

# A. Observer : Ondes et matière

## Chap 04 : Analyse spectrale

1. QUELLES SONT LES FAMILLES COURANTES EN CHIMIE ORGANIQUE.....	Ex. 14, 18, 21, 36, 41.....	1
1.1. Les alcanes.....	p.102 à 115.....	1
1.2. Les alcènes.....		1
1.3. Quelques groupes caractéristiques et fonctions.....	Ex. 11, 16, 24, 31, 39.....	1
2. COMMENT INTERPRÉTER UN SPECTRE UV-VISIBLE.....	p.102 à 115.....	4
2.1. Le principe ▶ TP 08.....		4
2.2. Spectres d'absorption et couleur.....		4
2.3. Lien entre la couleur perçue et structure chimique.....		4
3. QUELS RENSEIGNEMENTS FOURNIT UN SPECTRE INFRAROUGE ? ▶ ACTIVITÉ 06.....		4
3.1. Principe.....		4
3.2. Spectres infrarouges.....		5
3.3. Bandes d'absorption caractéristiques.....		5
3.4. Groupe OH et liaison hydrogène.....		6
4. COMMENT INTERPRÉTER UN SPECTRE DE RMN ? ▶ ACTIVITÉ 06.....		6
4.1. Principe des spectres RMN du proton.....		6
4.2. Le déplacement chimique.....		6
4.3. Effet d'écran, Blindage.....		6
4.4. Protons équivalents.....		6
4.5. Multiplicité du signal ; règle des (n+1).....		6
4.6. Intégration du signal.....		7
4.7. Détermination de la formule d'une molécule.....		7
5. UTILISATIONS DES SPECTRES.....		7
6. CE QU'IL FAUT SAVOIR.....		7

### 1. Quelles sont les familles courantes en chimie organique

#### 1.1. Les alcanes

Les alcanes non cycliques ont pour formule brute  $C_nH_{2n+2}$ , leurs atomes sont associés uniquement par des liaisons covalentes simples.

Le nom des alcanes non cycliques et non ramifiés :

méthane	éthane	propane	butane	pentane	hexane	heptane
CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - CH <sub>3</sub>

A partir de quatre atomes de carbone, le squelette peut compter des ramifications.

On nomme un alcane ramifié en considérant qu'il est formé d'une chaîne principale sur laquelle se fixent des groupes.

CH <sub>3</sub> -	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> - CH <sub>2</sub> -	CH <sub>3</sub> - (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - CH <sub>2</sub> -
<b>groupe méthyle</b>	<b>groupe éthyle</b>	<b>groupe propyle</b>	<b>groupe butyle</b>	<b>groupe pentyle</b>	<b>groupe hexyle</b>

**Étape 1 :** On cherche la chaîne carbonée la plus longue. C'est elle qui donne son nom à l'alcane.

**Étape 2 :** En préfixe, on ajoute le nom (sans le e final) du groupe fixé sur la chaîne principale.

On repère sa position en numérotant la chaîne principale afin de donner le plus petit nombre au carbone qui porte le groupe. Ce nom est placé devant le nom du groupe.

**Étape 3 :** Lorsqu'il y a plusieurs groupes identiques, on place le préfixe di-, tri-, tétra- devant le nom du groupe.

**Étape 4 :** Lorsqu'il y a des groupes différents, on les nomme dans l'ordre alphabétique. Le plus petit nombre étant affecté au groupe placé en tête dans l'ordre alphabétique.

#### 1.2. Les alcènes

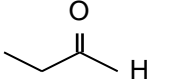
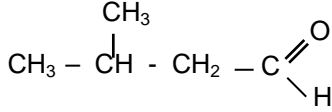
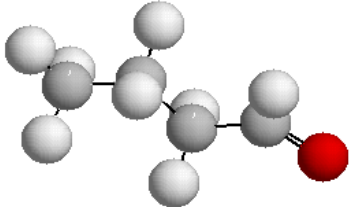
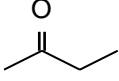
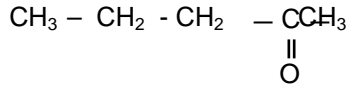
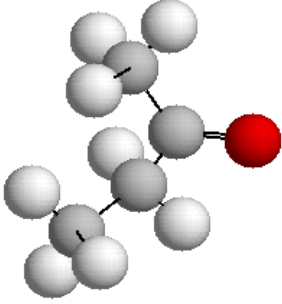

