

Partie Observer : Ondes et matière

CHAP 04-POLY Analyse spectrale

Objectifs : Comment identifier la structure d'une molécule à partir de ses différents spectres ?

Notions et contenus	Compétences exigibles
Spectres UV-visible Lien entre couleur perçue et longueur d'onde au maximum d'absorption de substances organiques ou inorganiques	Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée. Exploiter des spectres UV-visible
Spectres IR Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques. Mise en évidence de la liaison hydrogène.	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.
Spectres RMN du proton Identification de molécules organiques à l'aide : - du déplacement chimique ; - de l'intégration ; - de la multiplicité du signal : règle des (n+1)-uplets.	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. Les molécules organiques

1.1 Groupes caractéristiques et fonctions

Fonction	Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique
Groupe caractéristique	$-O-H$ Hydroxyle	$-C(=O)H$ Carbonyle	$C-C(=O)C$ Carbonyle	$-C(=O)OH$ Carboxyle

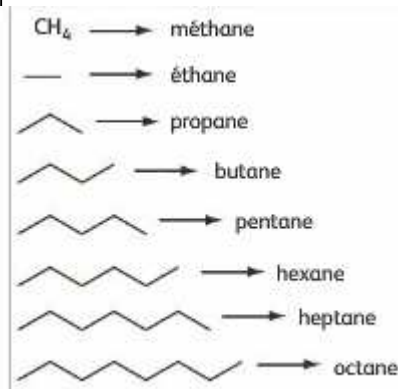
Fonction	Alcène	Ester	Amine	Amide
Groupe caractéristique	$C=C$ Alcène	$-C(=O)O-C$ Ester	$-N-$ Amine	$-C(=O)N-$ Amide

1.2 Nomenclature des alcanes

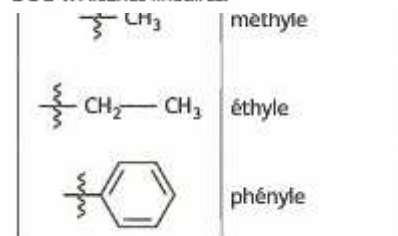
Hydrocarbure acyclique de formule brute C_nH_{2n+1} qui ne comporte que des liaisons

Le nom d'un alcane ramifié est constitué :

- du nom des **groupes alkyle** liés à la chaîne principale, c'est à dire la chaîne carbonée la plus longue. Chaque groupe alkyle est du **numéro** de l'atome de carbone de la chaîne principale au groupe alkyle ;
- du nom de **l'alcane linéaire** correspondant au de la chaîne principale.



DOC 1. Alcanes linéaires.



DOC 2. Groupes alkyles.

Remarque : On choisit la numérotation, par un bout ou par l'autre, qui donne les numéros les plus possibles.

Lorsque plusieurs groupes alkyles sont présents :

- Le nom d'un groupe alkyle présent plusieurs fois est précédé d'un **préfixe multiplicateur** (di, tri, tétra...) et les numéros des atomes de carbone liés au groupe apparaissent autant de fois qu'il y a de groupes alkyle.
- les groupes sont nommés par ordre alphabétique (sans tenir compte des préfixes).

Exemples :



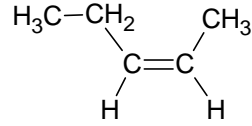
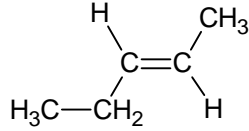
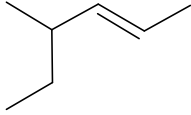
1.3 Nomenclature des alcènes

Un alcène est un hydrocarbure acyclique de formule brute C_nH_{2n} qui comporte 1 liaison

Pour nommer un alcène :

- On détermine la chaîne carbonée linéaire la plus contenant la double liaison.
- On prend le nom de l'alcane correspondant à cette **chaîne carbonée** la plus longue et on remplace la terminaison -ane par le **suffixe** précédé du **numéro** du premier atome de carbone engagé dans
- L'**isomérisation** est précisée le cas échéant.

