

PARTIE I : OBSERVER

- Mettre en oeuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée.
- Exploiter des spectres UV-visible.
- 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 pour alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Connaître les règles de nomenclature de ces composés ainsi que celles des alcanes et des alcènes.
- 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.

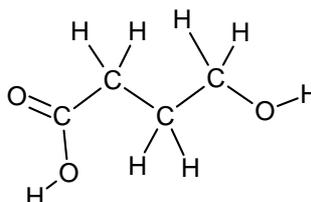
Chapitre 4 Analyse Spectrale

I. Les molécules organiques

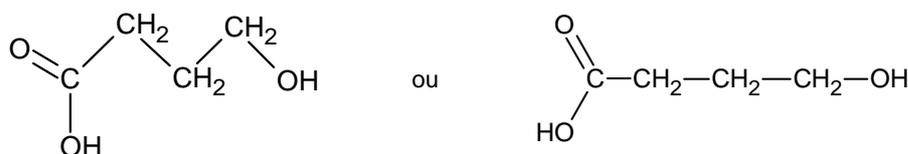
I.1 Les formules d'une molécule

Considérons la molécule d'acide 4-hydroxybutanoïque de **formule brute** : $C_4 H_8 O_3$

La **formule éclatée** ou **développée** de cette molécule s'écrit :



La formule **semi-développée** ou **semi-éclatée** s'écrit :

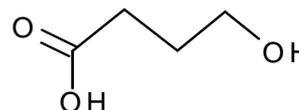


La **formule topologique** est une manière de représenter très rapidement une molécule organique.

Dans une formule topologique :

- une chaîne carbonée est représentée par une ligne brisée.
- Les atomes autres que ceux de carbone et d'hydrogène sont écrits.
- Les atomes d'hydrogène fixés à un atome autre que le carbone sont écrits.

Ainsi, l'acide 4-hydroxybutanoïque a pour **formule topologique** :



I.2 Alcanes et alcènes

Les **alcanes** et les **alcènes** sont des molécules organiques appelées **hydrocarbures** car exclusivement formées par du carbone et de l'hydrogène.

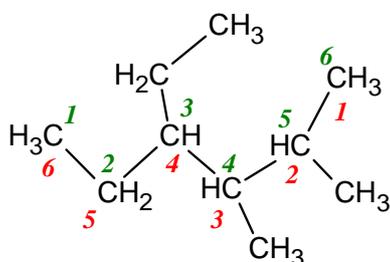
Les **alcanes** sont des **hydrocarbures saturés** car ils ne contiennent que des liaisons simples

Les **alcènes** sont des **hydrocarbures insaturés** (présence de liaisons multiples) car ils contiennent une liaison double.

Nomenclature :

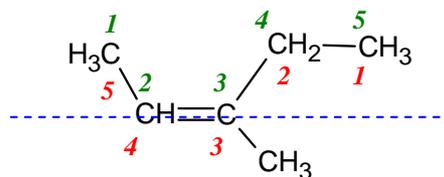
Préfixe	Groupe alkyle Terminaison : -yle	Alcane linéaire Terminaison : -ane Formule générale : C_nH_{2n+2}	Alcène linéaire Terminaison : -ène Formule générale : C_nH_{2n}
$n = 1$ Meth...	Méthyle $CH_3 -$	Méthane CH_4	
$n = 2$ Eth...	Ethyle $CH_3 - CH_2 -$	Ethane $CH_3 - CH_3$	Ethène (ou éthylène) $CH_2 = CH_2$
$n = 3$ Prop...	Propyle $C_3H_7 -$	Propane $CH_3 - CH_2 - CH_3$	Propène (ou propylène) $CH_2 = CH - CH_3$
$n = 4$ But...	Butyle $C_4H_9 -$	Butane C_4H_{10}	But-1-ène $CH_2 = CH - CH_2 - CH_3$ Z ou E But-2-ène $CH_3 - CH = CH - CH_3$
$n = 5$ Pent...	Pentyle $C_5H_{11} -$	Pentane C_5H_{12}	Pentène C_5H_{10}
$n = 6$ Hex...	Hexyle $C_6H_{13} -$	Hexane C_6H_{14}	Hexène C_6H_{12}
$n = 7$ Hept...	Heptyle $C_7H_{15} -$	Heptane C_7H_{16}	Heptène C_7H_{14}
$n = 8$ Oct...	Octyle $C_8H_{17} -$	Octane C_8H_{18}	Octène C_8H_{16}
$n = 9$ Non...	Nonyle $C_9H_{19} -$	Nonane C_9H_{20}	Nonène C_9H_{18}
$n = 10$ Déc...	Décyle $C_{10}H_{21} -$	Décane $C_{10}H_{22}$	Décène $C_{10}H_{20}$

