

Analyse spectrale

A- Introduction

La matière interagit avec les ondes électromagnétiques. La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Elle permet de déterminer la nature et la concentration d'espèces chimiques présentes dans un échantillon de matière.

B- La chimie organique

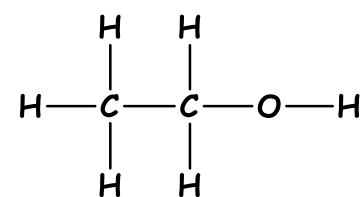
1- Le squelette carboné

On appelle chaîne carbonée ou squelette carboné l'enchaînement des atomes de carbone constituant une molécule organique. C'est donc ce qu'il reste d'une molécule organique lorsqu'on l'a dépouillée de tout autre atome que ceux de carbone.

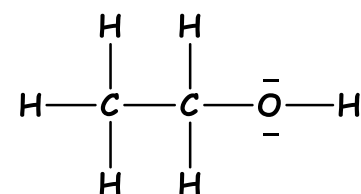
La formule brute des molécules organiques est du type $C_xH_yO_z$ (il peut y avoir d'autres éléments), elle nous renseigne sur la nature et le nombre des atomes constitutifs.

Par exemple l'éthanol a pour formule brute C_2H_6O .

La formule développée plane fait apparaître tous les atomes dans le même plan et toutes les liaisons entre ces atomes. Les angles entre les liaisons sont de 90° , exceptionnellement de 120° pour des raisons de clarté, ce qui ne représente pas la réalité géométrique de la molécule.



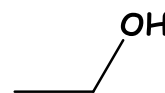
La formule de Lewis est du même type que la formule développée plane à laquelle on ajoute les doublets non liants.



La formule semi développée plane dérive de la formule développée plane par la suppression des liaisons mettant en jeu l'hydrogène.



La formule topologique de la chaîne carbonée est représentée par une ligne brisée. Chaque extrémité de segment représente un atome de carbone portant autant d'atomes d'hydrogène qu'il est nécessaire pour satisfaire à la règle de l'octet. Les atomes autres que C sont représentés de manière explicite ainsi que les atomes d'hydrogène qu'ils portent.



Lorsque les atomes de carbone ne forment que des liaisons simples entre eux, la chaîne carbonée est dite saturée.

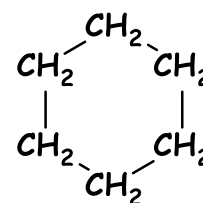
Lorsqu'au moins deux atomes de carbone voisins sont liés par une double liaison ou une triple liaison, la chaîne carbonée est dite insaturée.

La chaîne carbonée est linéaire lorsque chaque atome de carbone n'est lié qu'à deux autres atomes de carbone au plus. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

La chaîne carbonée est ramifiée lorsqu'un ou des atomes de carbone sont liés à plus de deux autres atomes de carbone. $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

La chaîne carbonée est cyclique lorsque tous les atomes de carbone d'une chaîne carbonée sont liés à deux autres atomes de carbone au moins.

Une chaîne cyclique peut comporter des ramifications et être insaturée.



Les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule brute de la forme: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Les alcanes cycliques ou cyclohexanes sont des hydrocarbures saturés dont la chaîne carbonée est cyclique de formule brute de la forme C_nH_{2n} .

Ce sont des composés organiques qui ne contiennent que des d'atomes de carbone et d'hydrogène liés entre eux que par des liaisons simples (C-C et C-H). Tous les atomes de carbone forment quatre liaisons simples avec les quatre atomes voisins.

La nomenclature des alcanes doit être maîtrisée car elle est à la base de toute la nomenclature systématique en chimie organique. Les six premiers alcanes portent des noms consacrés par l'usage. Les noms des alcanes suivants s'obtiennent en ajoutant la terminaison ane à un préfixe indiquant le nombre d'atomes de carbone.

Nombre d'atomes de carbone	Nom de l'alcane	Formule	Nombre d'atomes de carbone	Nom de l'alcane	Formule
1	Méthane	CH ₄	6	Hexane	C ₆ H ₁₄
2	Ethane	C ₂ H ₆	7	Heptane	C ₇ H ₁₆
3	Propane	C ₃ H ₈	8	Octane	C ₈ H ₁₈
4	Butane	C ₄ H ₁₀	9	Nonane	C ₉ H ₂₀
5	Pentane	C ₅ H ₁₂	10	Décane	C ₁₀ H ₂₂

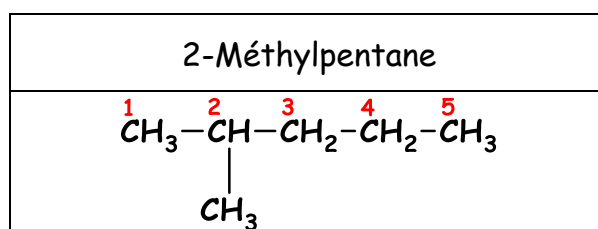
Le nom d'un alcane ramifié est constitué des noms des ramifications précédés de leur indice de position et suivis du nom de l'alcane linéaire correspondant à la chaîne principale.

Les groupes alkyles sont obtenus en enlevant un atome d'hydrogène à un alcane.

On obtient le nom du groupe alkyle en remplaçant la terminaison ane de l'alcane par la terminaison yle.

Méthyle	Ethyle	Propyle
-CH ₃	-CH ₂ -CH ₃	-CH ₂ -CH ₃ -CH ₃

Pour nommer un alcane à chaîne ramifiée, on fait précéder le nom de l'alcane linéaire correspondant à la chaîne la plus longue du nom du groupe alkyle correspondant à la ramification en supprimant le e final du groupe alkyle. On place devant ce nom, en le séparant par un tiret, un nombre indiquant la position du groupe sur la chaîne principale. Les atomes de carbone de la chaîne sont numérotés à partir de l'une de ses extrémités, de telle façon que l'indice de position du groupe alkyle soit le plus petit possible.



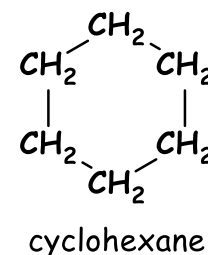
Si la chaîne principale porte plusieurs groupes alkyles, on indique leur nom par ordre alphabétique.

Lorsque plusieurs groupes alkyle sont identiques, on utilise les préfixes di, tri, tétra, etc.

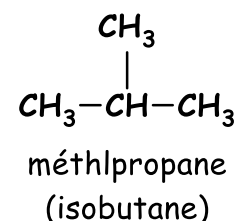
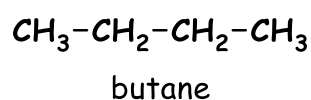
Pour déterminer le sens de numérotation des atomes de carbone de la chaîne principale, on écrit par ordre croissant (sans se préoccuper de l'ordre alphabétique) les indices de position des groupes alkyle en partant successivement des deux extrémités de la chaîne principale. On obtient deux nombres. On retient la numérotation de la chaîne qui conduit au plus petit de ces deux nombres.

3-éthyl, 2,2-diméthylpentane		
$ \begin{array}{cccccc} & & \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & \\ \text{1} & \text{2} & & \text{3} & \text{4} & \text{5} \\ \text{CH}_3 & -\text{C}- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_3 \\ & & & & \\ & \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & & \\ & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & \end{array} $	Groupes alkyles	Position
	2 groupes méthyle	2,2
	1 groupe éthyle	3
	3 groupes alkyles	nombre obtenu: 223

On nomme les cyclohexanes à partir de la nomenclature des alcanes en utilisant le préfixe cyclo- et le suffixe -ane.

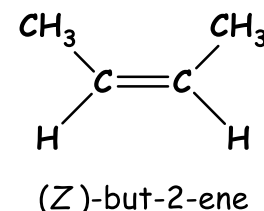


Deux corps isomères sont des composés qui ont la même formule brute mais des structures différentes.

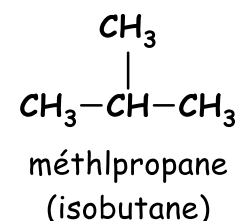


Des isomères de constitution ont la même formule brute mais des formules développées planes (ou semi développées) différentes.

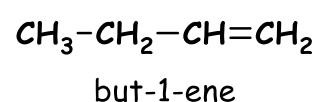
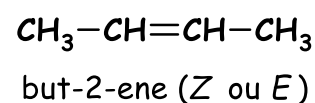
L'isomérie Z-E concerne certaines molécules de dérivés éthyléniques, c'est-à-dire des molécules présentant non seulement au moins une double liaison entre deux atomes de carbone mais aussi une structure du type $\text{AHC}=\text{CHB}$ où les groupes A et B peuvent éventuellement être identiques.



La terminaison ane des alcanes est remplacée par la terminaison ène des alcènes. On précise le numéro (placé entre tirets) de l'atome de carbone de plus petit indice portant la double liaison, et on indique par les lettres Z ou E (placées entre parenthèses devant le nom et séparée par un tiret) si les atomes d'hydrogène situés aux extrémités de la liaison $\text{C}=\text{C}$ sont situés respectivement du même côté ou de part et d'autre de l'axe $\text{C}=\text{C}$.



Les dérivés éthyléniques donnent aussi lieu à une isomérie de position. C'est une isomérie de constitution qui n'est pas une isomérie de chaîne. Elle est due à la possibilité de rencontrer la double liaison $\text{C}=\text{C}$ en différents endroits de la chaîne carbonée.



2- Les groupes caractéristiques

Les molécules organiques sont constituées d'un squelette carboné portant éventuellement un ou plusieurs groupes caractéristiques. Le carbone qui porte le groupe caractéristique est appelé carbone fonctionnel.

Dans une molécule organique, on appelle groupe caractéristique tous les atomes autres que les atomes C et H reliés par des liaisons simples.

Le groupe caractéristique d'une molécule donne à l'espèce chimique correspondante des propriétés chimiques particulières qui sont les propriétés de la famille à laquelle l'espèce chimique appartient. Les propriétés chimiques d'une molécule sont liées à la nature du groupe caractéristique.

Pour reconnaître la famille à laquelle une espèce chimique appartient, il y a deux possibilités:

- On identifie le groupe caractéristique à partir de la formule correspondante à l'espèce chimique.
- On cherche à mettre en évidence, par un test chimique, une des propriétés chimiques caractéristiques de l'espèce chimique considérée.

Parmi les nombreuses familles chimiques en chimie organique, les plus familières qui sont les alcools, les composés halogénés, les cétones, les aldéhydes, les acides carboxyliques, les amines et les amides.

1- Les alcools

On appelle alcool tout composé organique possédant un groupe caractéristique hydroxyle lié à un atome de carbone C tétragonal appartenant à une chaîne carbonée R.

Groupe caractéristique hydroxyle	Formule générale d'un alcool
—OH	R—O—H R—OH

Le nom d'un alcool dérive du nom de l'alcane possédant la même chaîne carbonée. Le e terminal de l'alcane est remplacé par le suffixe ol, précédé si nécessaire de l'indice de position du carbone fonctionnel qui porte le groupe hydroxyle encadré par deux traits d'unions.

Certaines propriétés chimiques des alcools dépendent de la classe de l'alcool, c'est-à-dire du nombre d'atomes de carbone liés au carbone portant le groupe hydroxyle.

On peut classer les alcools en trois catégories:

- Alcool primaire: le carbone fonctionnel est lié à un seul autre atome de carbone.
- Alcool secondaire: le carbone fonctionnel est lié à deux autres atomes de carbone.
- Alcool tertiaire: le carbone fonctionnel est lié à trois autres atomes de carbone.

Type d'alcool	Formule générale	Exemple	
		Nom de l'alcool	Formule semi développée
Alcool primaire	$R-CH_2-OH$	Propan-1-ol	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$
Alcool secondaire	$R-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-R'$	Propan-2-ol	$CH_3-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH}-CH_3$
Alcool tertiaire	$R-\underset{\substack{ \\ OH}}{\overset{\substack{R' \\ }}{C}}-R''$	2-Méthylbutan-2-ol	$CH_3-\underset{\substack{ \\ OH}}{\overset{\substack{CH_3 \\ }}{CH}}-CH_2-CH_3$

2- Les composés halogénés

On appelle composé halogéné tout composé organique possédant un groupe caractéristique halogéno lié à un atome de carbone C tétraédrique appartenant à une chaîne carbonée R.

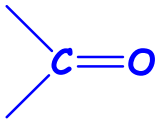
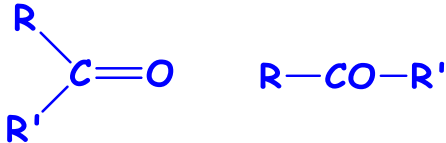
Groupe caractéristique halogéno	Formule générale d'un composé halogéné
$\text{---}X$	$R-X$
X: atome de la famille des halogènes (F, Cl, Br, I)	

Le nom d'un composé halogéné dérive du nom de l'alcane possédant la même chaîne carbonée. Leur nom s'obtient en faisant précéder le nom de l'alcane dont il dérive du préfixe de l'halogène (fluoro-, chloro-, bromo- ou iodo-), terminé par le suffixe o et précédé de l'indice de position de ce groupe suivi d'un tiret.

Nom du composé halogéné	Formule semi développée
2-Chloropropane	$CH_3-\underset{\substack{ \\ Cl}}{CH}-CH_3$
2,3-Dibromobutane	$CH_3-\underset{\substack{ \\ Br}}{CH}-\underset{\substack{ \\ Br}}{CH}-CH_3$

3- Les cétones

On appelle cétone tout composé organique possédant un groupe caractéristique carbonyle lié à deux atomes de carbones C appartenant à des chaînes carbonées R et R'.