Exemples :

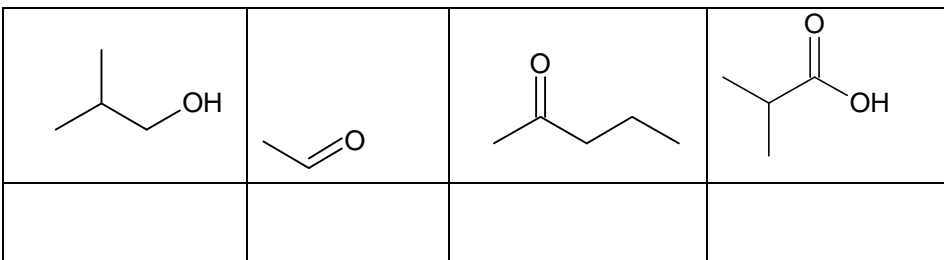


1.4 Nomenclature des alcools, aldéhydes, cétones et des acides carboxyliques

Pour nommer une espèce possédant un groupe caractéristique :

- On détermine la chaîne carbonée linéaire la plus contenant le groupe caractéristique.
- On la chaîne afin que l'atome de carbone qui porte le groupe caractéristique ait le **numéro** le plus possible.
- On prend le nom de l'alcane ou de l'alcène correspondant à cette **chaîne carbonée** et on remplace le -e final par le **suffixe** correspondant à
- Lorsque la chaîne carbonée est, les groupes **alkyles** figurent en préfixe.

Exemples :



Classe fonctionnelle	Suffixe
Amine (possédant le groupe -NH ₂)	-amine
Alcool	-ol
Cétone	-one
Aldéhyde	-al
Amide (non subst. à l'azote)	-amide
Ester	-oate (d'alkyle)
Acide carboxylique	(acide) -oïque

DOC 3. Suffixes associés aux différentes classes fonctionnelles.

1.5 Nomenclature des esters, amines et amides

a) Les esters

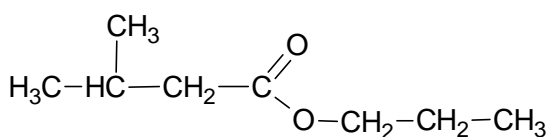
Un ester est un composé de formule



Le nom d'un ester comporte deux termes :

- Le premier, avec la terminaison désigne la chaîne carbonée, numérotée à partir de **C**.
- Le second, avec la terminaison est le nom du groupe alkyle, numéroté à partir de l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène **O**.

Exemples :



b) Les amines

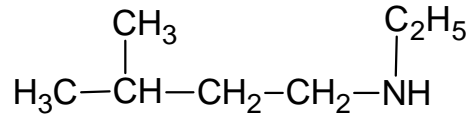
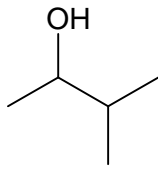
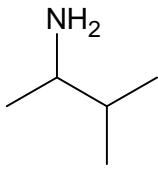
Une amine est un composé de formule générale



où **R'** et **R''** peuvent être des

- Le nom d'une amine possédant le groupe -NH_2 dérive de celui de correspondant. On remplace le suffixe **-ol** par **-amine**.
- Lorsque l'atome d'azote est lié à d'autres groupes alkyles, le nom de l'amine est précédé de la mention **N-alkyl**.

Exemples :



c) Les amides

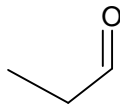
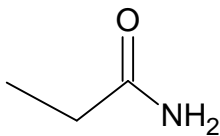
Un amide est un composé de formule générale



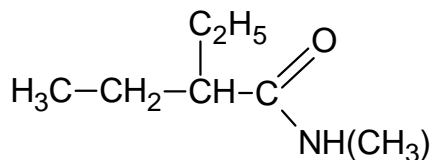
où **R'** et **R''** peuvent être des

- Le nom d'une amine possédant le groupe $\text{R}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ dérive de celui de correspondant. On remplace le suffixe **-al** par **-amide**.

Exemples :



- Lorsque l'atome d'azote est lié à d'autres groupes alkyles, le nom de l'amide est précédé de la mention **N-alkyl**.