Exemples :



4-éthyl-2,3-diméthylhexane

3-éthyl-4,5-diméthylhexane

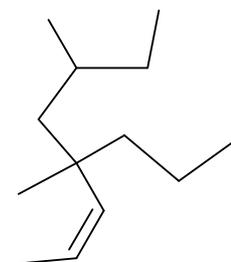


(Z)-3-méthylpent-2-ène

(Z)-3-méthylpent-3-ène

Questions :

- Donner la formule brute de cet hydrocarbure.
- S'agit-il d'un alcane ou d'un alcène ? Justifier à l'aide de la formule brute.
- Nommer cette molécule.



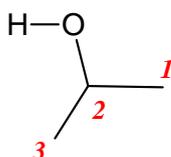
1.3 Groupes caractéristiques

- Les alcools :

Terminaison **-ol**

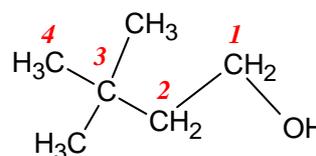
Groupe fonctionnel : **hydroxyle** -OH

Exemples :



Propan-**2-ol**

Alcool secondaire



3,3-diméthylbutan-**1-ol**

Alcool primaire

Carbone fonctionnel : atome de carbone de la chaîne carbonée qui porte le groupe fonctionnel.

Alcool primaire : carbone fonctionnel lié à **un** autre atome de carbone.

Alcool secondaire : carbone fonctionnel lié à **deux** autres atomes de carbone.

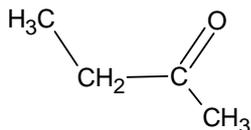
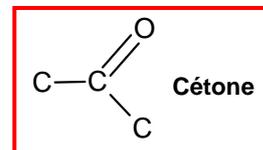
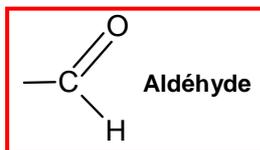
Alcool tertiaire : carbone fonctionnel lié à **trois** autres atomes de carbone.

- Les aldéhydes et les cétones :

Terminaison aldéhyde **-al** Terminaison cétone : **-one**

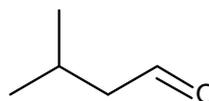
Groupe fonctionnel : **carbonyle**

Exemples :



~~Butan-2-one~~

Butan**one**



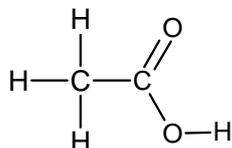
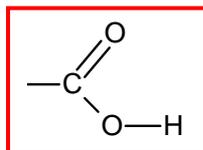
3-méthylbutanal

- Les acides carboxyliques :

Terminaison **-oïque**

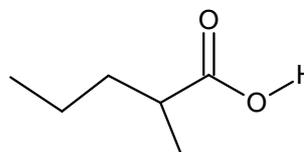
Groupe fonctionnel : **carboxyle**

Exemples :



Acide éthano**ïque**

Acide acétique



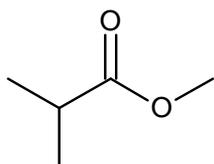
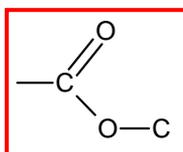
Acide 2-méthylpentano**ïque**