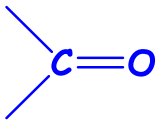
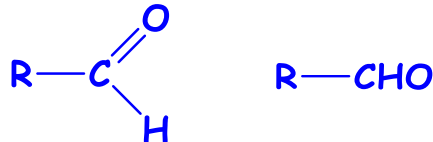
Groupe caractéristique carbonyle	Formule générale d'une cétone
	

Le nom d'une cétone dérive du nom de l'alcane correspondant. Le e terminal est remplacé par le suffixe one, précédé, si nécessaire, du numéro de position du carbone fonctionnel dans la chaîne.

Nom de la cétone	Formule semi développée
Propanone (ou acétone)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
Pentan-2-one	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

4- Les aldéhydes

On appelle aldéhyde tout composé organique possédant un groupe caractéristique carbonyle lié au moins à un atome d'hydrogène H. Le groupe carbonyle étant toujours en bout de chaîne.

Groupe caractéristique carbonyle	Formule générale d'un aldéhyde
	

Le nom de l'aldéhyde dérive du nom de l'alcane correspondant. Le e terminal est remplacé par le suffixe al.

Nom de l'aldéhyde	Formule semi développée
Propanal	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$
2-Méthylpropanal	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH} \end{matrix}\text{-C}\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$

5- Les acides carboxyliques

On appelle acide carboxylique tout composé organique possédant un groupe caractéristique carboxyle en bout de chaîne.

Groupe caractéristique carboxyle	Formule générale d'un acide carboxylique
$\text{—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O—H} \\ \diagdown \end{matrix}$	$\text{R—C}\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{O—H} \\ \diagdown \end{matrix}$ R—COOH

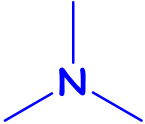
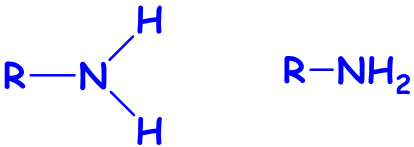
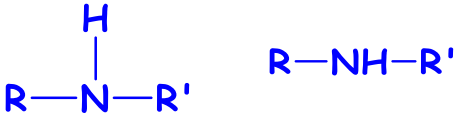
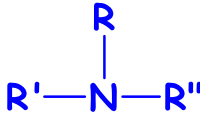
Le nom d'un acide s'obtient en remplaçant la terminaison e de l'alcane correspondant par la terminaison oïque. Il est précédé du mot acide.

Le groupe caractéristique carboxyle étant en bout de chaîne, on numérote la chaîne carbonée à partir du carbone fonctionnel.

Nom de l'acide caboxylique	Formule semi développée
Acide éthanoïque (ou acide acétique)	$\text{CH}_3\text{-C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$
Acide 2-méthylpropanoïque	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH} \end{matrix}\text{-C}\begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$

6- Les amines

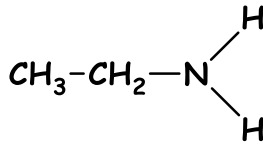
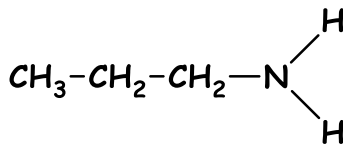
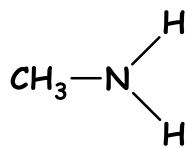
On appelle amine tout composé organique obtenu à partir de l'ammoniac NH_3 en remplaçant partiellement ou totalement les atomes d'hydrogène par une ou plusieurs chaîne carbonée.

Groupe caractéristique amino	Formule générale d'une amine
	
	
	

Il existe pour les amines plusieurs nomenclatures. Dans l'une d'elles, le nom de l'amine est construit en remplaçant la terminaison e de l'alcane correspondant à la chaîne principale par le suffixe -amine, précédé de l'indice de position du carbone fonctionnel. On obtient un alcanamine.

Une autre façon de les nommer consiste à utiliser un préfixe amino-, précédé de l'indice de position du groupe sur la chaîne carbonée. On obtient un aminoalcane.

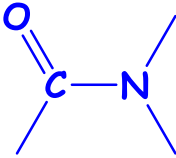
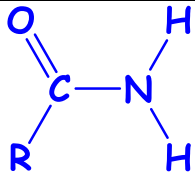
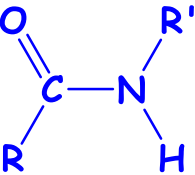
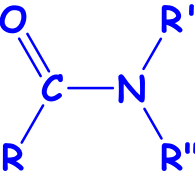
Dans de nombreux noms courants, on considère les amines comme des alkylamines. le groupe $-NH_2$ est le constituant principal de la molécule et le squelette carboné est considéré comme greffé dessus.

Nom de l'amine	Formule semi développée
Ethanamine	
1-Aminopropane	
Méthylamine	

7- Les amides

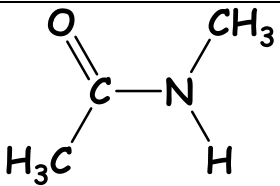
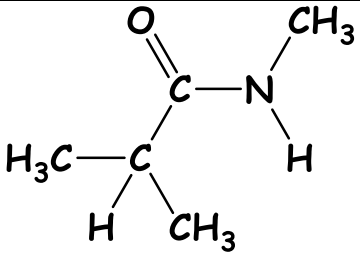
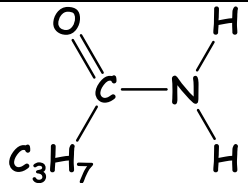
Un amide est un composé organique dérivé d'un acide carboxylique, il possède un atome d'azote lié à son groupement carbonyle.

Les amides sont un groupe important dans la biochimie, parce qu'ils sont responsables de la liaison peptidique entre les différents acides aminés qui forment les protéines.

Groupe caractéristique amido	Formule générale d'un amide
	
	
	

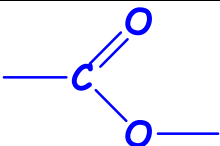
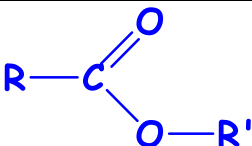
Les règles sont identiques à celles des acides carboxyliques. On remplace ensuite le e du nom de l'alcane correspondant par la terminaison amide.

Lorsque l'atome d'azote est lié à d'autres groupes alkyles, le nom de l'amide est précédé de la mention N-alkyl. S'il y a 2 groupes alkyles, le nom est précédé de la mention N,N-alkyl.

Nom de l'amide	Formule semi développée
N-Méthyléthanamide	
N'2-Diméthylpropanamide	
Butanamide	

8- Les esters

On appelle ester tout composé organique possédant un groupe caractéristique ester dont l'atome de carbone est lié à une chaîne carbonée R ou à un atome d'hydrogène H et dont l'atome d'oxygène est lié à une chaîne carbonée R'.

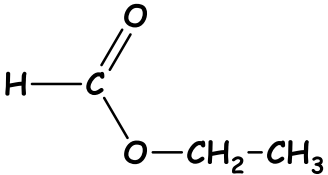
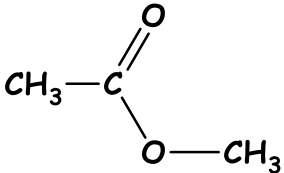
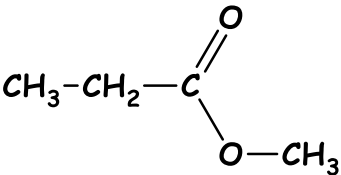
Groupe caractéristique de l'ester	Formule générale d'un ester
	

Un ester est le produit de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool.

On retrouve donc dans la formule d'un ester un groupe d'atomes venant de l'acide carboxylique (groupe carboxylate correspondant à la base conjuguée de l'acide: R-COO-) et un groupe alkyle R'- venant de l'alcool (R'-OH).

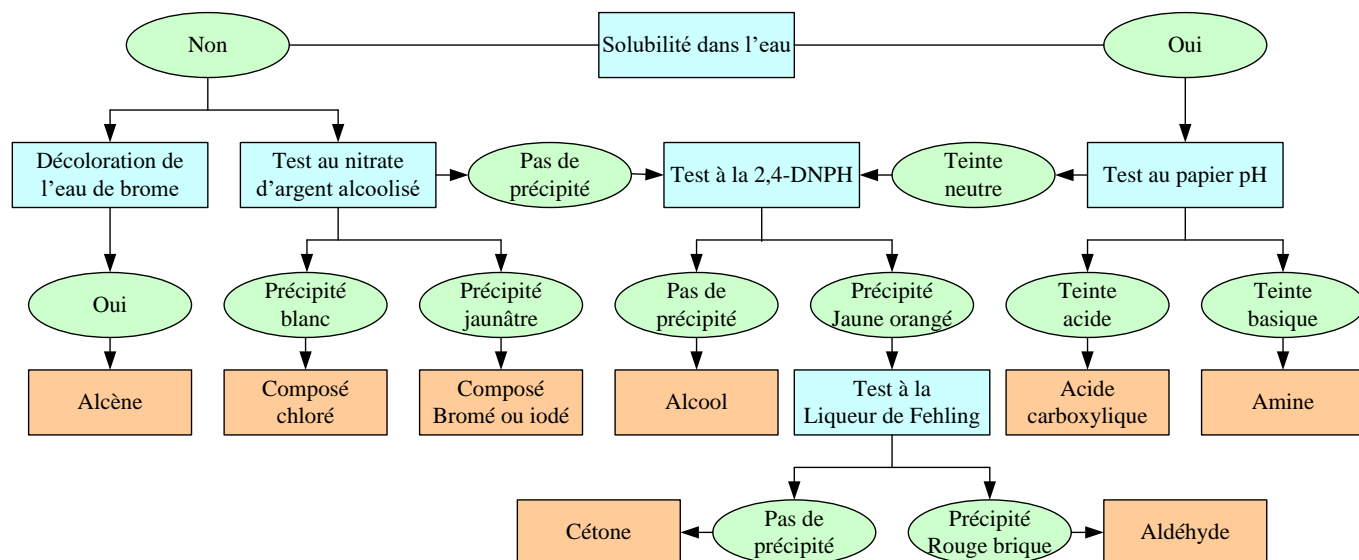
Un ester se présente donc comme un carboxylate d'alkyle. La nomenclature des esters est déduite de cette analyse.

Le nom d'un ester s'obtient en remplaçant la terminaison "oïque" de l'acide carboxylique par "oate" suivi du nom du radical carboné provenant de l'alcool en changeant la terminaison "anol" en "yle".

Nom de l'ester	Formule semi développée
Méthanoate d'éthyle	
Ethanoate de méthyle	
Propanoate de méthyle	

9- Identification d'un composé organique

Pour identifier un composé organique on doit réaliser les différents tests.

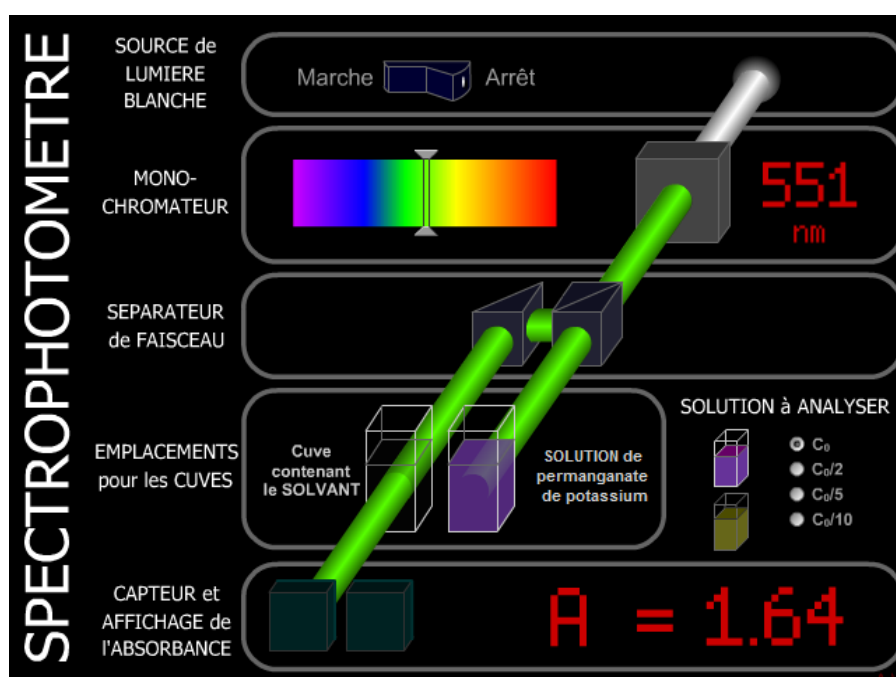


C- Spectroscopie UV-visible

1- Principe de fonctionnement d'un spectroscope

On peut utiliser une simulation de spectrophotomètre en faisant varier les différents paramètres de l'animation.

