sur transparent**

La courbe d'intégration permet de mesurer les aires des signaux d'un spectre ; grandeurs qui sont proportionnelles au nombre de protons responsables de l'absorption à la fréquence considérée.

Les hauteurs relatives ces intégrations donnent le rapport des hydrogènes donnant lieu aux différents signaux.

**TR : comment interpréter ou prévoir les motifs des signaux en RMN, motifs appelés multiplet?**

### c) Couplage spin-spin

L'existence des **multiplets** est liée au nombre et aux types des atomes d'hydrogène qui sont directement voisins du (ou des) noyau(x) donnant lieu à l'absorption : chaque noyau possédant un moment magnétique influence sur la valeur du champ B ressenti par les autres.

Multiplicité d'un signal : **Règle des n+1 voisins**

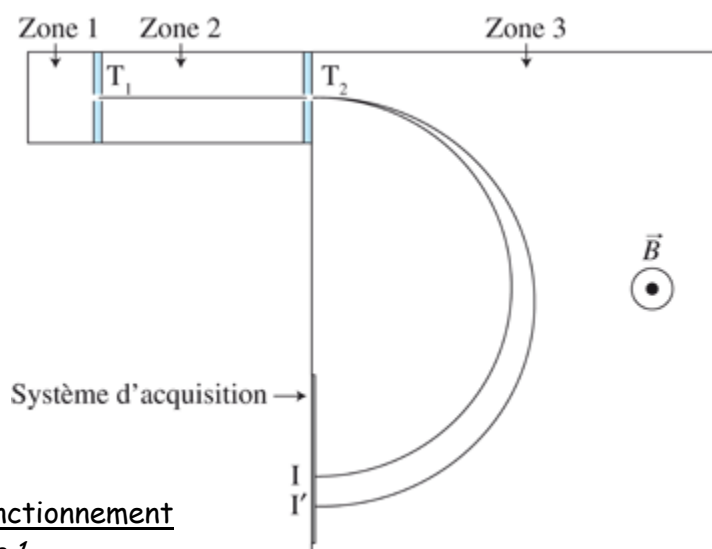
$\text{H}_a$  a 1 voisin : apparaît sous la forme d'un  $1+1=2$  : doublet

$\text{H}_a$  a 2 voisins équivalents : apparaît sous la forme d'un  $2+1=2$  : triplet

$\text{H}_a$  a 3 voisins équivalents : apparaît sous la forme d'un  $3+1=2$  : quadruplet

## VI. Spectrométrie de masse

### 1. Schéma d'un spectromètre de masse



### 2. Principe de fonctionnement

⇒ **Chambre  $C_1$  : Zone 1**

On soumet le composé à étudier au bombardement d'un faisceau d'électrons.

Au cours du choc entre une molécule et un  $e^-$  accéléré, l'énergie de ce dernier est transférée à la molécule qui peut dissiper cet excédent d'énergie acquis de deux manières différentes :

- formation d'un ion (cation) moléculaire  $M \rightarrow M^+ + e^-$  : **ionisation**
- **fragmentation** de la molécule en plusieurs entités souvent chargées (+e)

⇒ *Chambre C<sub>2</sub> : Zone 2*

Ces espèces chargées positivement sont soumises à une différence de potentiel  $U$  ( $U_{AB} > 0$ ) qui les accélère. Elles sortent donc de  $C_2$  avec une vitesse  $v$ .

On applique le théorème de l'énergie cinétique :

$$E_{cB} - E_{cA} = q (V_A - V_B) \text{ avec } q > 0$$

$$\text{Or } E_{cA} \approx 0$$

$$E_{cB} = \frac{1}{2} mv^2 = q U_{AB}$$

$$v = \sqrt{\frac{2qU}{m}}$$

⇒ *Chambre C<sub>3</sub> : Zone 3*

Les espèces ioniques arrivent avec la vitesse  $v$  dans une chambre où règne le vide et un champ magnétique  $\vec{B}$  perpendiculaire à  $\vec{v}$  et tel que les différents cations subissent la force de Lorentz :

$$\vec{f} = q\vec{v} \wedge \vec{B}$$

Les cations décrivent un cercle de rayon  $R$  car quand  $\vec{f}$  est vers le bas puisque  $\vec{B}$  sort de la feuille ( $q$  étant  $> 0$ )

En se plaçant dans le repère de Frenet et en appliquant la 2<sup>ème</sup> loi de Newton, on trouve

$$R = \frac{mv}{qB} = \frac{m}{qB} \sqrt{\frac{2qU}{m}} = \sqrt{\frac{2U}{B^2}} \sqrt{\frac{m}{q}}$$

⇒ Le rayon  $R$  du cercle décrit pour l'espèce de masse  $m$  et de charge  $q$  est proportionnel au rapport  $\sqrt{\frac{m}{q}}$

⇒ On sépare ainsi les différentes espèces issues de la chambre  $C_1$  d'ionisation et de fragmentation.

⇒ *Collecteur C<sub>4</sub> : Plaque où sont matérialisés les impacts I et I' par exemple.*

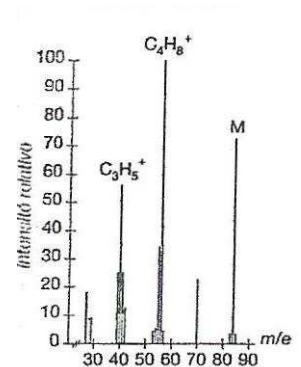
C'est un détecteur

### 3. Spectre de masse

#### a) *Présentation*

Le spectre obtenu est formé de pics verticaux dont la hauteur est proportionnelle à l'abondance des ions considérés. On porte en abscisse le rapport  $m/e$  et en ordonnée l'intensité relative des pics, c'est-à-dire que par convention, on donne l'intensité 100% au pic caractéristique de l'ion le plus abondant.

Exemple : spectre du cyclohexane figure 9 en annexe



#### b) *Exploitation d'un spectre*

On peut déterminer la masse molaire du composé grâce au repérage du **pic moléculaire** (noté en général M) correspondant à l'ion moléculaire. Ce pic est en général le plus intense et le plus à droite du spectre.

La masse de l'électron arraché étant négligeable devant la masse des cations formés, la masse de l'ion moléculaire donne la masse molaire du composé.

Exemple : spectre du cyclohexane : l'ion moléculaire est à  $m/e = 84$  g/mol. On en déduit que la masse molaire du composé est 84 g/mol.