- Les esters :

Terminaison **-oate de -yle**

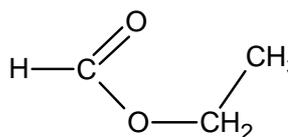
Groupe fonctionnel : **ester**

Exemples :



Méthylpropanoate de méthyle

~~2-méthylpropanoate de méthyle~~

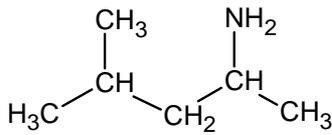
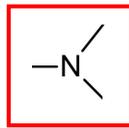


Méthanoate d'éthyle

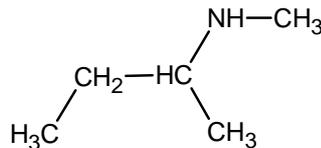
- Les amines :

Terminaison **-amine**
Groupe fonctionnel : **amine**

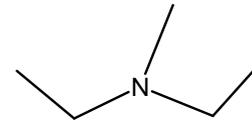
Exemples :



4-méthylpentan-2-amine



N-méthylbutan-2-amine

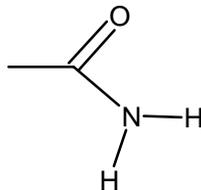
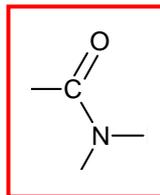


N-éthyl-N-méthyléthylamine

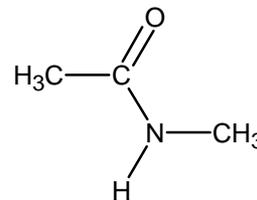
- Les amides :

Terminaison **-amide**
Groupe fonctionnel : **amide**

Exemples :

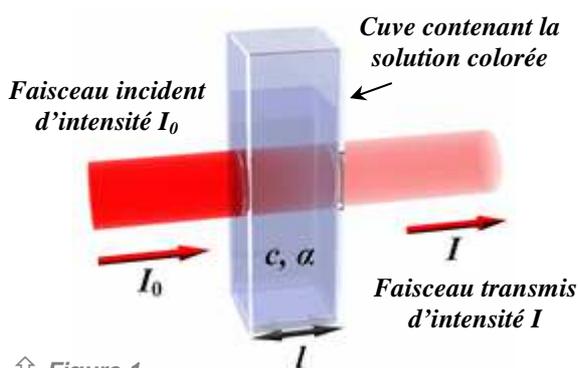


Ethanamide



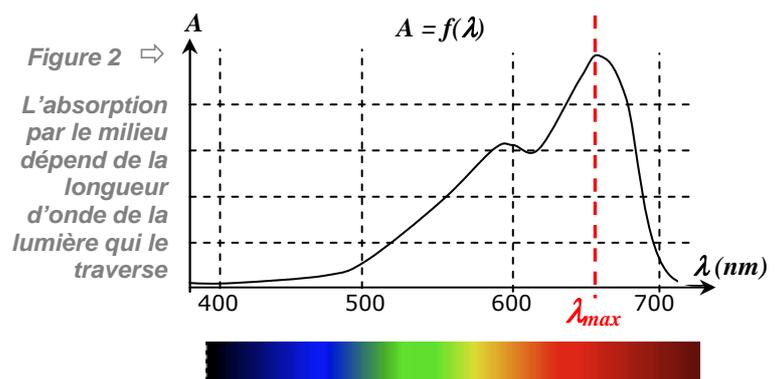
N-méthyléthylamine

II. Spectroscopie UV - Visible



Lorsqu'un faisceau de lumière polychromatique contenant toutes les longueurs d'onde du visible traverse une espèce colorée dissoute dans un solvant, l'intensité du faisceau transmis I est inférieure à l'intensité I_0 .

Cette diminution d'intensité est due à l'absorption plus ou moins importante par la substance colorée de certaines des longueurs d'onde incidentes.