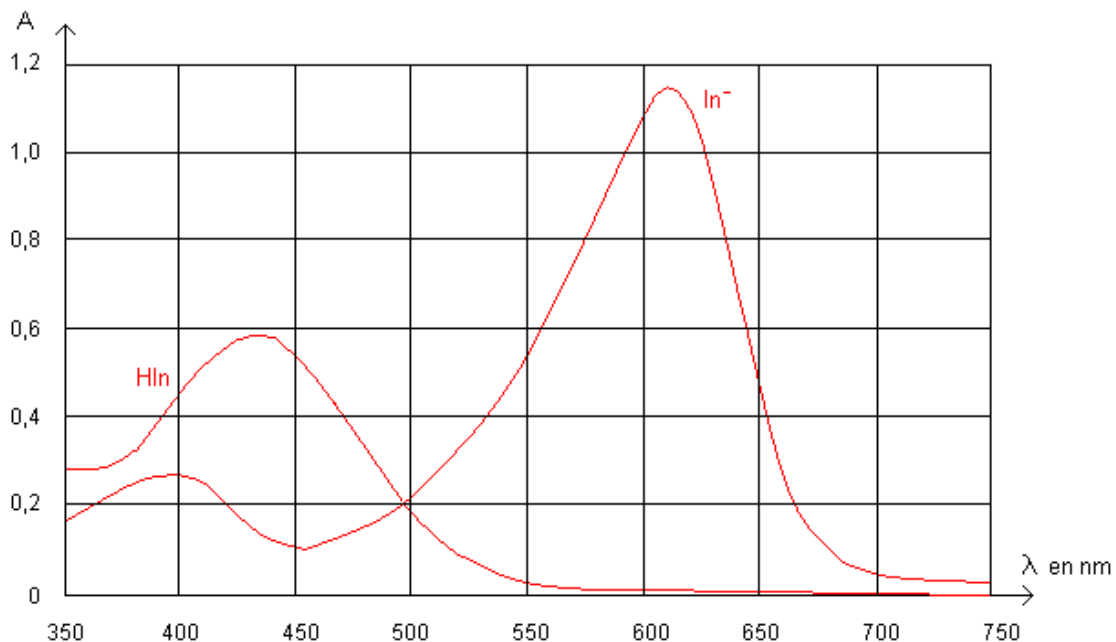
On observe comment évolue l'absorbance en fonction de la longueur d'onde puis de la concentration pour une solution de permanganate de potassium.



Un spectrophotomètre UV-visible est constitué de:

- **Une source de lumière blanche.**
- **Un monochromateur** permettant de sélectionner une radiation monochromatique de longueur d'onde précise (sur le schéma la longueur d'onde vaut 551 nm)
- **Un séparateur de faisceau.** En sortie du séparateur, un faisceau traverse la cuve contenant le solvant (généralement de l'eau distillée), un second faisceau traverse la solution à analyser.
- La comparaison des 2 faisceaux d'intensités respectives I (la solution) et I_0 (le solvant) permet de calculer l'**absorbance A de l'échantillon.**
- La courbe $A=f(\lambda)$ qui représente l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ est appelée le **spectre de l'échantillon.**

La courbe ci-dessous représente l'absorbance pour les formes acide (HIn) et basique (In^-) du BBT (Bleu de BromoThymol).



2- Loi de Beer Lambert

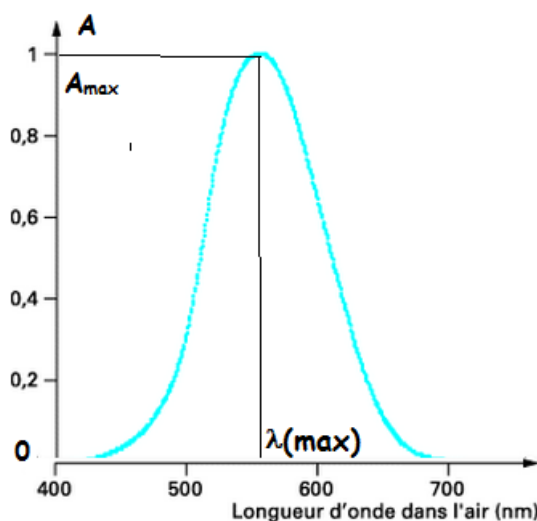
L'absorbance d'une solution colorée $A(\lambda)$ est donnée par la relation:

$$A(\lambda) = \varepsilon(\lambda).L.C$$

- $A(\lambda)$: Absorbance (sans unité).
- $\varepsilon(\lambda)$: Coefficient d'absorption molaire qui dépend du solvant de la température et de la longueur d'onde (unité: $\text{m}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$).
- L : Epaisseur de solution traversée (unité: m)
- C : Concentration de la solution (unité: $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)

Remarque: Si la concentration est trop grande l'absorbance est trop élevée, cette loi n'est plus valable, il faut alors diluer la solution.

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

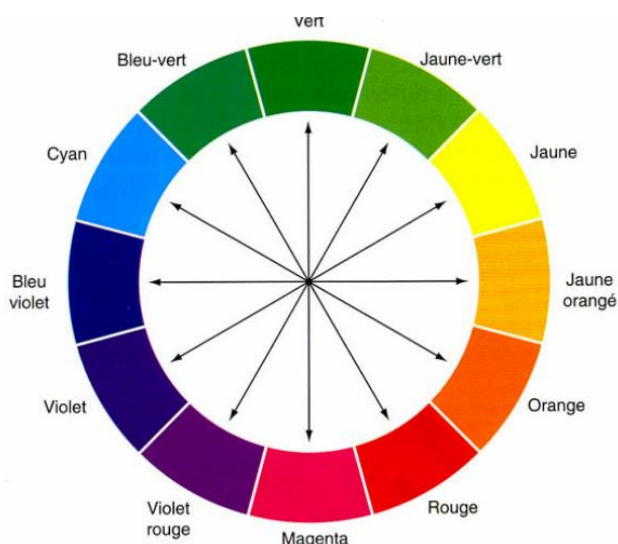


3- Couleur et absorbance d'une solution colorée

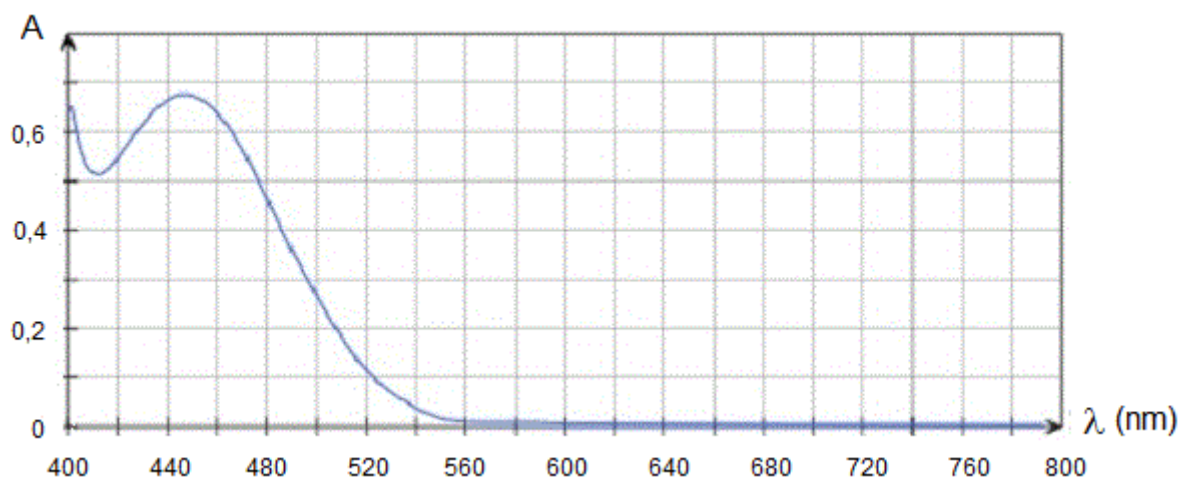
Une substance incolore, comme l'eau, n'absorbe aucune radiation visible: son absorbance est nulle quel que soit λ .

La couleur d'une espèce est la somme des couleurs complémentaires des radiations qu'elle absorbe.

Le cercle chromatique ci-dessous représente quelques couleurs ainsi que leur couleur complémentaire (au bout de la flèche)



Par exemple, le spectre d'absorption du dichromate de potassium ($2K^+, Cr_2O_7^{2-}$) compris entre 400nm et 600nm est le suivant:

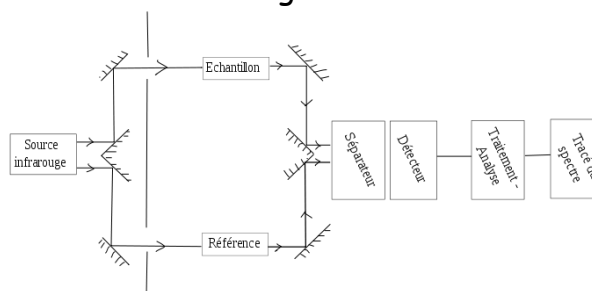


Il absorbe les radiations violettes, bleues et une partie des radiations vertes. Sa couleur est donc la somme des couleurs complémentaires qui sont (d'après le cercle chromatique) le jaune orangé, l'orange et le rouge. La solution a en effet une couleur orangée.



D- Spectroscopie infrarouge

Principe d'un spectromètre Infra Rouge



1- Définition

La spectroscopie infrarouge (IR) est dans son principe identique à la spectroscopie UV-visible. Le domaine de longueur d'onde utilisé est (2500nm, 25000nm). Les OEM (Ondes ElectroMagnétiques) interagissent avec les liaisons covalentes de la molécule. Pour cette raison la spectroscopie IR permet de repérer la présence de certaines liaisons et d'en déduire les groupes caractéristiques présents dans la molécule.

2- Le spectre IR d'une molécule

Le nombre d'onde σ (m^{-1}) d'une OEM est égal à l'inverse de sa longueur d'onde λ (m):

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

La transmittance T (sans unité) est égale au rapport de l'intensité transmise I à travers la substance à analyser sur l'intensité I_0 transmise par le solvant. La valeur de la transmittance est comprise entre 0 (0%) et 1 (100%):

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Le spectre IR (Infra Rouge) d'une espèce chimique représente la transmittance T en ordonnée en fonction du nombre d'onde σ en abscisse. Généralement le nombre d'onde est exprimé pour des raisons de commodité, en cm^{-1} .

Une transmittance de 100% indique que l'IR n'est pas absorbé. Lorsqu'un IR ou une bande d'IR est absorbé alors on observe un pic ou une bande d'absorption (transmittance faible) orienté vers le bas.

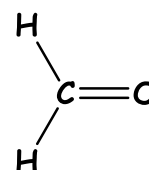
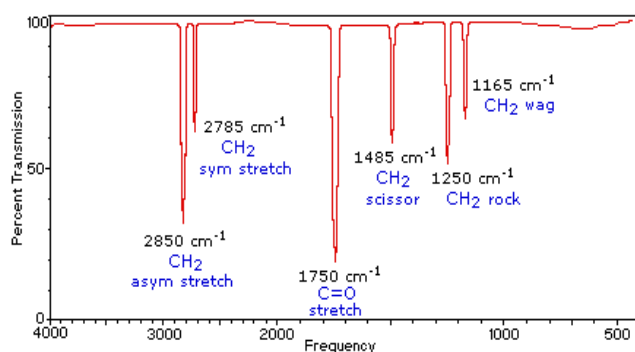
Par exemple, le spectre IR du méthanal possède plusieurs pics d'absorption:

- 5 pics correspondant à la liaison entre le carbone et les 2 hydrogènes (notée CH_2 sur le spectre)
- 1 pic correspondant à la double liaison entre le carbone et l'oxygène.

Ce spectre permet d'affirmer que l'espèce analysée est le premier aldéhyde: le méthanal.

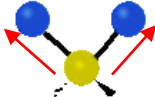
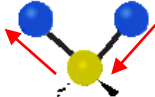
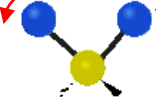
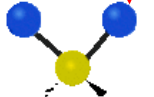
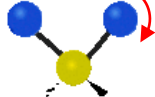

Sur le graphique sont indiqués les nombres d'onde correspondant aux absorptions les plus importantes donc aux transmittances les plus faibles.

Spectre du méthanal (Formaldéhyde)



3- Pourquoi l'espèce chimique absorbe les IR?

Les atomes de la molécule peuvent se déplacer dans toutes les directions. Par exemple les atomes du groupe CH_2 peuvent vibrer de 6 manières différentes : étirements (stretching), symétrique et anti symétrique, cisaillement (scissoring), bascule (rocking), agitation hors du plan (wagging) et torsion (twisting).

étirement symétrique	étirement antisymétrique	Cisaillement	Bascule	Agitation	Torsion
					

A chaque vibration correspond une énergie E_n . Lorsque les IR correspondant à cette énergie interagissent avec l'espèce chimique, ils sont absorbés, leur transmittance est alors faible.

4- Bandes d'absorption caractéristiques

Une liaison chimique O-H est liée lorsqu'il existe des liaisons hydrogène et libre lorsqu'il n'y a pas de liaison hydrogène.

Les nombres d'ondes utiles à la recherche des groupes caractéristiques sont supérieurs à 1500cm^{-1} (à part quelques exceptions comme pour la liaison C-O, voir tableau ci dessous). Ceux inférieurs à 1500cm^{-1} ne sont utiles que pour comparer les spectres.