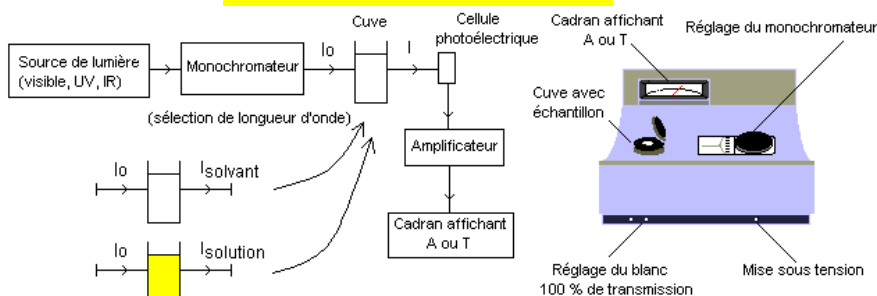
2. Spectroscopie UV-visible

2.1 Introduction à la spectroscopie

La spectroscopie est une technique d'analyse basée sur l'étude des interactions entre et Selon des radiations électromagnétiques mise en jeu, les informations recueillies permettent de déterminer : les chimiques, les caractéristiques présents dans les molécules et leur chimique.

2.2 Principe du tracé d'un spectre

Pour obtenir le tracé d'un spectre d'une espèce, il suffit de placer un échantillon de cette espèce en solution dans un



Lorsqu'une radiation de longueur d'onde λ traverse une solution, elle est en partie I et en partie A . Un capteur mesure l'intensité lumineuse du faisceau après traversée de l'échantillon. L'appareil affiche alors une grandeur qui caractérise l'aptitude de l'espèce à absorber la radiation lumineuse de longueur d'onde λ . Il s'agit :

- de la T généralement exprimée en % qui représente la proportion de l'intensité lumineuse transmise par rapport à un échantillon de référence appelé « blanc »
- ou bien de l'absorbance A , $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$

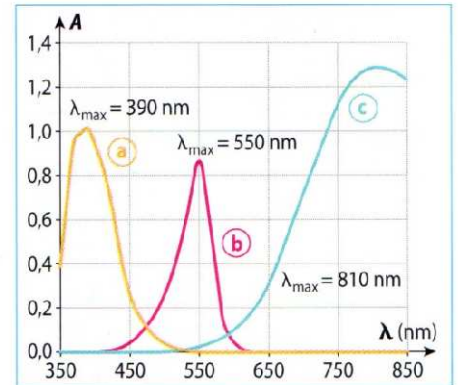
2.3 allure d'un spectre UV-visible (Animation Spectrophotomètre –simulateur Hathier)

La courbe de l'absorbance A (en ordonnée) en fonction de la longueur d'onde λ (en abscisse), constitue le spectre de la solution contenant l'espèce étudiée.

Le domaine des longueurs d'onde s'étend de 200 à 400 nm pour les ultraviolets et de 400 à 800 nm pour le visible.

Le spectre d'une espèce présente une ou plusieurs bandes d'absorption. Chaque bande est caractérisée par :

➤ la longueur d'onde au maximum d'absorption



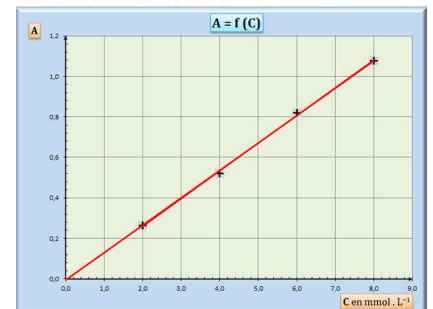
14 Spectres UV-visible : a. d'une solution de picrate de sodium, de couleur jaune ; b. d'une solution de phénolphtaléine de pH = 12, de couleur rose ; c. d'une solution de sulfate de cuivre, de couleur bleue.

L'absorbance A d'une espèce suit la loi de Beer-Lambert :

L'absorbance A de la solution est proportionnelle à la concentration C de l'espèce absorbante dans la solution.

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot C$$

où ℓ est l'épaisseur de la solution traversée, C la concentration et $\epsilon(\lambda)$ le coefficient d'absorption molaire de l'espèce à la longueur d'onde λ .