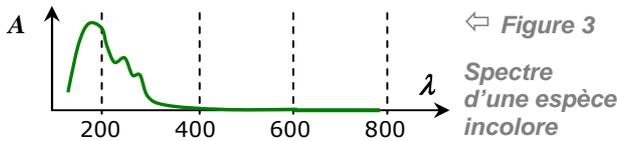


Pour chaque longueur d'onde, on définit alors :

- la transmittance : $T = \frac{I}{I_0}$
- l'absorbance (sans unité) : $A = -\log T$

Chaque longueur d'onde de la lumière incidente va être plus ou moins arrêtée par l'espèce dissoute (figure 2)

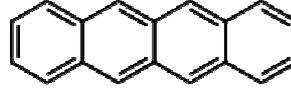
Dans le cas d'une espèce incolore en solution (eau sucrée par exemple), $A = 0$ quelque soit λ_{visible} (fig. 3)



A noter :

Plus une molécule organique possède de **doubles liaisons conjuguées** plus son maximum d'absorption est décalé vers les grandes longueurs d'onde.

Ainsi, les molécules organiques possédant plus de 6 doubles liaisons conjuguées absorbent dans le visible ($\lambda_{\text{max}} > 400 \text{ nm}$)



9 liaisons conjuguées :
($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$)

Le spectre d'une espèce dissoute dans un solvant donné contient une ou plusieurs larges bandes d'absorption.

Lorsqu'une espèce chimique absorbe dans un seul domaine de longueur d'onde, sa couleur en solution est la couleur complémentaire de celle absorbée.

Si l'espèce absorbe dans plusieurs domaines, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires de celles des radiations absorbées.

Chaque bande est caractérisée par :

- L'abscisse λ_{max} de son maximum d'absorption.
- La valeur du coefficient d'absorption molaire ϵ (epsilon) de l'espèce pour λ_{max} .

Le coefficient d'absorption molaire ϵ caractérise la capacité qu'a une espèce donnée à absorber la lumière d'une longueur d'onde donnée.



Figure 4 : Roue des couleurs

Questions :

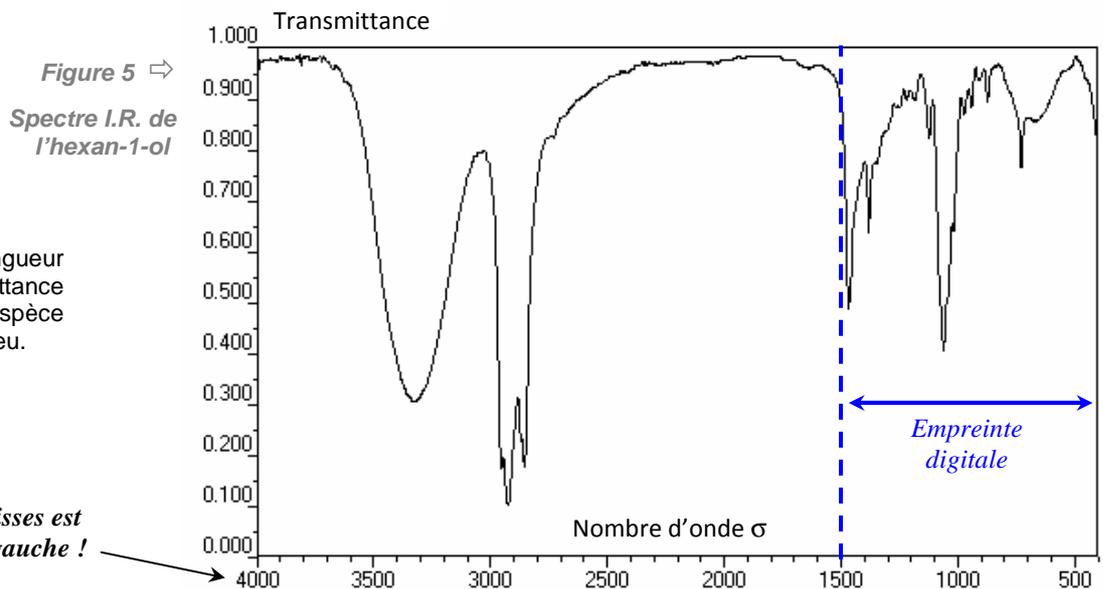
- Quelle est la couleur probable de la solution analysée à la figure 2 ?
- Si pour une longueur d'onde de 670 nm l'intensité transmise est nulle, déterminer la valeur de la transmittance.
- Si l'espèce dissoute dans la cuve n'absorbe pas du tout l'intensité lumineuse pour $\lambda = 405 \text{ nm}$, déterminer la valeur de l'intensité transmise I . En déduire la transmittance T à cette longueur d'onde.
- Déterminer alors l'absorbance de l'espèce à 405 nm et à 670 nm .
- Pour l'espèce considérée, que vaut $\epsilon(405 \text{ nm})$?