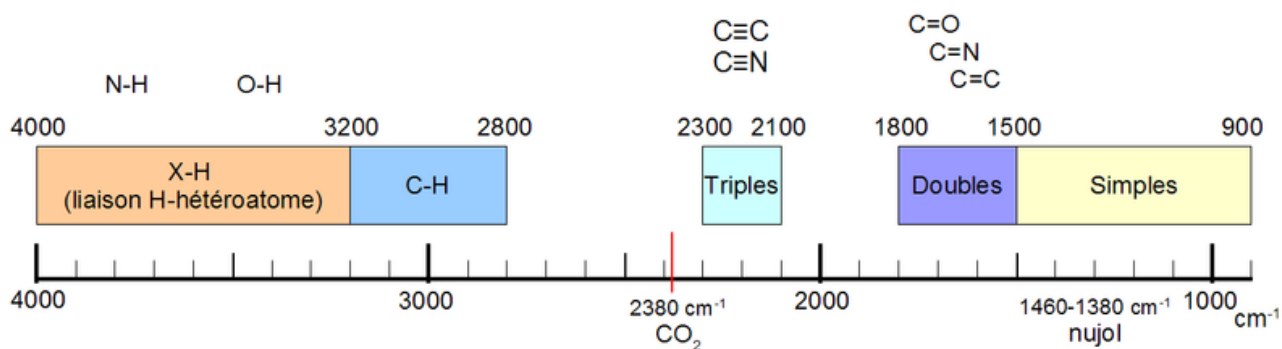
Méthode pour analyser un spectre IR:

- Repérer les liaisons chimiques (C-H, N-H, C=O etc..) grâce à leurs nombres d'onde. Attention car à une liaison peut correspondre plusieurs bandes d'absorption car la liaison peut vibrer de différentes façons (symétrique, cisaillement etc..)
- Rechercher les groupes caractéristiques (hydroxyle OH, carboxyle -COOH etc..) possédant ces liaisons. Attention car certaines liaisons appartiennent à plusieurs groupes. Par exemple la liaison C=O appartient aux groupes carboxyle et carbonyle.
- Vérifier que toutes les bandes caractéristiques des groupes retenus se trouvent dans le spectre IR
- Utiliser éventuellement les valeurs précises des nombres d'onde pour départager les groupes.

Quelques bandes d'absorption avec l'intensité correspondante de l'absorption

Liaison	nombre d'onde σ (cm ⁻¹)	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 carboxylique}	2500 - 3200	F large
C=O _{ester}	1700 - 1740	F
C=O _{aldéhyde-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 Forte (F) ou Moyenne (M).
 (2) O-H_{libre} sans liaison hydrogène et O-H_{lié} avec liaison hydrogène.
 (3) C_{tri} correspond à un carbone trigonal (engagé dans une double liaison).
 (4) Aromatique désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène ou ses dérivés.
 (5) C_{tét} correspond à un carbone tétragonal (engagé dans quatre liaisons simples).



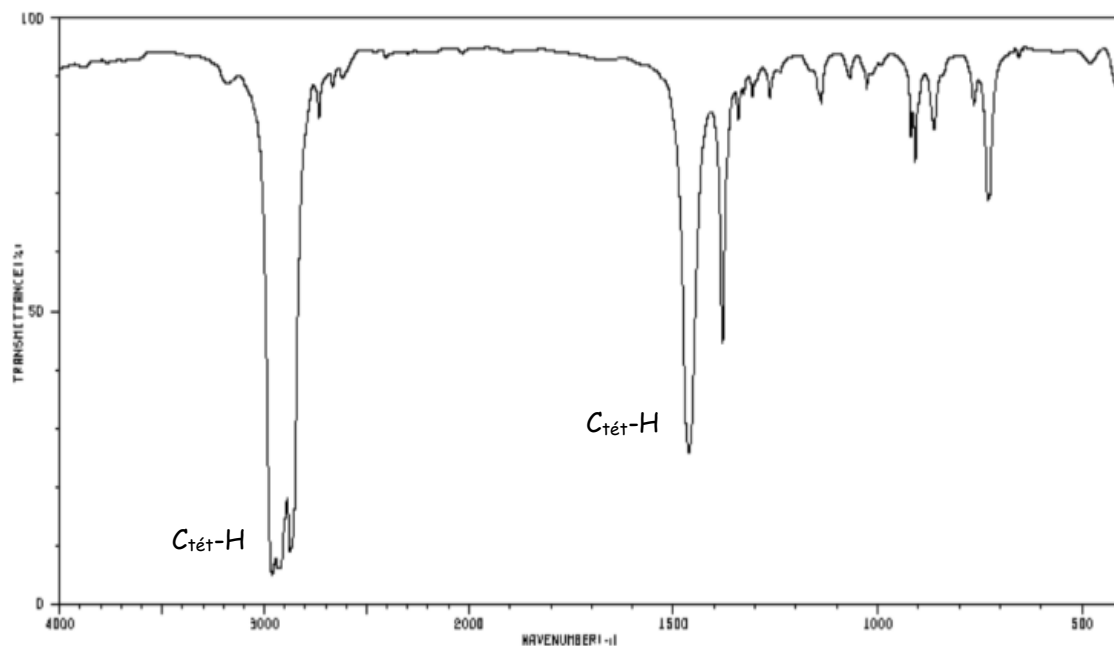
Plus la liaison est forte, plus le nombre d'onde σ d'absorption est élevé

4-1 - Bandes C-H

Le nombre d'onde σ (C-H) dépend de la nature du carbone. Par exemple, le carbone tétragonal est présent dans les alcanes comme l'éthane H₃C_{tét}-C_{tét}H₃. Le carbone trigonal est présent dans les alcènes comme l'éthène H₂C_{tri}=C_{tri}H₂.

Un alcane, tel le pentane, présentera deux bandes d'absorption due à la liaison $C_{\text{tét}}-H$:

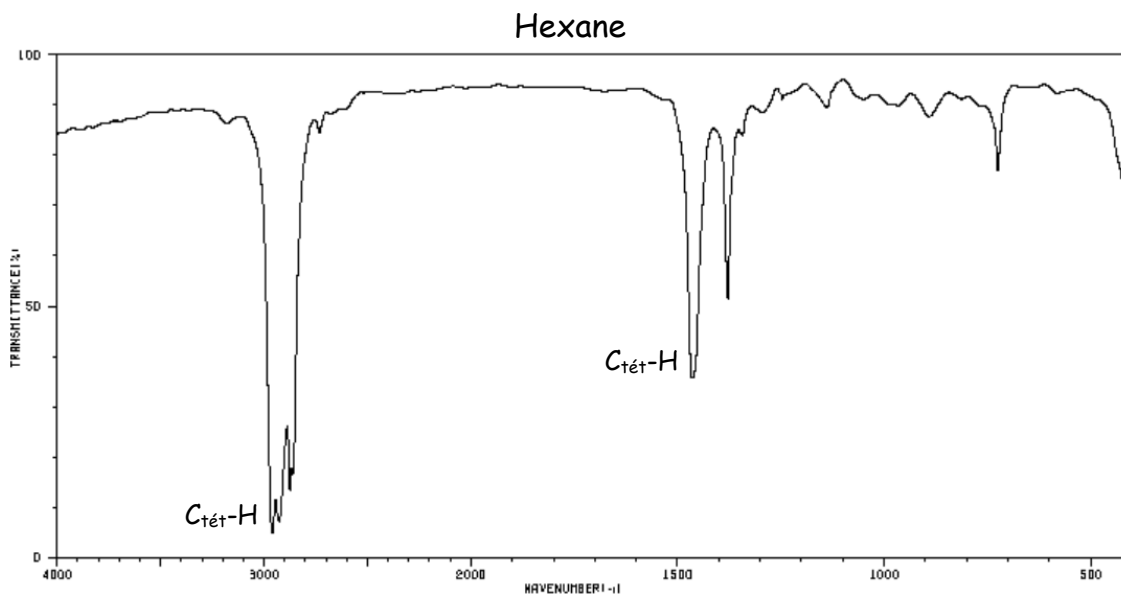
- Entre 2800 et 3000cm^{-1} d'intensité forte.
- Entre 1415 et 1470cm^{-1} d'intensité forte (déformation angulaire des liaisons $C_{\text{tét}}-H$).

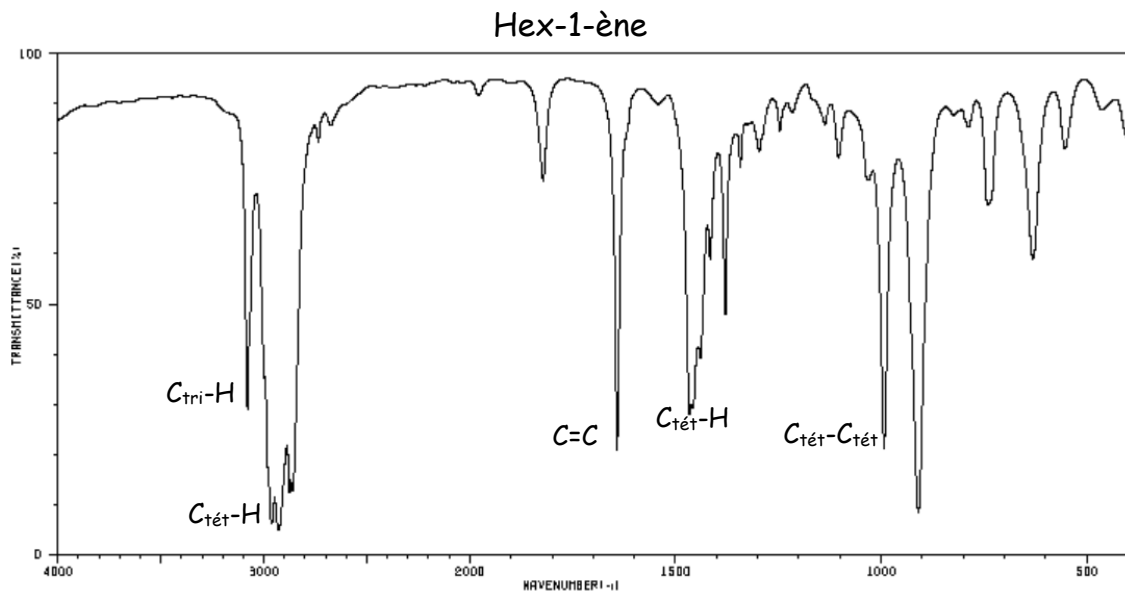


Un alcène présentera une bande d'absorption de moyenne intensité due à la liaison $C_{\text{tri}}-H$ comprise entre 3000 et 3100cm^{-1} .

4-2- Bande $C=C$

Elle se retrouve dans les alcènes et également dans les composés aromatiques comme le benzène ou elle est moins forte car délocalisée (le nombre d'onde qui est alors plus faible $\sigma(C-C_{\text{aromat}})$ est compris entre 1450 et 1600cm^{-1}).



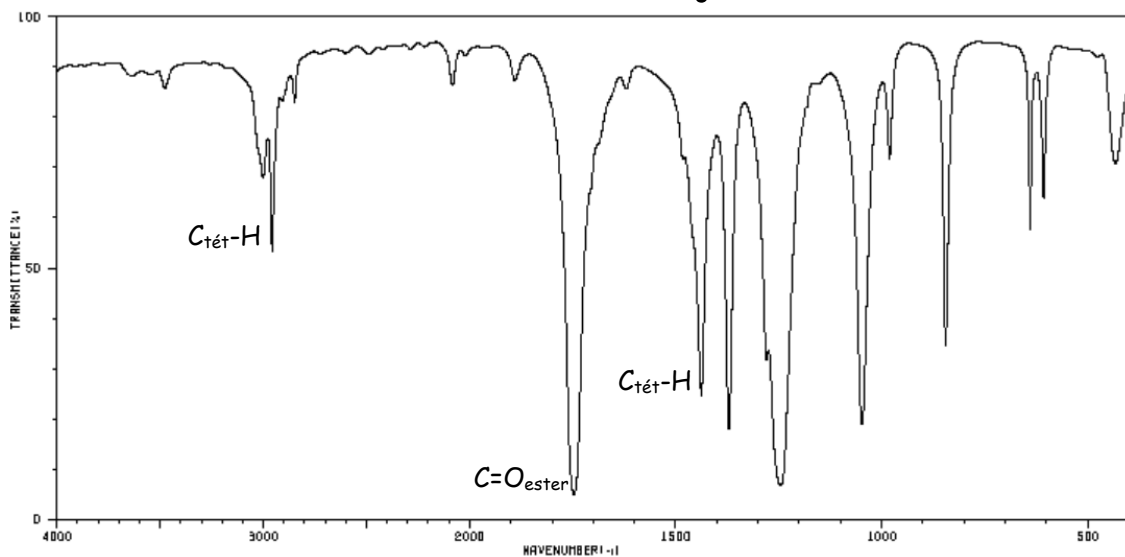
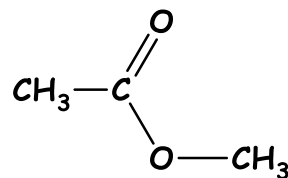


4-3- Bande C=O

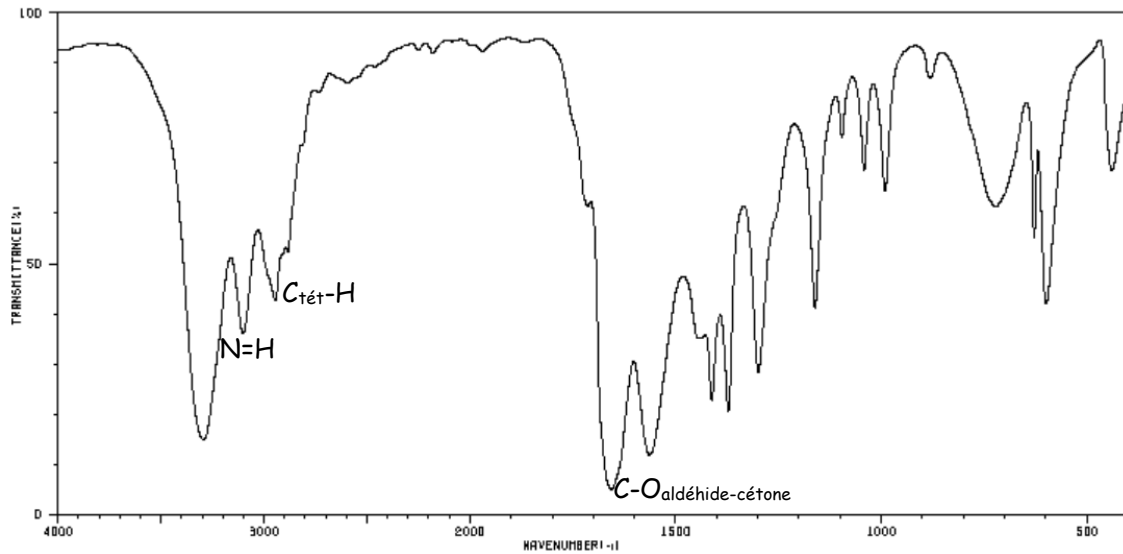
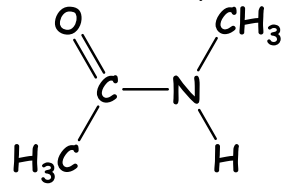
La liaison C=O est présente dans les aldéhydes, cétones, esters, amides etc.