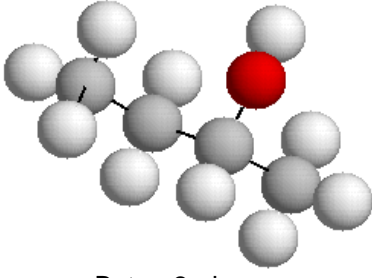
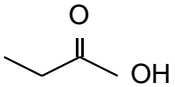
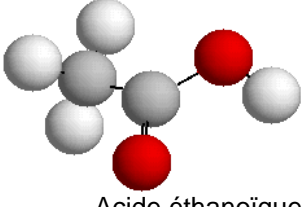
Un alcène est un hydrocarbure dont la chaîne carbonée renferme une liaison **double**. On dit que la molécule est **insaturée**. La formule brute d'un alcène non cyclique peut s'écrire  $C_n H_{2n}$ . Le nom d'un alcène se déduit du nom de l'alcane correspondant en remplaçant la terminaison **-ane** par la terminaison **-ène**.

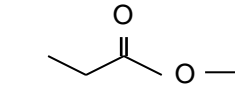
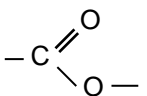
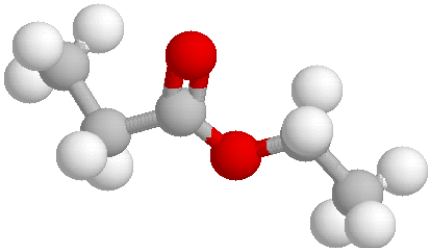
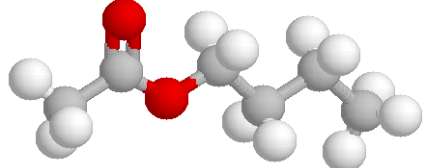
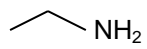

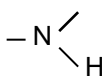
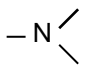
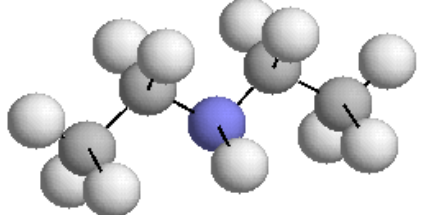
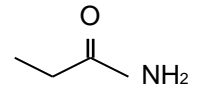
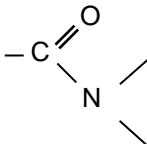
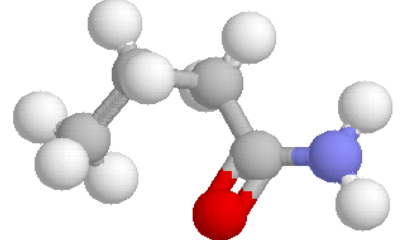
On indique la place de la double liaison en numérotant les atomes de carbone de la chaîne carbonée de façon à donner aux atomes de carbone portant la double liaison les plus petits numéros. Cette numérotation est inutile pour les deux premiers alcènes, à savoir l'éthène (communément appelé éthylène) et le propène.

CH <sub>2</sub> = CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> = CH - CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> = CH - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> - CH = CH - CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> = CH - CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub>
éthène (éthylène)	propène	but-1-ène	but-2-ène (2 stéréoisomères)	pent-1-ène

#### 1.3. Quelques groupes caractéristiques et fonctions

Les molécules organiques comportent deux parties : un squelette carboné et des groupes caractéristiques. Les molécules qui possèdent le même groupe caractéristique ont des propriétés chimiques communes. Ces propriétés définissent une fonction chimique.

Famille		Exemple	Groupe caractéristique	Exemple	Nom	Test de reconnaissance
Composés carbonylés	<b>Aldéhyde</b>	 propanal  3-méthylbutanal	$-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{H} \end{array}$	 Butanal	<b>alcanAL</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le groupe carbonyle est toujours situé à l'extrémité de la chaîne carbonée</li> </ul>
	<b>céto ne</b>	 butanone  Pentan-2-one	$-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{  } \\ \text{O} \end{array} -$	 butanone	<b>alcanONE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Le groupe carbonyle est toujours lié à deux atomes de carbone. Il faudra donc préciser la place du groupe carbonyle</li> </ul>
<b>alcool</b>	 éthanol $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ Propan-2-ol $(\text{CH}_3)_3 \text{COH}$ 2-méthylpropan-2-ol	- OH	 Butan-2-ol	<b>alcanOL</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Il faut préciser la place du groupe hydroxyde</li> </ul>	
<b>Acide carboxylique</b>	 acide propanoïque	$-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{/} \\ \text{OH} \end{array}$	 Acide éthanoïque	<b>ACIDE alcanOIQUE</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Les solutions aqueuses d'acides carboxyliques ont un pH inférieures à 7</li> </ul>	