III. Spectroscopie infrarouge (IR)

Les spectres IR présentent généralement :

- le **nombre d'onde σ** (sigma) en abscisse avec :
- la **transmittance T** en ordonnée.
(ou parfois l'**absorbance A**)

$$\sigma = \frac{1}{\lambda} \quad \left| \begin{array}{l} \sigma \text{ en } m^{-1} \\ \lambda \text{ en } m \end{array} \right.$$



A noter :

Si pour une longueur d'onde la transmittance est grande alors l'espèce chimique absorbe peu.

L'axe des abscisses est orienté vers la gauche !

Chaque bande d'absorption est associée à un type de liaison, principalement caractérisé par les deux atomes liés et par la multiplicité de la liaison.

Analyse du spectre :

- De 400 à 1500 cm^{-1} la zone se nomme **empreinte digitale** de la molécule. Cette zone n'est exploitée qu'en comparaison avec un spectre de référence.
- De 1500 à 4000 cm^{-1} , on observe des pics vers le bas de largeur et d'intensité variables. Cette zone permet d'identifier la présence de certains types de liaisons de la molécule et d'en déduire la nature des groupes caractéristiques (alcool, aldéhyde, ...)

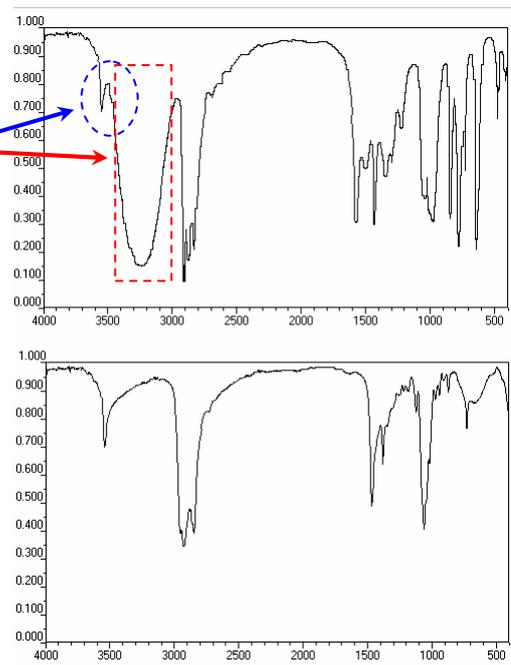
Type de liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Largeur de bande	Intensité d'absorption
O – H en phase gazeuse	3500 à 3700	Fine	Moyenne
O – H en phase condensée	3200 à 3400	Large	Forte
N – H en phase gazeuse	3300 à 3500	Fine	Faible
N – H en phase condensée	3100 à 3300	Large	Forte
C – H (C trigonal)	3000 à 3100	Large	Moyenne à forte
C – H (C tétragonal)	2800 à 3000	Large	Forte
C = O	1700 à 1800	Fine	Forte
C – C	1100 à 1200	Variable	Très faible
C = C	1500 à 1700	Variable	Moyenne à forte

A noter :

Les **liaisons hydrogène** qui apparaissent en phase condensée (solide ou liquide) entre les molécules possédant une liaison O – H se manifestent sur le spectre par une bande large et forte et de nombre d'onde inférieur à celui de la liaison O – H.