La position de la bande d'absorption dépend du type de fonction. Elle se situe entre 1650 et 1740cm^{-1} environ.

Spectre de l'éthanoate de méthyle



Spectre du N-Méthyléthanimide

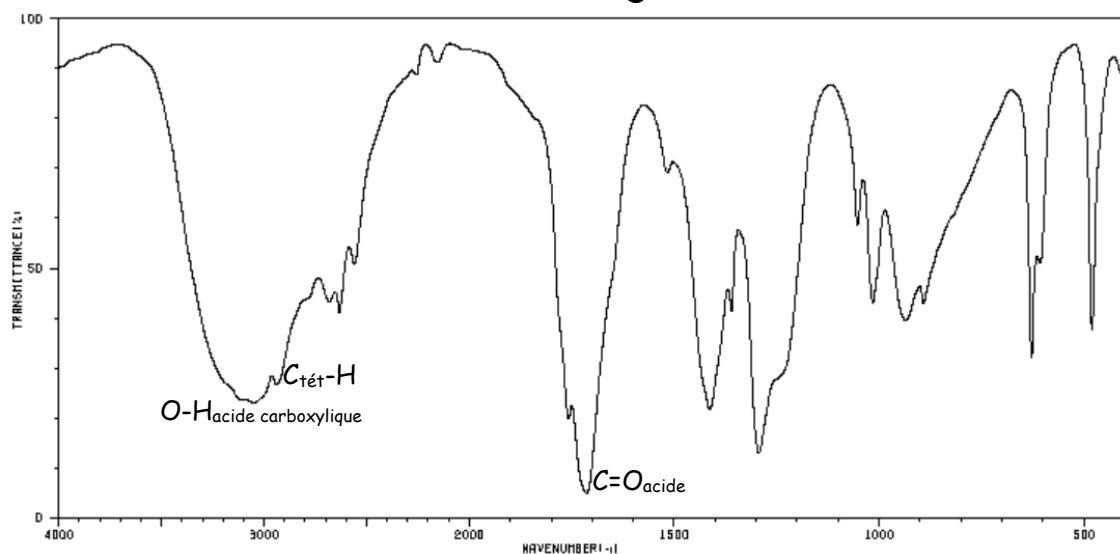
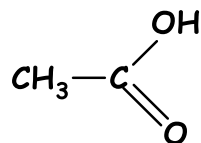


4-4- Bande C-O

La liaison C-O est présente dans les acides carboxyliques, alcools etc.

La position de la bande d'absorption dépend du type de fonction. Sa bande se situe entre 1050 et 1450cm⁻¹.

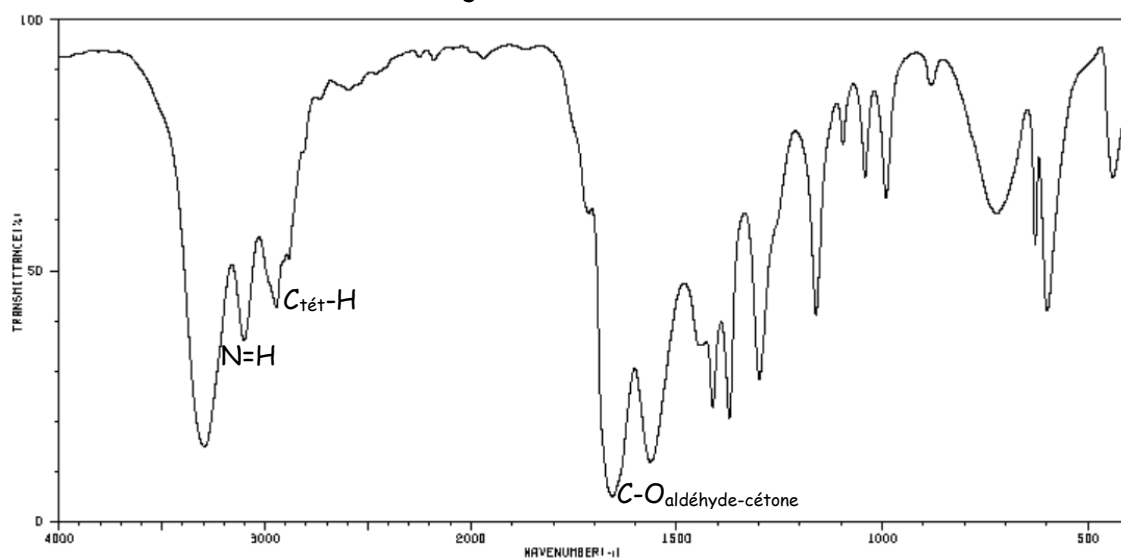
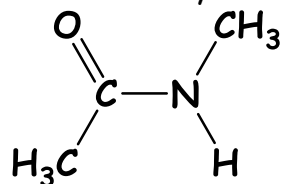
Spectre de l'acide éthanoïque



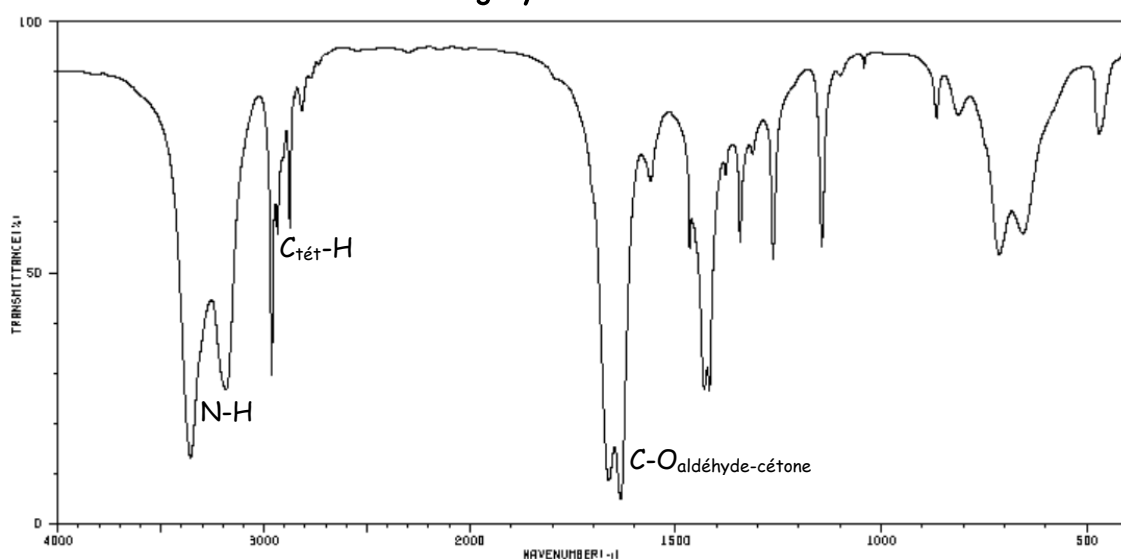
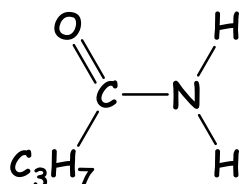
4-5- bande N-H

La liaison N-H est présente dans les amines et amides etc. La position de la bande d'absorption dépend du type de fonction. Sa bande se situe entre 3100 et 3500cm^{-1} .

Spectre du N-Méthyléthananamide



Spectre du Butanamide



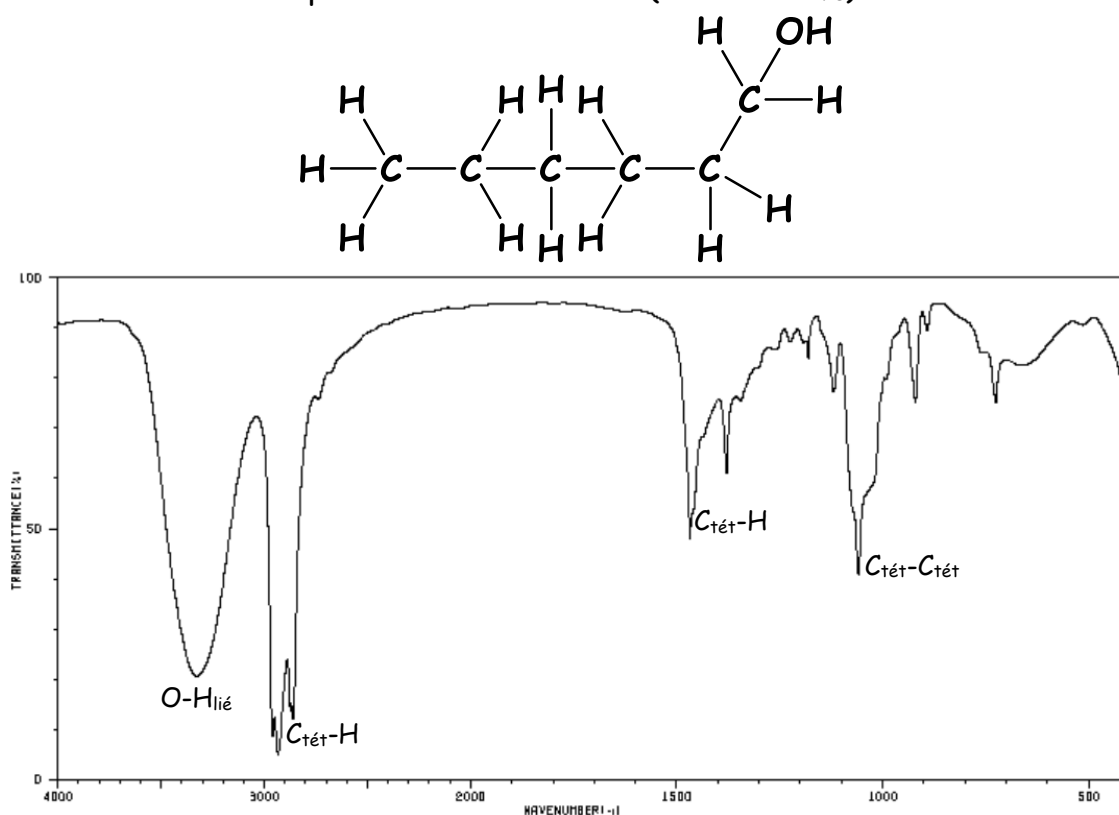
Remarque: Le spectre IR d'une amine RNH₂ donne 2 bandes alors que celui d'une amine RNR'H ne donne qu'une bande (1 seule liaison N-H).

4-6- Bande O-H

La liaison O-H se trouve dans les alcools, les acides carboxyliques. Dans le cas des alcools, la liaison hydrogène affaiblie la liaison O-H. Elle a tendance à la rompre.

A l'état liquide la liaison hydrogène existe, la liaison O-H est alors notée O-H_{lié}. Elle est affaiblie par conséquent le nombre d'onde est plus faible et la bande plus large. Elle est comprise entre 3200 et 3400cm⁻¹.

Spectre de l'hexan-1-ol (bande O-H_{lié})

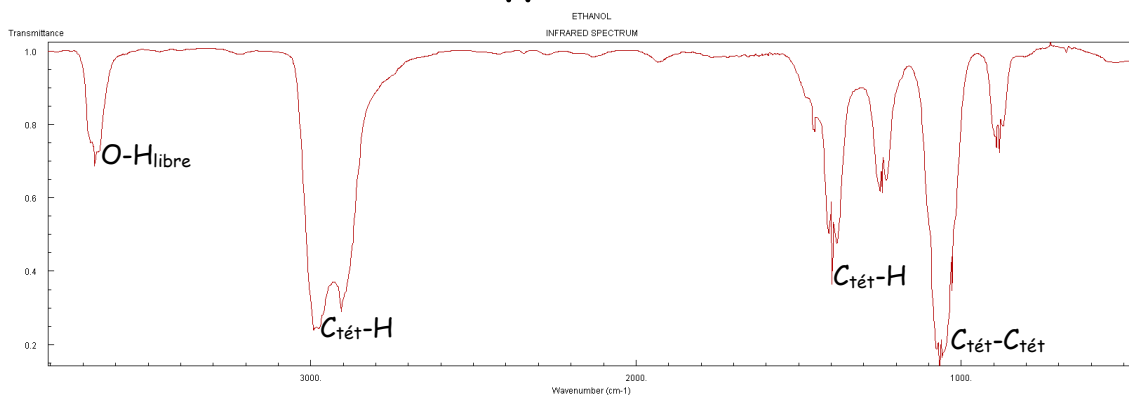
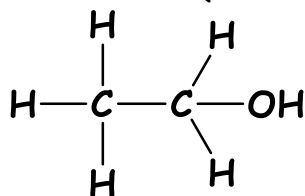


A l'état gazeux il n'existe pas de liaison hydrogène entre les molécules car elles se trouvent à de grandes distances les unes des autres.