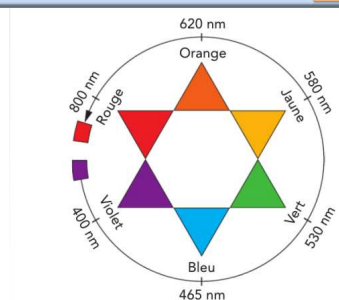
2.4 lien entre couleur perçue et longueur d'onde λ_{max}

Une espèce est colorée si son spectre présente une absorption dans le domaine visible.

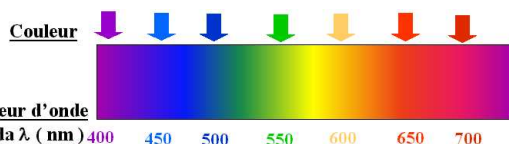
Une espèce qui n'absorbe que dans l'UV est incolore.

La couleur de la solution ou couleur perçue est la couleur complémentaire de la couleur absorbée au λ_{max} .

Remarque : Lorsque l'espèce absorbe dans plusieurs domaines de longueur d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.



Doc. 2 Couleurs et ordres de grandeur des longueurs d'onde des radiations visibles. Deux couleurs complémentaires sont diamétralement opposées.



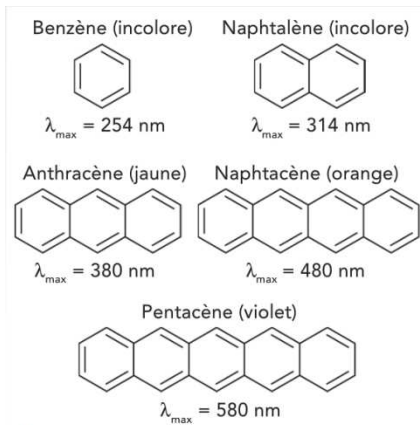
Longueur d'onde λ (nm) 400 450 500 550 600 650 700

2.5 Lien entre couleur perçue et structure chimique

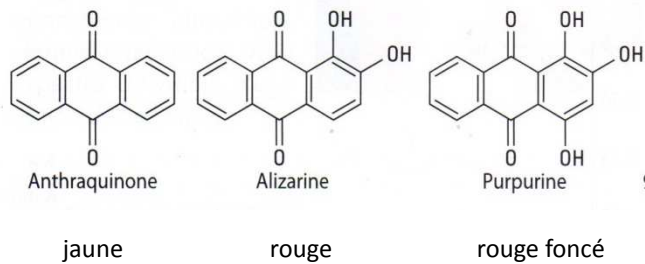
Les molécules organiques possédant de un à six liaisons doubles conjuguées absorbent dans le visible et sont colorées.

Les molécules organiques possédant plus de sept liaisons doubles conjuguées successives absorbent dans l'UV et sont donc incolores.

La présence de certains groupes d'atomes dits groupes chromophores comme les groupes hydroxyles $-OH$, amine $-NH_2$, nitro $-NO_2$, et certains halogènes (Cl, Br, I) est susceptible de modifier le domaine des radiations absorbées par une molécule organique.



S



9

Doc. 3 Formules, longueurs d'onde des maxima d'absorption et couleurs de dérivés du benzène.

3. Spectroscopie Infra Rouge (DIAPORAMA)

3.1 allure d'un spectre IR

La spectroscopie IR est l'étude de l'absorption des espèces organiques pour des rayonnements de longueurs d'onde λ comprises entre 800 nm et 10 000 nm.