Cette nouvelle bande recouvre souvent complètement la bande fine et moyenne de la liaison O – H

La présence de liaisons hydrogène au sein d'un échantillon est mise en évidence sur le spectre IR par la présence d'une bande très large et très forte autour de 3300 cm^{-1}

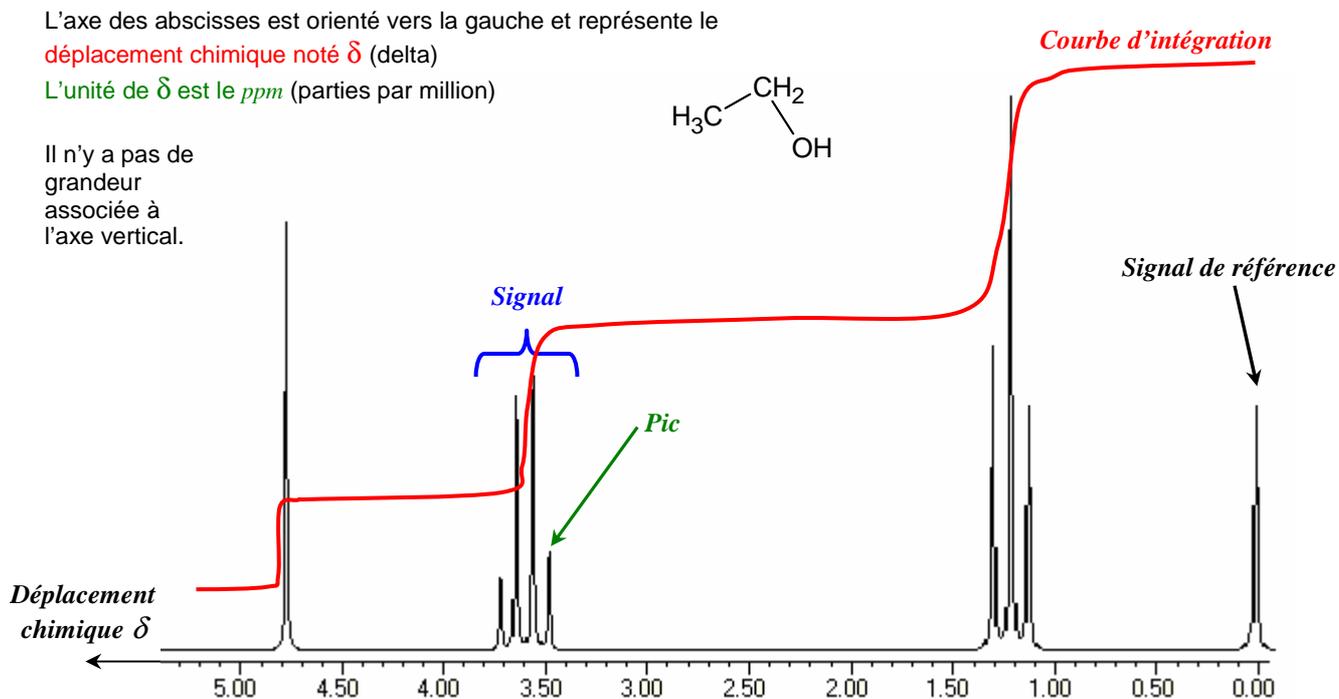


IV. Spectroscopie de RMN

IV.1 Principe

On limitera l'étude à la spectroscopie de RMN de l'atome d'Hydrogène.

Un **noyau d'hydrogène** (= **proton**) est placé dans un champ magnétique. Il peut alors absorber certains quanta d'énergie lorsqu'il est exposé à certaines ondes magnétiques. La fréquence associée à chaque quantum absorbé est appelé **fréquence de résonance**.