La liaison O-H est alors appelée O-H_{libre}.

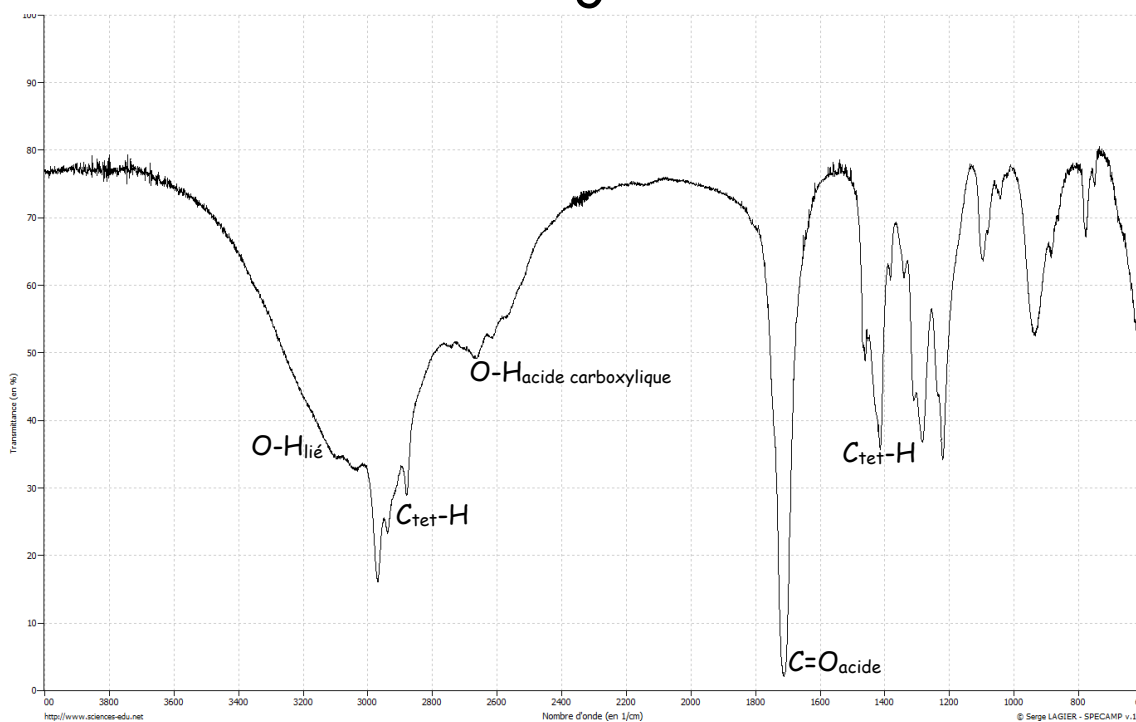
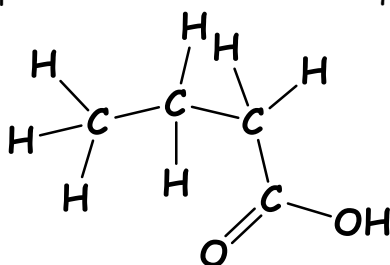
A l'état gazeux la liaison O-H_{libre} donne une bande d'absorption forte et fine à environ 3620cm⁻¹.

Spectre de l'éthanol (bande O-H libre)



Pour les acides carboxyliques sous forme liquide, l'élargissement de la bande correspondant à la liaison O-H lié provoque un chevauchement avec la bande d'absorption C_{tét}-H.

Spectre de l'acide butanoïque



E- Spectroscopie RMN

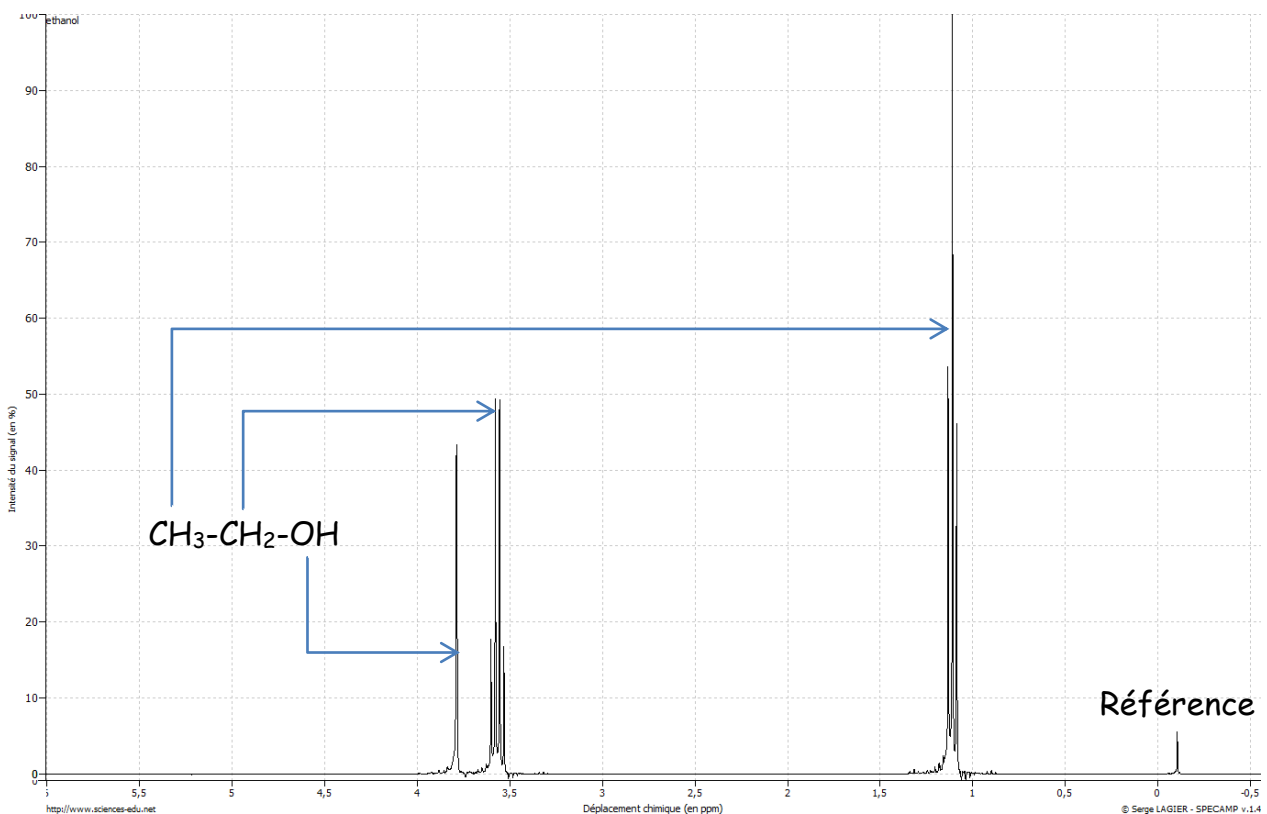
1- Principe

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique qui permet d'identifier les atomes d'hydrogène d'une molécule ainsi que la nature et le nombre d'atomes de leur environnement proche.

L'appareil émet une OEM qui interagit avec le noyau des atomes d'hydrogène donc avec le proton d'où le nom de RMN du proton.

On place un échantillon de matière dans un champ magnétique B_0 . On envoie une OEM (Onde Electro Magnétique) qui fait entrer en résonance le proton qui vibre avec une fréquence f . En retournant à son état initial le proton émet une OEM de fréquence f qui est enregistrée puis traitée afin d'obtenir le spectre RMN.

La RMN permet ainsi de distinguer dans la molécule d'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ les protons du groupe CH_3 ceux du groupe CH_2 et celui du groupe OH .



2- Le spectre RMN

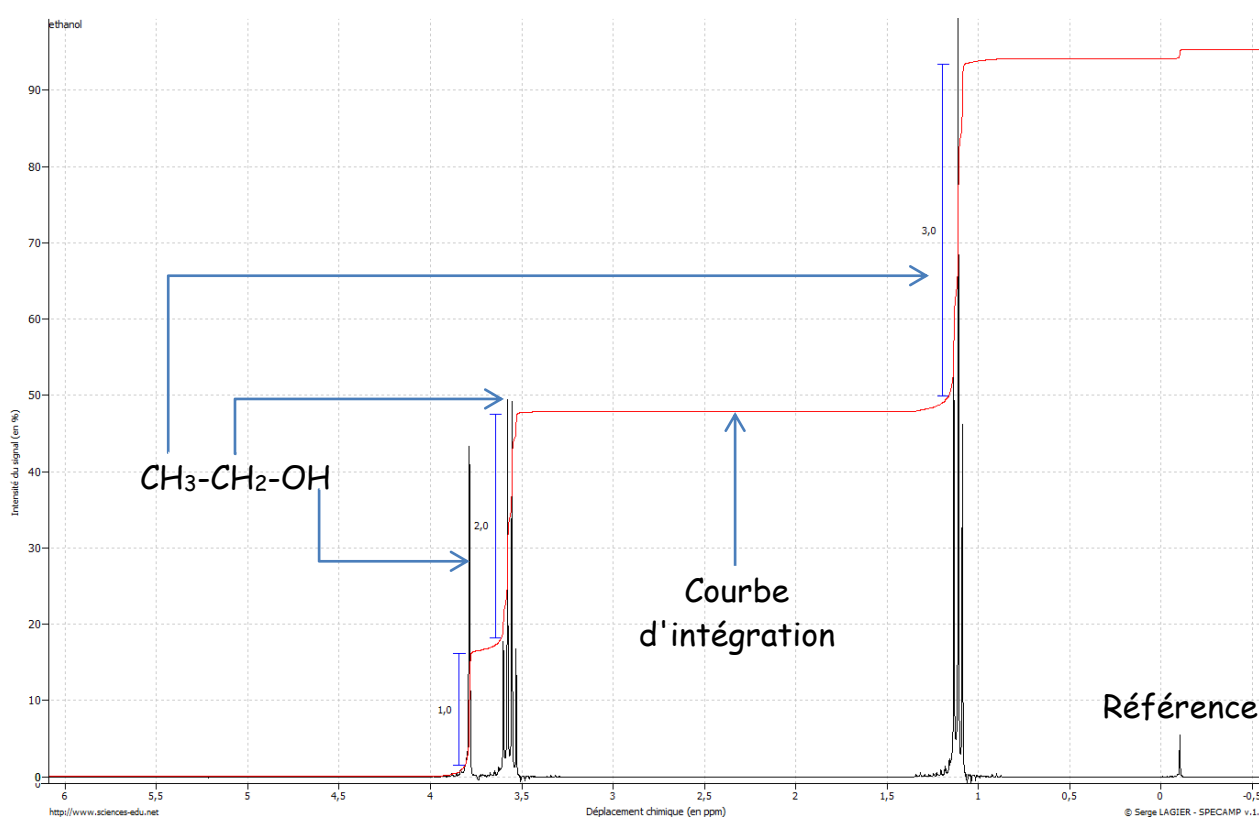
Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de signaux, constitués d'un ou plusieurs pics fins. Chaque signal correspond à un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène.

Le déplacement chimique δ d'un atome d'hydrogène dépend des atomes présents dans son environnement. Son unité est la ppm (partie par million). Il dépend de la fréquence de résonance de l'atome d'hydrogène.

L'environnement de l'atome ou du groupe d'atome influe sur:

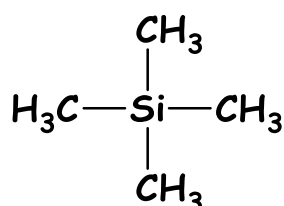
- La position du signal, repérée en abscisse par une valeur appelée le déplacement chimique δ .
- Sa multiplicité (nombre de pics le composant)

Une courbe d'intégration se superpose au spectre. Elle est constituée de paliers successifs (voir plus loin pour la signification de la hauteur des paliers).