<p><b>Ester</b></p>	 <p>Propanoate de méthyle</p>		 <p>Propanoate d'éthyle</p>  <p>Ethanoate de butyle</p>	<p><b>AlcanOATE de AlkYLE</b></p>	<p>➤ Le nom d'un ester est en deux parties : le nom de la chaîne carbonée contenant le groupe C=O, qui prend la terminaison -oate, et suivi du nom du groupe alkyle fixé sur l'oxygène</p>
<p><b>Amines</b></p>	 <p>éthylamine</p>  <p>diéthylamine</p> <p>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>N triéthylamine</p>	<p>-NH<sub>2</sub></p>  	 <p>diéthylamine</p>	<p><b>alkylAMINE</b></p>	<p>➤ L'atome d'azote est lié à 0, 1 ou 2 atomes d'hydrogène</p>
<p><b>Amides</b></p>	 <p>éthanamide</p>		 <p>Butanamide</p>	<p><b>alcanAMIDE</b></p>	<p>➤ L'atome d'azote est lié à 0, 1 ou 2 atomes d'hydrogène</p>

## 2. Comment interpréter un spectre UV-visible

### 2.1. Le principe ► TP 08

La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre **la lumière et la matière**.

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique d'analyse d'échantillons et d'identification d'espèces chimiques organiques ou inorganiques.

Dans un spectrophotomètre, on fait passer une radiation électromagnétique à travers une solution. Pour certaines longueurs d'onde, l'intensité  $I$  de la radiation transmise est inférieure à l'intensité  $I_0$  de la radiation incidente : la solution a absorbé de l'énergie. Pour une longueur d'onde donnée, on peut alors définir l'absorbance qui est fonction du rapport de l'intensité transmise sur l'intensité incidente.

*Rappel* : loi de Beer Lambert : L'absorbance  $A$  d'une espèce en solution est donnée par

$$A = \epsilon(\lambda) \cdot \ell \cdot C$$

Avec  $A$  sans unité,  $\ell$  = l'épaisseur de solution traversée,  $C$  la concentration et  $\epsilon(\lambda)$  le coefficient d'absorption molaire.

*Rappel* : UV s'étend de 200 à 380 nm et le visible de 380 à 780 nm

Une espèce est caractérisée en spectroscopie UV-visible par la **longueur d'onde du maximum d'absorption**  $\lambda_{\max}$  et par la valeur du coefficient d'absorption molaire correspondante.

Cette longueur d'onde au maximum d'absorption est donnée dans les tables.

L'absorption d'énergie dans l'UV-visible correspond à **une transition électronique**, c'est-à-dire au passage d'un électron d'un niveau d'énergie plus faible à un niveau d'énergie plus élevé.

### 2.2. Spectres d'absorption et couleur

Le spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance  $A$  en fonction de la longueur d'onde.

Une espèce incolore n'absorbe aucune radiation **du spectre visible**, elle n'absorbe que dans **l'ultraviolet**. Lorsqu'une espèce chimique n'absorbe que dans un seul domaine de longueurs d'onde du visible, sa couleur est **la couleur complémentaire** de celle des radiations absorbées