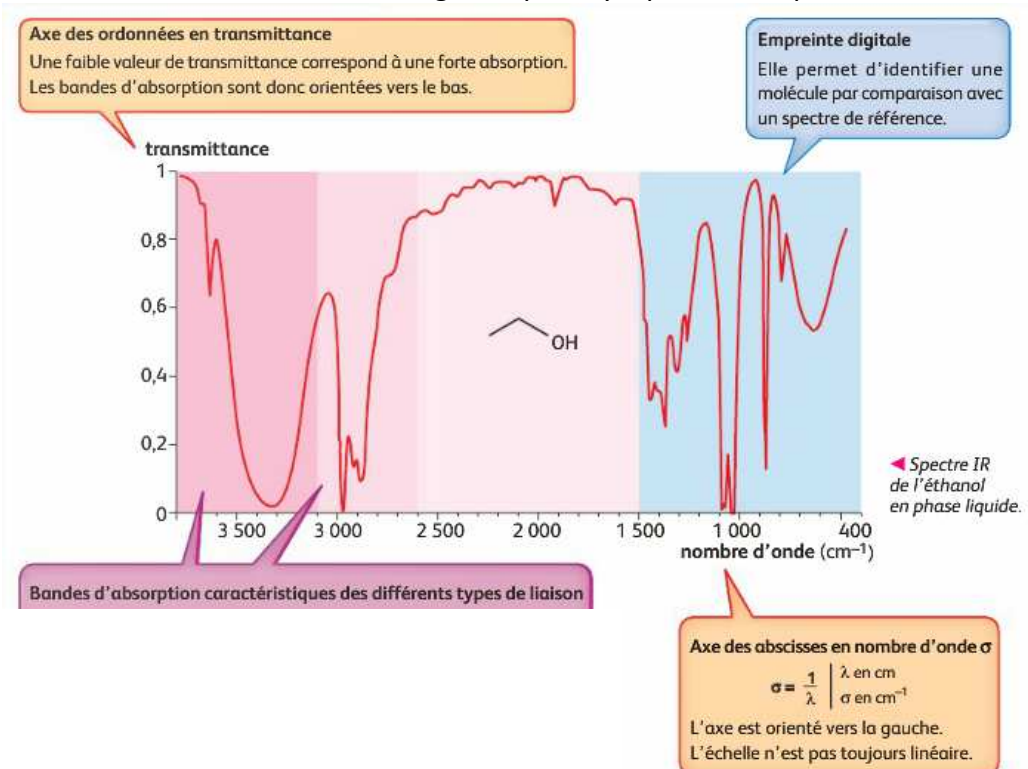
Les spectres IR présentent généralement :

- en abscisse, le $\sigma = \frac{1}{\lambda}$, exprimé en cm^{-1}

L'axe est gradué selon les valeurs décroissantes du nombre d'onde de 4000 à 500 cm^{-1} .

- En ordonnée, la transmittance T (en %)

Une transmittance de 100% signifie qu'il n'y a pas d'absorption.



Les spectres IR sont constitués d'une série de bandes d'absorption qui pointent vers le bas.

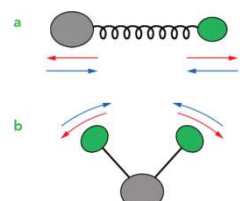
3.2 Origine du spectre

Les liaisons chimiques se mettent à vibrer lorsqu'elles sont soumises à des rayonnements IR.

- vibration d'élongation

- vibration de déformation angulaire

Lorsque la vibration d'une liaison est excitée, la molécule absorbe le rayonnement IR, la transmittance chute, ce qui génère une bande d'absorption.



Doc. 10 Deux types de vibration : élongation longitudinale (a) ou déformation angulaire (b).

3.3 Exploitation des spectres IR

On distingue deux zones principales dans un spectre IR :

- $4000 > \sigma > 1400 \text{ cm}^{-1}$: bandes caractéristiques des liaisons
- $1400 > \sigma > 500 \text{ cm}^{-1}$: partie complexe propre à chaque composé appelée