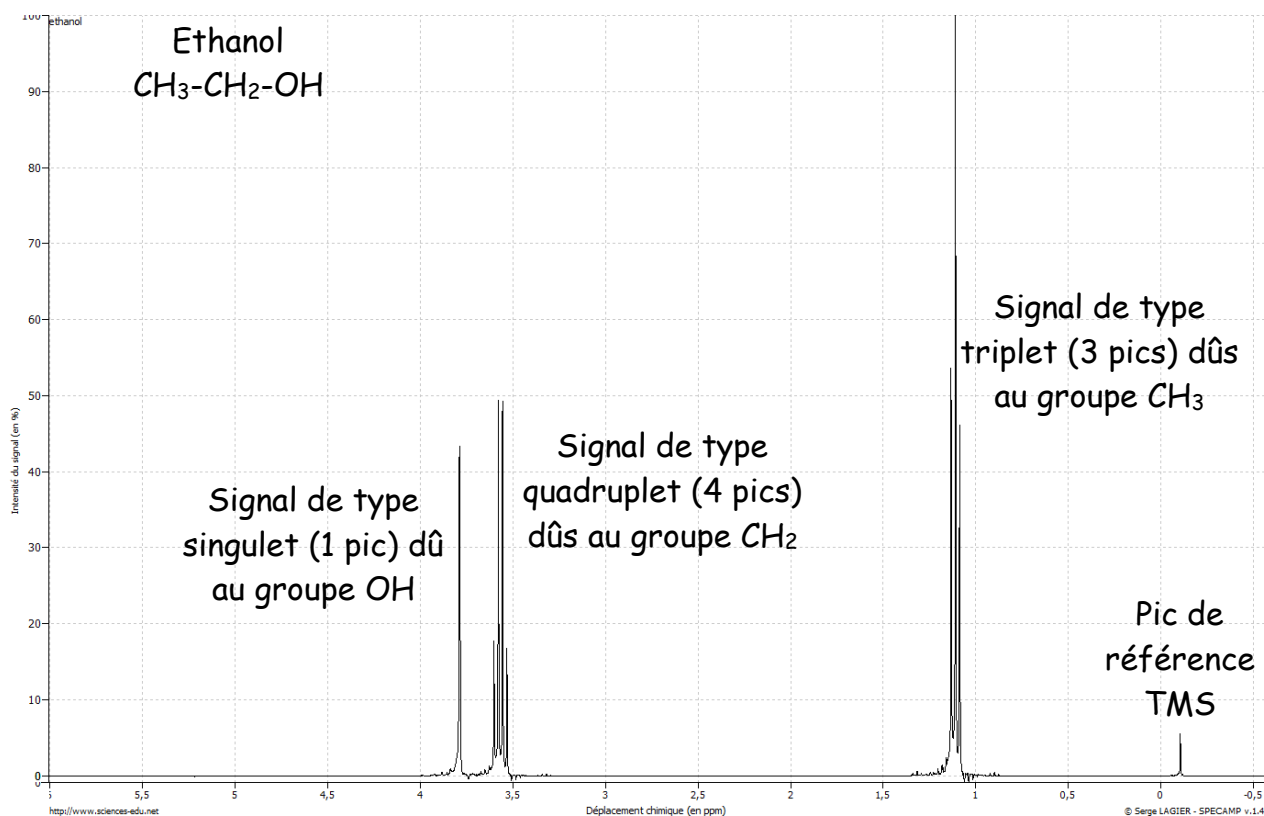


3- Le déplacement chimique δ (ppm)

L'axe des déplacements chimiques est orienté de droite à gauche, généralement de 0 à 15 ppm. A un déplacement chimique nulle $\delta(\text{ppm})=0$ correspond les hydrogènes du TMS (TétraMéthylSilane) de formule:



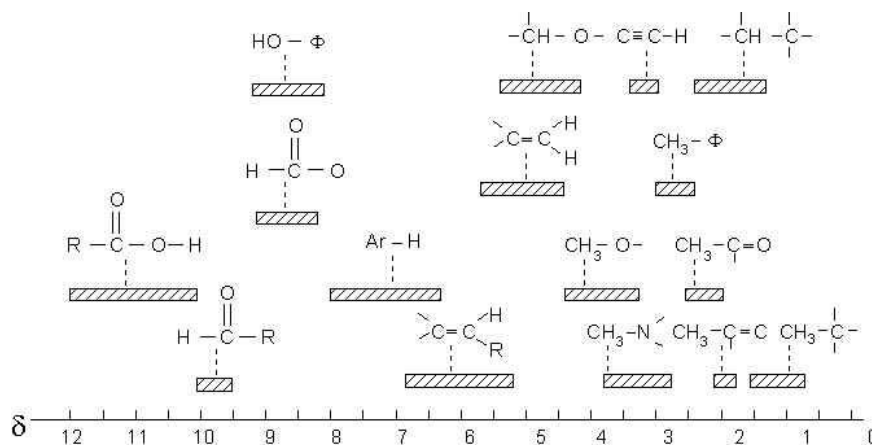
Cette substance est ajoutée à la substance à analyser. Chaque signal constitué d'un ou plusieurs pics traduit une absorption d'énergie par les protons. Ceux ci entrent alors en résonance.



Dans l'éthanol de formule $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$:

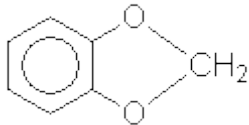
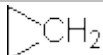

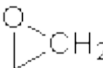

- Les hydrogènes du groupe CH_3 résonnent vers 1,2 ppm.
- Les hydrogènes du groupe CH_2 résonnent vers 3,6 ppm.
- L'hydrogène du groupe OH résonne vers 4,7 ppm.

Quelques déplacements chimiques de protons:



Voir le tableau de la page 595 les déplacements chimiques des protons en RMN.

Déplacement chimique des protons des groupes méthyle, méthylène et méthyne.

CH ₃		CH ₂		CH	
proton	d	proton	d	proton	d
CH ₃ - C	0,9	- C - CH ₂ - C	1,3	- C - CH - C	1,5
		(cyclique)	1,5	(en tête de pont)	2,2
CH ₃ - C - C=	1,1	- C-CH ₂ - C - C=C	1,7		
CH ₃ - C - O	1,4	- C - CH ₂ - C - O	1,9	- C - CH - C - O	2
CH ₃ - C=C	1,6	- C - CH ₂ - C=C	2,3		
CH ₃ - Ar	2,3	- C - CH ₂ - Ar	2,7	- C - CH - Ar	3
CH ₃ - CO - R	2,2	- C - CH ₂ - CO - R	2,4	- C - CH - CO - R	2,7
CH ₃ - CO - Ar	2,6				
CH ₃ - CO - OR	2,0	- C - CH ₂ -CO-OR	2,3		
CH ₃ - CO - OAr	2,4				
CH ₃ - CO - NR	2,0				
CH ₃ - OR	3,3	- C - CH ₂ - OR	3,4	- C - CH - OR	3,7
CH ₃ - OH	3,4	- C - CH ₂ - OH	3,6	- C - CH - OH	3,9
CH ₃ - O - Ar	3,8	- C - CH ₂ - O - Ar	4,3		
CH ₃ - O - CO - R	3,7	-C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	-C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ - N -	2,3	- C - CH ₂ - N -	2,5	- C - CH - N -	2,8
CH ₃ - N ⁺	3,3				
CH ₃ - S -	2,1	- C - CH ₂ - S -	2,4		
CH ₃ - C - NO ₂	1,6	C-CH ₂ - NO ₂	4,4	C-CH - NO ₂	4,7
		C-CH ₂ - C - NO ₂	2,1		
CH ₃ - C=C - CO	2,0	-C-CH ₂ -C=C-CO	2,4		
C = C(CH ₃) - CO	1,8	- C=C(CH ₃) - CO	2,4		
			5,9		
CH ₃ - Cl	3,0	- C - CH ₂ - Cl	3,4	- C - CH - Cl	4,0
CH ₃ - C - Cl	1,5	- C - CH ₂ - C - Cl	1,7	- C - CH - C - Cl	1,6
CH ₃ - Br	2,7	- C - CH ₂ - Br	3,3	- C - CH - Br	3,6
CH ₃ - C - Br	1,7	- C - CH ₂ - C - Br	1,7	- C - CH - C - Br	1,7
CH ₃ - I	2,2	- C - CH ₂ - I	3,1	- C - CH - I	4,2
CH ₃ - C - I	1,9	- C - CH ₂ - C - I	1,8	- C - CH - C - I	1,9
CH ₃ - CN	2,0	- C - CH ₂ - CN	2,3	- C - CH - CN	2,7
		- CO - CH ₂ - Ar	3,8		
			0,3		0,7
			2,6		3,1

4- Les protons équivalents

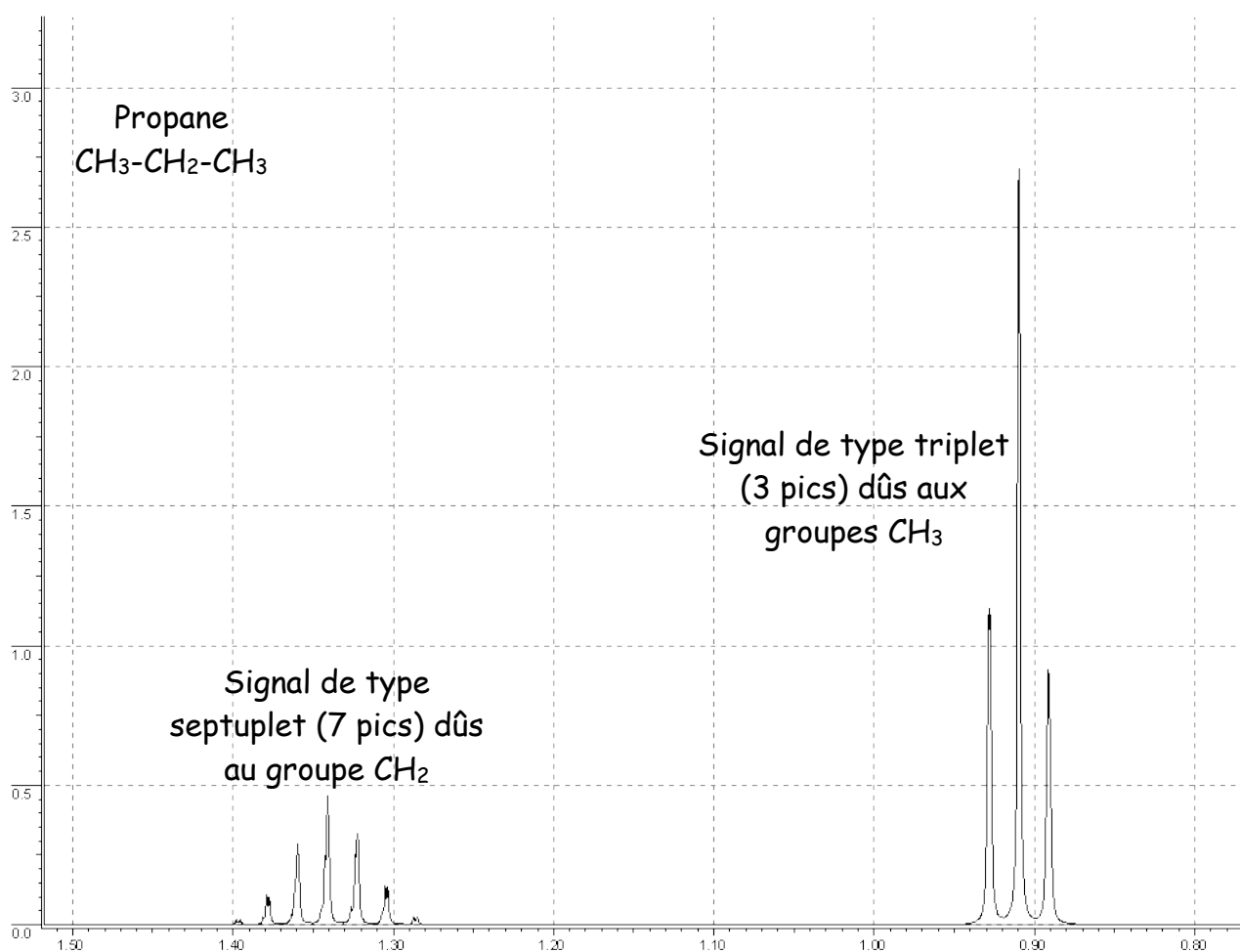
Dans le cas des molécules simples les protons sont dit équivalents (ils ne donnent qu'un seul signal sur le spectre) dans les cas suivants:

- Les protons sont portés par un même atome de carbone.
- Si la molécule présente une symétrie, les protons qui se correspondent sont équivalents.

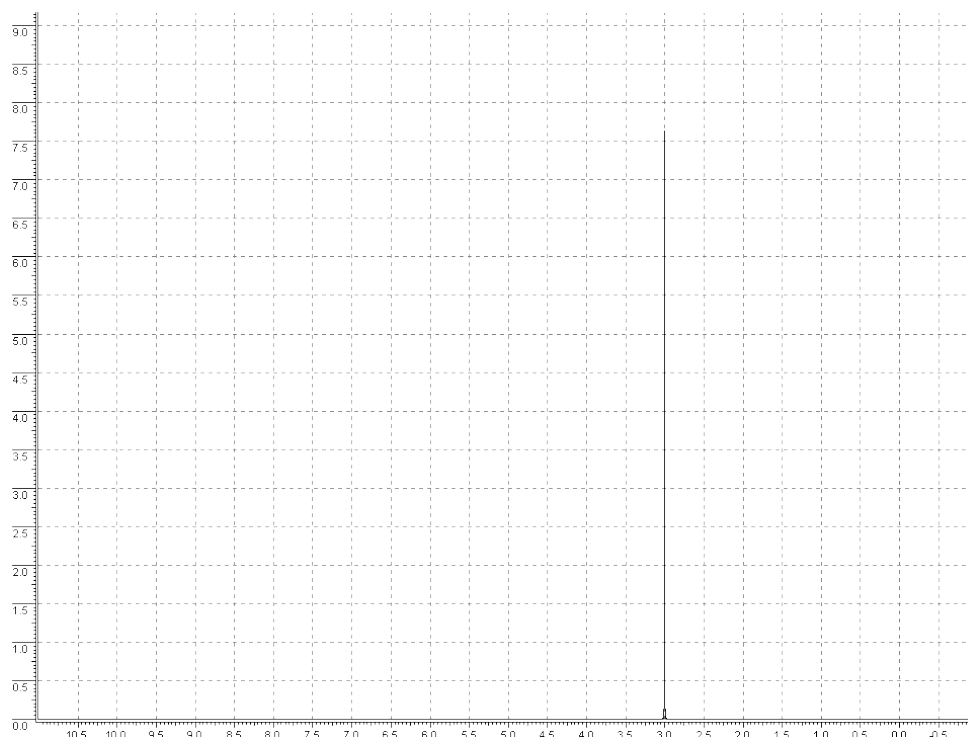
Dans la molécule de propane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$:

- Les 3 atomes d'hydrogène du premier carbone sont équivalents car ils sont liés au même atome de carbone.
- Les 2 atomes du second carbone sont équivalents.
- Les 3 atomes du troisième carbone sont équivalents.
- Il y a une symétrie par rapport au carbone 2 par conséquent les 3 protons du premier carbone sont équivalent aux trois protons du carbone 3.