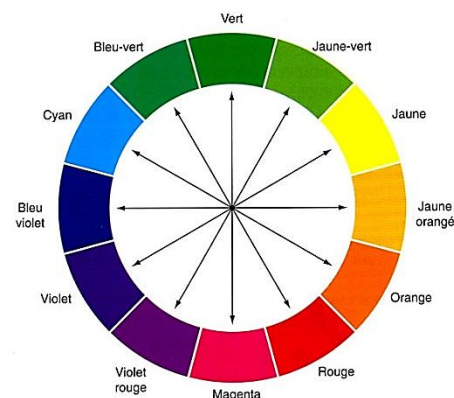
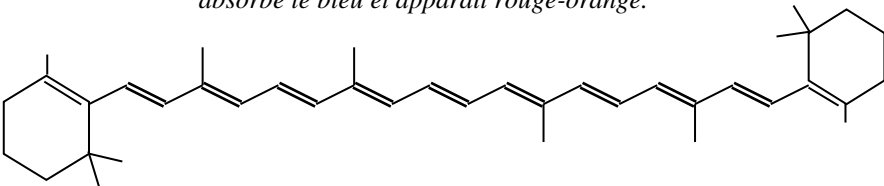
Lorsqu'une espèce chimique absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive **des couleurs complémentaires** des radiations absorbées.

### 2.3. Lien entre la couleur perçue et structure chimique

*Rappel* : Les molécules des matières colorées contiennent un grand nombre de  **doubles liaisons conjuguées**. Plus le nombre de doubles liaisons conjuguées est **grand** et plus la longueur d'onde de la lumière absorbée est **grande**.

Si  $400 \text{ nm} < \lambda (\text{abs}) < 800 \text{ nm}$ , le composé absorbe une partie des radiations visibles qu'il reçoit et nous apparaît **de la couleur complémentaire**.

*Exemple* le  $\beta$ -carotène (présent dans les carottes).  $\lambda (\text{abs}) = 450 \text{ nm}$  : il absorbe le bleu et apparaît rouge-orangé.



Un **groupe chromophore** est un groupe qui permet l'absorption de la lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet.

Exemples :  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$  ;  $-\text{C}=\text{N}-$  ;  $-\text{N}=\text{N}-$  ;  $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$

Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde dans le domaine visible, est dû notamment à la présence de certains **groupes auxochrome**. Un groupe d'atomes pouvant modifier la longueur d'onde d'absorption des chromophores est appelé **groupe auxochrome**.

Exemples :  $-\text{NH}_2$  ;  $-\text{OH}$  ;  $-\text{O}-\text{CH}_3$  ;  $-\text{Br}$

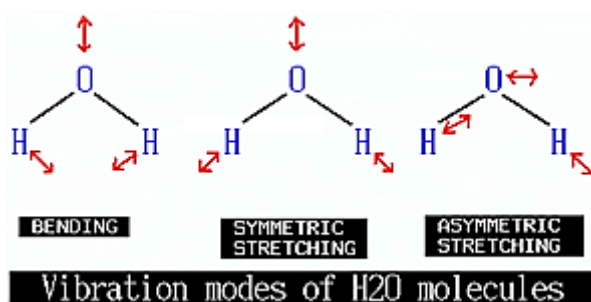
Les molécules des matières colorées contiennent des **groupes chromophores** et parfois des **groupes auxochrome**.

## 3. Quels renseignements fournit un spectre infrarouge ? ► Activité 06

### 3.1. Principe

Les molécules subissent des mouvements de vibration internes. Il existe des vibrations **d'élongation** et des vibrations de **déformation**.

Quand une lumière IR traverse un échantillon (solide, liquide ou gazeux), certaines liaisons absorbent de l'énergie pour



changer de fréquence de vibration, faisant apparaître des bandes dans le spectre.

Le spectre IR renseigne ainsi sur la **nature des liaisons présentes** dans une molécule et donc sur ses groupes caractéristiques.

### 3.2. Spectres infrarouges

En spectroscopie IR, on utilise par convention l'inverse de la longueur d'onde, appelé **nombre d'onde** :  $\sigma = 1/\lambda$

Pour  $\lambda$  variant de 2,5 à 25  $\mu\text{m}$ ,  $\sigma$  va de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$

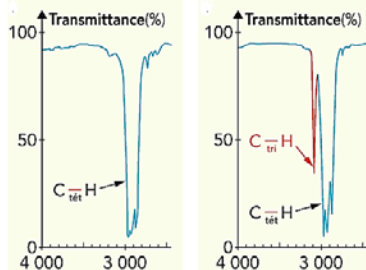
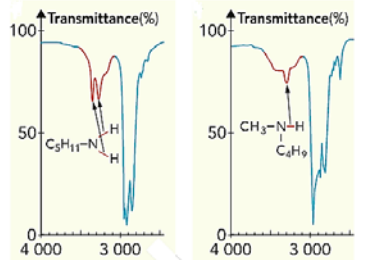
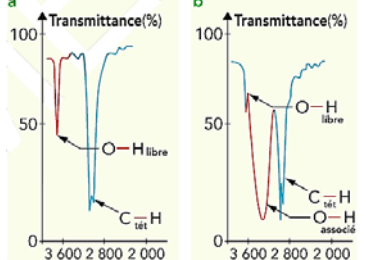
Un spectre IR représente généralement la **transmission** T (en %) en fonction du **nombre d'onde**.