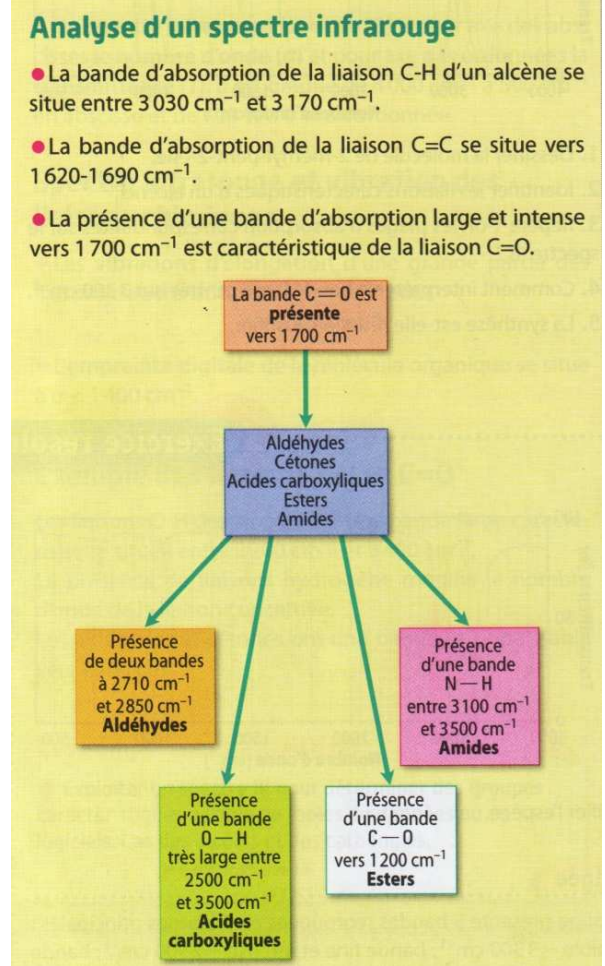
Un spectre IR renseigne donc sur présents dans la molécule

3.4 Bandes d'absorption caractéristiques

Les tables de données IR indiquent le nombre d'onde des liaisons caractéristiques et l'intensité de la bande.

Liaison	Nombre d'ondes $\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Intensité ⁽¹⁾
O-H _{libre} ⁽²⁾	3580-3650	F; fine
O-H _{lié} ⁽²⁾	3200-3400	F; large
N-H	3100-3500	M
C _{tri} -H ⁽³⁾	3000-3100	M
C _{tri} H _{aromat.} ⁽⁴⁾	3030-3080	M
C _{tét} -H ⁽⁵⁾	2800-3000	F
C _{tri} -H _{aldéhyde}	2750-2900	M
O-H _{acide carb.}	2500-3200	F; large
C=O _{ester}	1700-1740	F
C=O _{aldéh. cétone}	1650-1730	F
C=O _{acide}	1680-1710	F
C=C	1625-1685	M
C=C _{aromat.}	1450-1600	M
C _{tét} -H	1415-1470	F
C _{tét} -O	1050-1450	F
C _{tét} -C _{tét}	1000-1250	F

- (1) L'intensité traduit l'importance de l'absorption : F : forte ; M : moyenne.
 (2) O-H_{libre} : sans liaison hydrogène ; O-H_{lié} : avec liaison hydrogène.
 (3) C_{tri} : correspond à un carbone trigonal (engagé dans une double liaison).
 (4) **aromat.** : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène c1ccccc1 ou ses dérivés.
 (5) C_{tét} : correspond à un carbone tétragonal (engagé dans quatre liaisons simples).

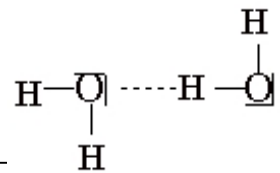


Remarque :

- plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde est
- la présence de liaisons conjuguées affaiblie la liaison et le nombre d'onde

3.5 mise en évidence de la liaison hydrogène

Ex : Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau :



La présence de liaisons hydrogène se traduit sur le spectre IR par la présence d'une bande très..... et trèsautour de cm^{-1} .

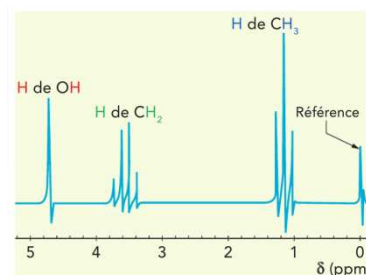
La liaison O-H se trouve dans les les
 A l'état gazeux : pas de liaison hydrogène. Liaison notée Bande vers
 A l'état liquide : liaison hydrogène notée Bande d'absorption comprise entre

4. Spectroscopie RMN (DIAPORAMA)

4.1 principe de la RMN

Certains noyaux peuvent absorber des radiations électromagnétiques à une fréquence donnée lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Cette fréquence est appelée fréquence de résonance et ce phénomène est désigné sous le nom de **résonance magnétique nucléaire (RMN)**. L'étude sera ici limitée à la RMN du noyau de l'atome d'hydrogène ^1H ou **RMN du proton**.