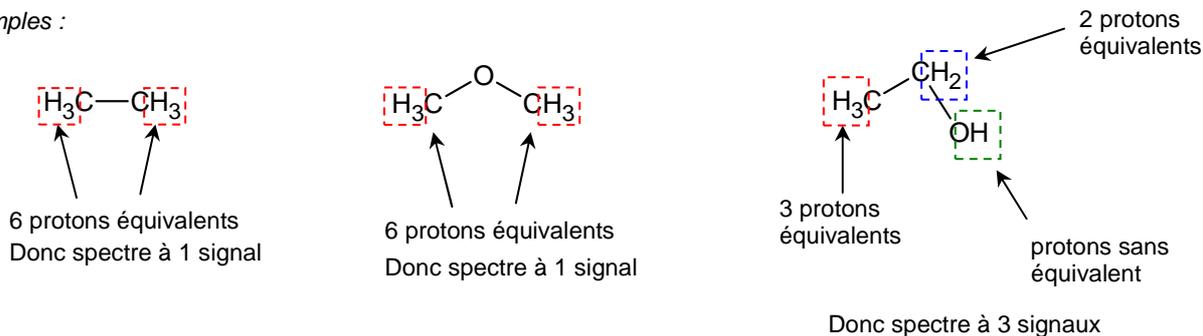


↑ **Figure 7 : Spectre de RMN de l'éthanol**

Chaque série de pics (= signal) correspond à un ou plusieurs atomes d'hydrogène dit de même environnement chimique. On parle alors de protons équivalents

Des protons équivalents ont le même déplacement chimique sur le spectre. Ils sont donc représentés par un même signal sur le spectre.

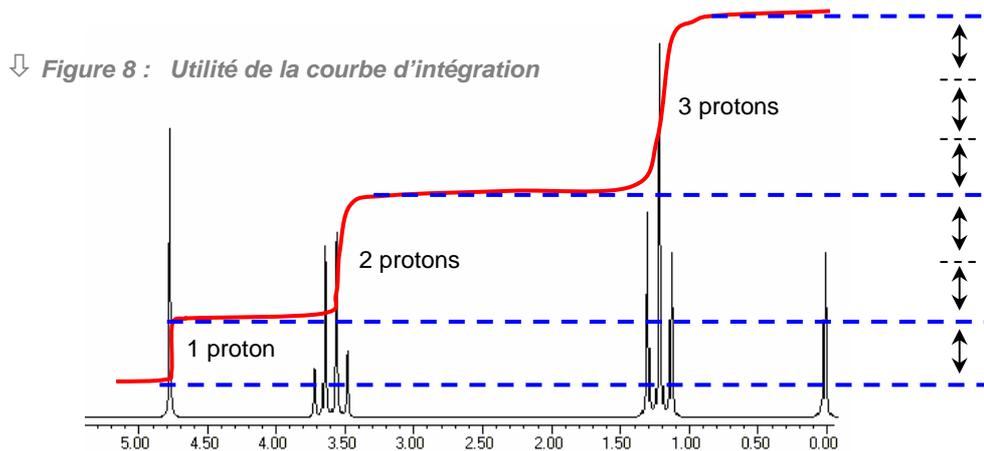
Exemples :



IV.2 Courbe d'intégration

Les spectres de RMN sont souvent accompagnés d'une courbe supplémentaire appelée **courbe d'intégration**.

La hauteur séparant deux paliers successifs de la courbe d'intégration indique le nombre de protons équivalents responsables du signal dans la molécule.

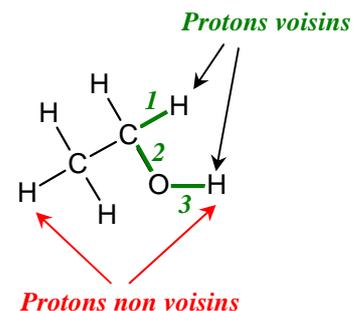


IV.3 Multiplicité des signaux

Un signal de résonance peut comporter un pic (**singulet**) ou plusieurs pics (**multiplet**). Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre protons voisins non équivalents. On parle alors de **couplage**.