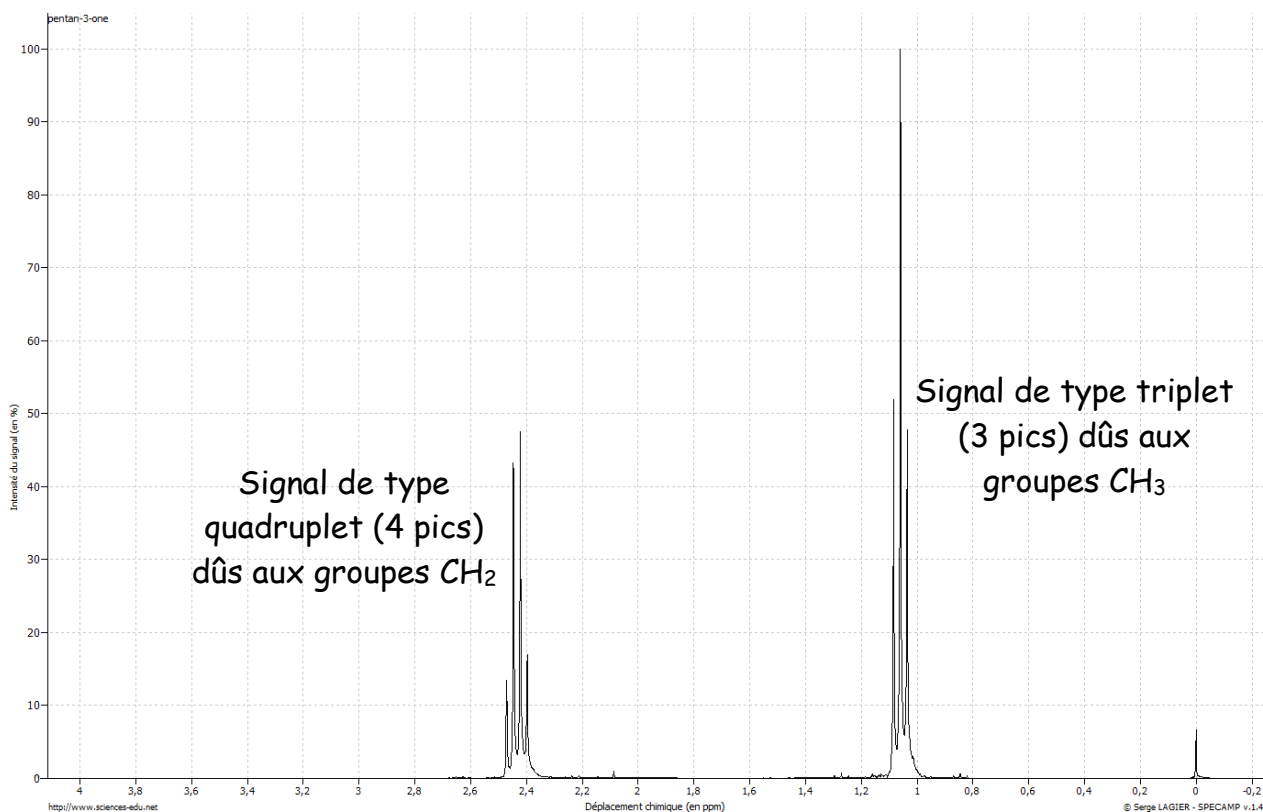
Le spectre RMN du propane sera donc constitué de 2 signaux.



Dans la molécule de méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ il y a une symétrie tous les atomes d'hydrogène sont équivalents. Le spectre RMN ne sera constitué que d'un seul signal.



Dans la molécule de pentan-3-one $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$, il y a une symétrie. Les 6 protons liés aux carbones situés aux extrémités sont équivalents. Les 4 protons liés aux carbones situés de part et d'autre de la liaison carbonyle sont équivalents. Le spectre RMN sera constitué de deux signaux.



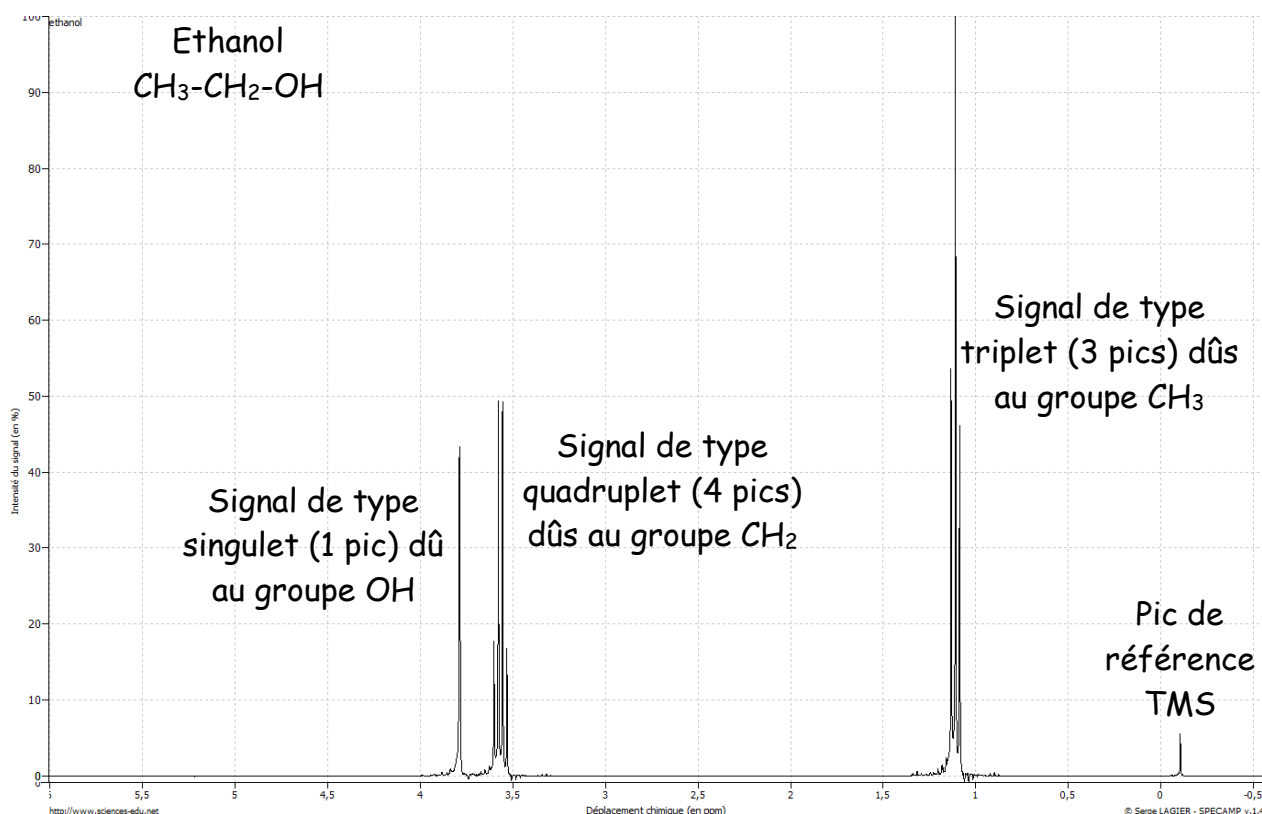
5- Multiplicité du signal - Explication du nombre de pics dans un signal

Dans une molécule les protons liés à un atome de carbone interagissent avec les protons portés par les atomes de carbone voisins: il y a couplage entre les atomes (les protons équivalents ne se couplent pas).

Un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons équivalents voisins (porté par des carbone voisins) donne un signal constitué de $(n+1)$ pics appelé multiplet.

Dans le cas de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$:

- L'hydrogène lié à l'atome d'oxygène forme 1 seul pic c'est un singulet. En effet il n'est pas lié à un atome de carbone.
- Les protons du groupe CH_3 sont équivalents (porté par le même atome de carbone). Ils ont $n=2$ protons équivalents voisins, ils donnent un signal constitué de $n+1=3$ pics appelé triplet.
- Les protons du groupe CH_2 sont équivalents. Ils ont $n = 3$ protons équivalents voisins, ils donnent un signal constitué de $n+1=4$ pics appelé quadruplet.



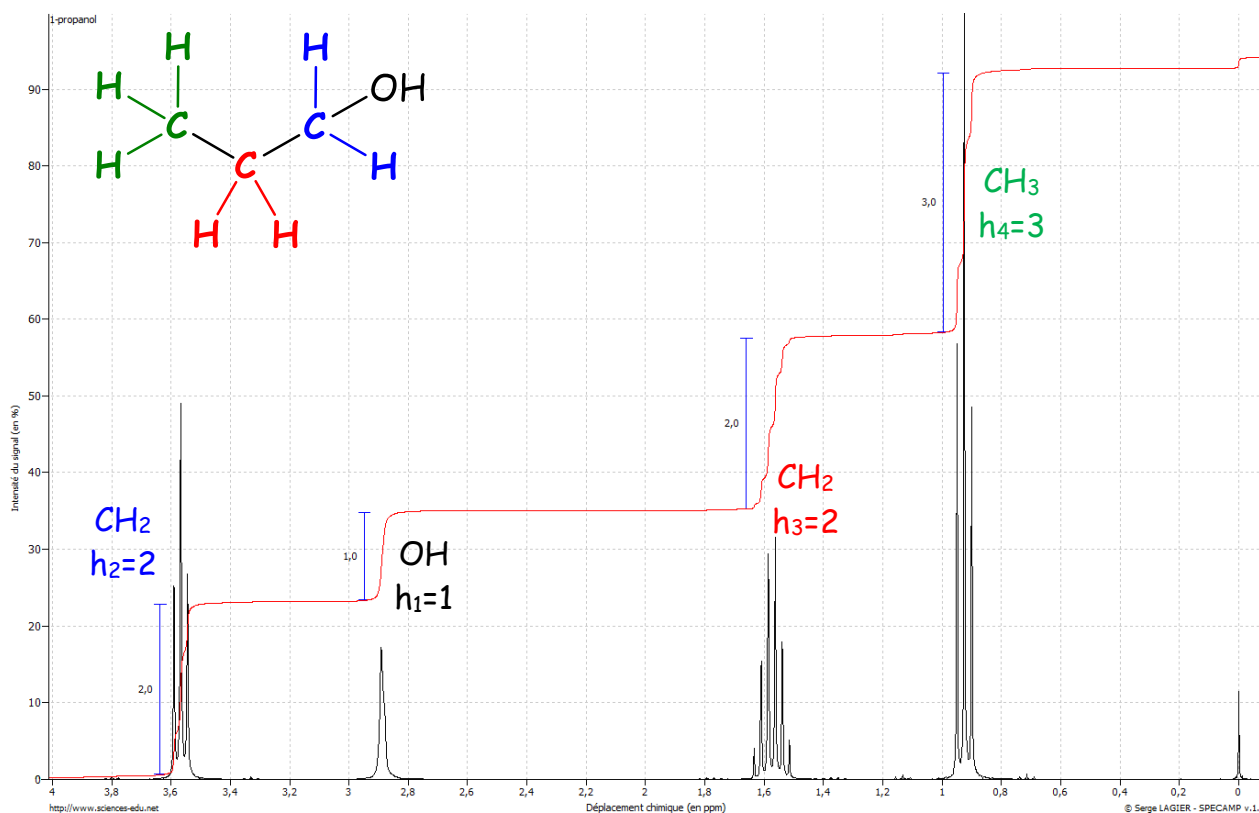
Les protons non liés à des atomes de carbone ne donnent qu'un seul pic (1 singulet). Ils ne peuvent se coupler à d'autres atomes d'hydrogène. Il s'agit des protons des groupes hydroxyle -OH , carboxyle $\text{-CO}_2\text{H}$, amine -NH_2 ou NH .

6- Intégration du signal: déterminer le nombre de protons équivalents

On superpose parfois sur les spectres une courbe d'intégration. Elle est constituée de paliers successifs. La hauteur séparant deux paliers successifs est proportionnelle aux nombre de protons qui résonnent.

Dans le cas du 1-propanol:

- Dans le groupement OH il y a un proton $h_1=1$.
- Dans le premier groupement CH_2 il y a 2 protons équivalents qui résonnent donc $h_2=2$.
- Dans le second groupement CH_2 il y a 2 protons équivalents qui résonnent donc $h_3=2$.
- Dans le groupement CH_3 il y a 3 protons équivalents qui résonnent donc $h_4=3$.



7- A retenir

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 δ , exprimé en ppm (parties par million).

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

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

Un proton, ou un groupe de protons équivalents, ayant n protons équivalents voisins, c'est à dire portés par des atomes de carbone voisins, donne, par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de $(n+1)$ pics appelé multiplet.

Des protons équivalents ne se couplent pas.

Les protons des groupes hydroxyle ($-OH$), carboxyle ($COOH$), amine ($-NH_2$ ou $-NH-$) ne peuvent pas se coupler avec d'autres atomes d'hydrogène: ils donnent des singulets.