La fréquence de résonance des protons d'une molécule dépend de leur environnement électronique, et la RMN permet, par exemple, de distinguer, dans la molécule d'éthanol, les protons du groupe méthyle CH_3 , de ceux du groupe méthylène CH_2 et de celui du groupe hydroxyle OH



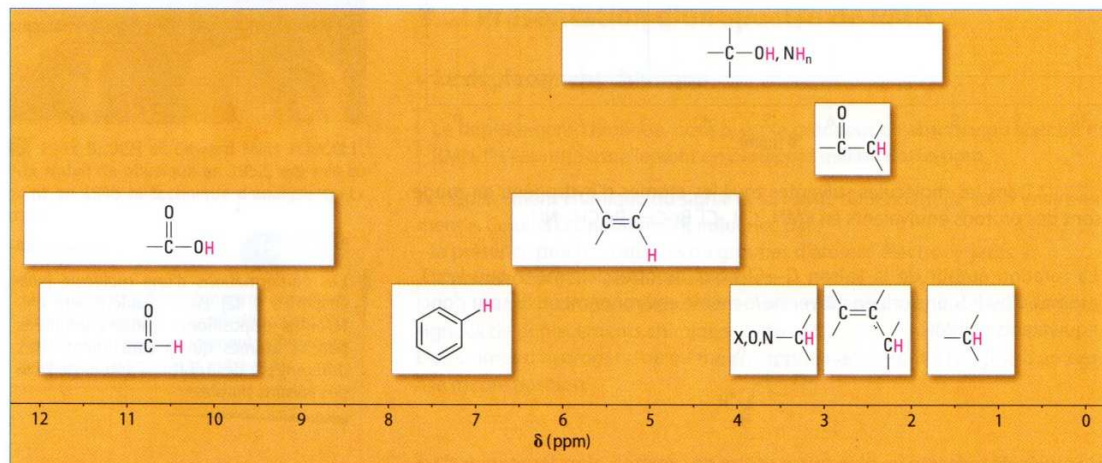
Doc. 16 Spectre de RMN de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$.

L'analyse d'un spectre RMN permet de déterminer la d'une molécule.

4.2 Exemples de spectres; déplacement chimique

la position de chaque signal (constitué d'un ou de plusieurs pics) est repérée en abscisse par le **déplacement chimique** Il s'agit d'une grandeur exprimée en (ppm) qui situe la fréquence de résonance par rapport à une référence (TMS) choisie comme origine.

Les **valeurs des déplacements chimiques** sont le plus souvent comprises entre (voir fiche annexe)



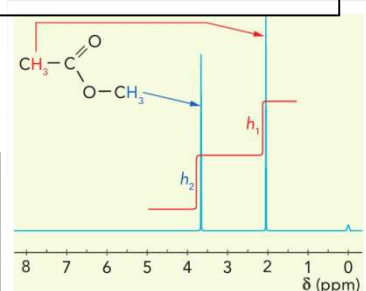
10 Gammes de déplacements chimiques pour les principaux groupes caractéristiques.

Le déplacement chimique d'un proton dépend de Celui-ci est notamment par :

- La présence proche d'atomes ou groupes d'atomes
- La présence proche de liaisons

4.3 Protons équivalents

Des protons qui ont le chimique dans une molécule sont Des protons équivalents résonnent pour la de déplacement chimique δ .

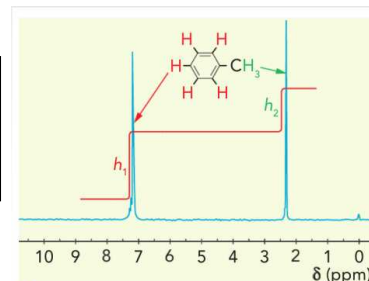


Doc. 18 Spectre de RMN de l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-C(=O)-O-CH}_3$.