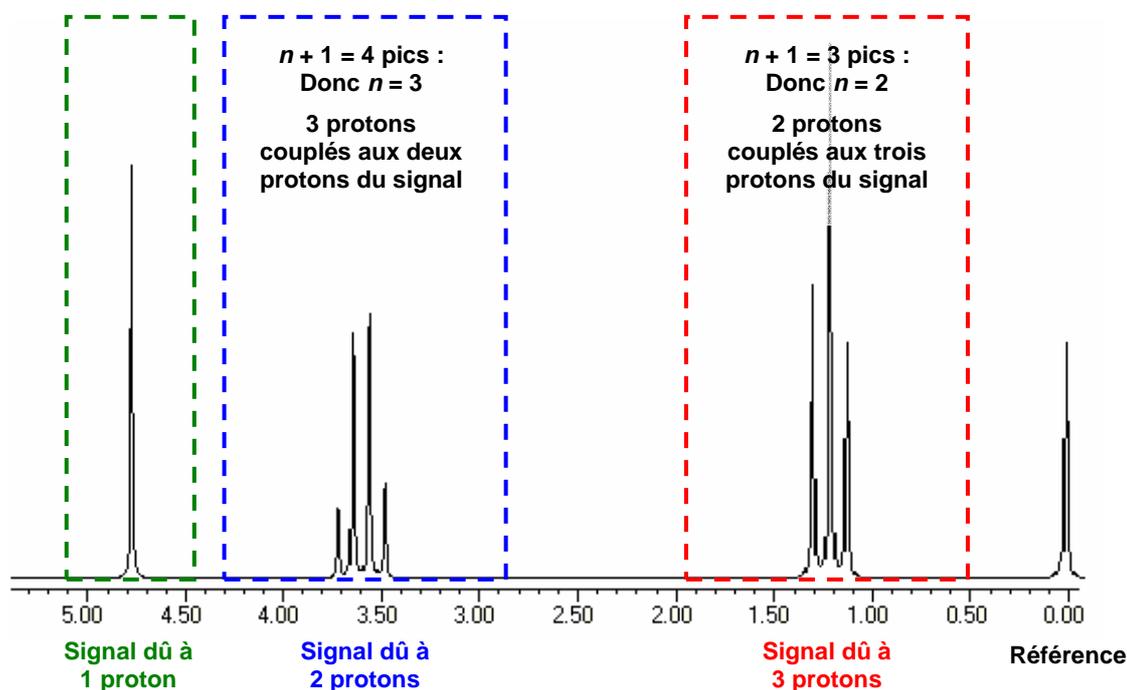
Deux protons sont dit **voisins** s'ils sont séparés par 3 liaisons (simples ou multiples)

Un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins qui ne leur sont pas équivalents, présentent un signal de résonance avec $n + 1$ pics.



A noter :

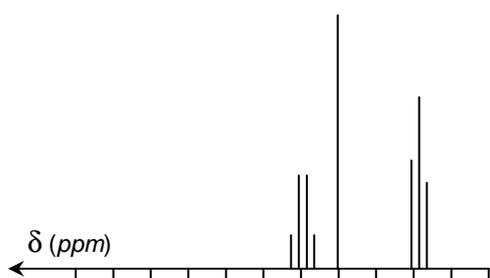
Les protons des groupes hydroxyle, carboxyle et amine ne peuvent se coupler. Ils apparaissent toujours sous la forme de singulet.



↑ Figure 9 : Couplages entre protons « voisins »



Questions :



On considère le spectre de RMN de la butanone.

- Donner la formule semi-développée de cette molécule
- D'après la formule, combien de groupes de protons équivalents trouve-t-on dans cette molécule ?
- Attribuer à chacun des trois signaux de ce spectre le groupe de protons équivalents qui en est responsable.
- Représenter sur ce spectre l'allure de la courbe d'intégration.