*Remarque* : un creux de transmission est équivalent à un pic d'absorption.

### 3.3. Bandes d'absorption caractéristiques

Au dessus de 1200  $\text{cm}^{-1}$ , la spectroscopie IR renseigne sur les groupes d'atomes caractéristiques de la molécule.

Ces groupes d'atomes donnent des bandes caractéristiques dont la position dépend peu du reste de la molécule.

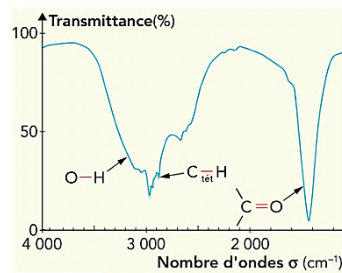
Liaison	$\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Commentaires	A noter
C-O	1070 à 1450	Absorption forte, Se trouve dans les alcools, les acides carboxyliques....	
C <sub>tétra</sub> -H	1415 à 1470	Absorption forte, Se trouve dans la plupart des spectres	
C=C	1625 à 1685	Absorption moyenne Lorsque la double liaison est conjuguée, la liaison C=C est affaiblie et le nombre d'ondes correspondant diminue	
C=O	1650 à 1750	Absorption forte Se trouve dans de nombreux types de molécules (aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amide,...) Lorsque la double liaison est conjuguée, la liaison C=O est affaiblie et le nombre d'ondes correspondant diminue	
C <sub>tétra</sub> -H	2800 à 3000	Absorption forte, Se trouve dans la plupart des spectres	
C <sub>tri</sub> -H	3000 à 3100	Absorption moyenne, C'est le cas des alcènes	
N-H	3100 à 3500	Absorption moyenne Se trouve dans les amines	
O-H	3200 à 3650	Absorption forte Voir 3.4	 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -O-H : (a) à l'état gazeux; (b) à l'état liquide.

### 3.4. Groupe OH et liaison hydrogène

A l'état gazeux, la liaison O-H donne une bande d'absorption **forte et fine** vers  $3620\text{ cm}^{-1}$ .

A l'état liquide, la liaison O-H se manifeste par une bande d'absorption **forte et large** de  $3200\text{ cm}^{-1}$  à  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Les liaisons hydrogène établies entre les molécules d'alcool affaiblissent les liaisons covalentes O-H et conduisent à l'abaissement du nombre d'ondes et à un élargissement de la bande.

Pour les acides carboxyliques en solution relativement concentrée, le déplacement de la bande O-H dû aux liaisons hydrogène est si important que l'on observe le chevauchement des bandes d'absorption des liaisons O-H et  $\text{C}_{\text{tétra}}\text{-H}$ .



Chevauchement des bandes O-H et  $\text{C}_{\text{tétra}}\text{-H}$  dans le spectre de l'acide butanoïque en solution concentrée.

## 4. Comment interpréter un spectre de RMN ? ► Activité 06

### 4.1. Principe des spectres RMN du proton

Lorsqu'un noyau d'hydrogène, ou proton, est placé dans un champ magnétique, il peut se retrouver dans deux états d'énergie différents. Un proton soumis à un champ magnétique peut passer du niveau d'énergie inférieur vers le niveau supérieur si on le soumet à une onde électromagnétique de fréquence  $\nu$ , appelée fréquence de résonance, telle que :  $\Delta E = h \nu$ .

Le transfert d'un proton entre deux niveaux d'énergie provenant de la présence d'un champ magnétique est le phénomène de **résonance magnétique nucléaire (RMN)** du proton.

### 4.2. Le déplacement chimique

Dans un spectre RMN, chaque signal constitué d'un ou plusieurs pics, traduit une **absorption d'énergie** par les protons : on dit qu'il y a **résonance**.