4.4 Intégration du signal

Dans un spectre de RMN, la courbe d'intégration permet de déterminer le résonant pour une valeur donnée du déplacement chimique δ .

Dans certains cas, le nombre de protons est directement indiqué sur le spectre au niveau des différents signaux.



Doc. 17 Spectre de RMN du toluène $C_6H_5-CH_3$.

4.5 Multiplicité du signal; règle des (n + 1)-uplets

Un proton, ou un groupe de protons équivalents, ayant protons équivalents voisins, c'est-à-dire portés par des atomes de, donne, par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de pics appelé multiplet.

Multiplet obtenu par couplage avec 1 proton voisin/2 protons voisins/3.....etc:

...../...../...../...../...../.....

Les protons des groupes hydroxyle -OH, carboxyle -CO₂H, amine -NH₂ ou -NH- ne peuvent se coupler avec d'autres atomes d'hydrogène : ils donnent des

Fiche annexe

Ⓒ Déplacements chimiques δ des protons en RMN

Méthyne -CH ₃		Méthylène -CH ₂ -		Méthyne -CH-	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ -C	0,9	C-CH ₂ -C	1,3	C-CH-C	1,5
CH ₃ -C-O	1,4	C-CH ₂ -C (cycle)	1,5	C-CH-C-O	2,0
CH ₃ -C=C	1,6	C-CH ₂ -C-O	1,9	C-CH-Ar	3,0
CH ₃ -Ar ⁽¹⁾	2,3	C-CH ₂ -C=C	2,3	C-CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-R ⁽²⁾⁽³⁾	2,2	C-CH ₂ -Ar	2,7	C-CH-O-R	3,7
CH ₃ -CO-Ar	2,6	C-CH ₂ -CO-R	2,4	C-CH-O-H	3,9
CH ₃ -CO-O-R	2,0	C-CH ₂ -CO-O-R	2,2	C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4	C-CH ₂ -O-R	3,4	C-CH-N	2,8
CH ₃ -CO-N-R	2,0	C-CH ₂ -O-H	3,6	C-CH-Cl	4,0
CH ₃ -O-R	3,3	C-CH ₂ -O-Ar	4,3	C-CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -OH	3,4	C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	C-CH-Br	3,6
CH ₃ -O-Ar	3,8	C-CH ₂ -N	2,5	C-CH-C-Br	1,7
CH ₃ -O-CO-R	3,7	C-CH ₂ -C=C-CO	2,4	C-CH-I	4,2
CH ₃ -N	2,3	C-CH ₂ -Cl	3,4	C-CH-C-I	1,9
CH ₃ -C=C-CO	2,0	C-CH ₂ -C-Cl	1,7	C-CH-C≡N	2,7
CH ₃ -Cl	3,0	C-CH ₂ -Br	3,3		
CH ₃ -C-Cl	1,5	C-CH ₂ -C-Br	1,7		
CH ₃ -Br	2,7	C-CH ₂ -I	3,1		
CH ₃ -C-Br	1,7	C-CH ₂ -C-I	1,8		
CH ₃ -I	2,2	-CH ₂ -C≡N	2,3		
CH ₃ -C-I	1,9	C-CH ₂ -C-C=C	1,5		
CH ₃ -C≡N	2,0	-CO-CH ₂ -Ar	3,8		

(1) Ar : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène ou ses dérivés.

(2) R : désigne un radical alkyle comme les radicaux méthyle -CH₃, éthyle -C₂H₅, etc.

(3) -CO- : désigne le groupe C=O, présent dans les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les amides, les anhydrides d'acides, etc.

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
-C=CH ₂	5,3	R-CO-H	9,9	-C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	Ar-CO-H	9,9	R-OH	0,5-5,5
C ₆ H ₆	7,2	H-CO-O	8,0	Ar-OH	4,2-7,1
Ar-H	7,0-9,0	H-CO-N	8,0	R-NH-	0,6-5
R-C≡C-H	3,1	-CO-OH	8,5-13	R-CO-NH-	5-8,5