Dans un spectre de RMN, chaque signal, quasi symétrique, est caractérisé par sa position sur un axe orienté de droite à gauche, ou déplacement chimique  $\delta$ , exprimé en ppm (parties par million)

### 4.3. Effet d'écran, Blindage

Les électrons à proximité du proton – provenant des liaisons covalentes ou des atomes voisins – sont en mouvement et **diminuent** l'effet du champ magnétique extérieur : c'est l'**effet d'écran** ou **blindage**. La fréquence de résonance de ce proton est alors **faible**. Plus un proton est **déblindé**, plus il ressent un champ magnétique intense et plus sa fréquence de résonance est **grande**, donc plus son déplacement chimique est **important**.

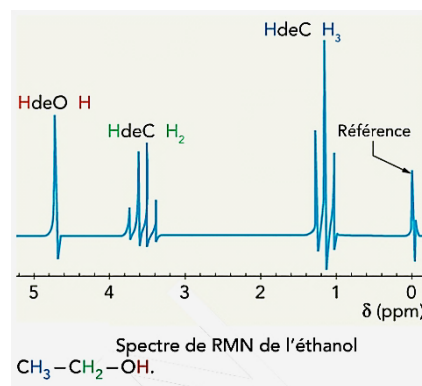
### 4.4. Protons équivalents

Des protons qui ont le même environnement dans la molécule sont **équivalents** : ils ont le **même déplacement chimique**.

### 4.5. Multiplicité du signal ; règle des (n+1)

Lorsque des protons **non équivalents** sont voisins, c'est-à-dire portés par des atomes de carbone directement liés, chaque groupe de protons équivalents présente un signal constitué de plusieurs pics appelé **multiplet**.

Un groupe de protons équivalents possédant n voisins non équivalents à ce groupe de protons est caractérisé par un multiplet de **n+1** pics.



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

Nombre de voisins n	Nombre de pics : n+1	Nom du multiplet	Intensité relative des pics
0	1	<b>Singulet</b>	1
1	2	<b>Doublet</b>	1 – 1
2	3	<b>Triplet</b>	1 – 2 – 1
3	4	<b>Quadruplet</b>	1 – 3 – 3 – 1

La multiplicité du signal RMN permet d'accéder au **nombre de voisins équivalents** du groupe de protons considéré.

**Remarque** : Des protons équivalents ne se couplent pas.

Les protons des groupes hydroxyle  $\text{-OH}$ , carboxyle  $\text{-CO}_2\text{H}$ , amine  $\text{-NH}_2$  ou  $\text{-NH-}$  ne peuvent se coupler avec d'autres atomes d'hydrogène : ils donnent des **singulets**.

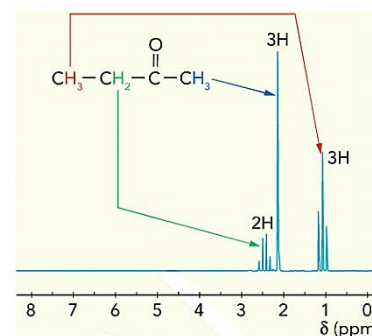


#### 4.6. Intégration du signal

Sur un spectre RMN, pour chaque groupe de protons équivalents, l'intensité des pics, donc l'aire se situant sous chaque multiplet, est **proportionnelle** au nombre de protons entrant en résonance.

L'intensité des pics est déterminée grâce à une courbe appelée **courbe d'intégration**, tracée au-dessus du spectre RMN.

La hauteur relative des paliers de la courbe d'intégration indique les **proportions de protons** dans chaque groupe de protons équivalents.



#### 4.7. Détermination de la formule d'une molécule

A partir du spectre RMN d'une molécule, il est possible de déterminer **sa formule développée**, connaissant sa formule brute. Pour cela, on exploite trois types d'informations : les valeurs des déplacements chimiques, la multiplicité des différents signaux et la courbe d'intégration.

### 5. Utilisations des spectres

Les différents spectres permettent :

- D'identifier un composé inconnu
- De vérifier la pureté d'un produit connu, par absence des bandes IR ou des signaux RMN dus à des impuretés
- De suivre une réaction en étudiant l'apparition ou la disparition de réactifs, de produits ou d'espèces intermédiaires
- De doser un mélange à partir de l'intensité des pics ou des courbes d'intégration

### 6. Ce qu'il faut savoir ....

- *Mettre en œuvre 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 dans le cas des 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.*