

""""SPECTRES IR ET RMN

1°) EXPLOITATION DE QUELQUES SPECTRES INFRA ROUGE.

Un spectre infrarouge renseigne sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et ainsi identifier les groupes caractéristiques présents dans les molécules de ce composé.

Les bandes d'absorption associées à chacune des liaisons rencontrées en chimie organique correspondent à un domaine de nombre d'ondes bien précis.

Liaison	-O-H	-N-H	C-H_{tri}	$\text{C-H}_{\text{tét}}$	>C=O
σ (cm^{-1})	3 200 à 3 650	3 100 à 3 500	3 000 à 3 100	2 800 à 3 000	1 650 à 1 750
Liaison	>C=C<	$\text{C-H}_{\text{tét}}$	-C-C-	-C-O-	
σ (cm^{-1})		1 415 à 1 470	1 000 à 1 250	1 050 à 1 450	

1.1. INTRODUCTION AUX SPECTRES IR

1°) Ecrire la formule développée du pentane

2°) Le spectre du pentane est donné ci-contre. En vous aidant du tableau récapitulatif des valeurs du nombre d'onde en fonction de la nature de la liaison, montrer que ce spectre est en accord avec la structure de la molécule

1.2. DETERMINATION DU NOMBRE D'ONDE D'UNE FONCTION.

3°) Ecrire la formule développée du pent - 1 - ène. A quelle famille appartient-il ? Pour ce dernier, repérer son groupe caractéristique.

4°) Comparer le spectre du pentane à celui du pent - 1 - ène et compléter le tableau des nombres d'onde en retrouvant le nombre d'onde caractéristique de la double liaison $\text{C}=\text{C}$.

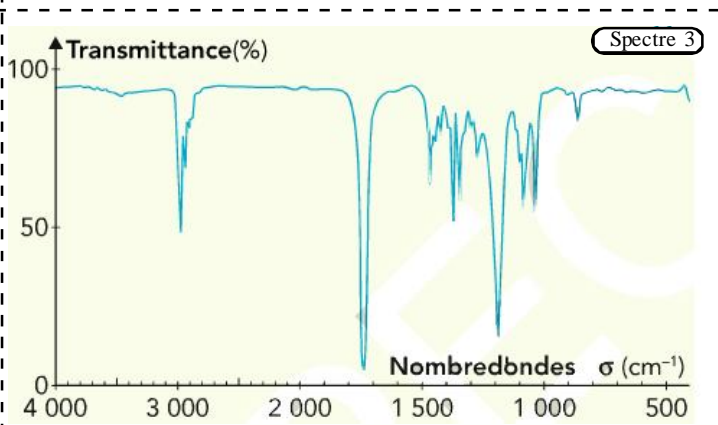
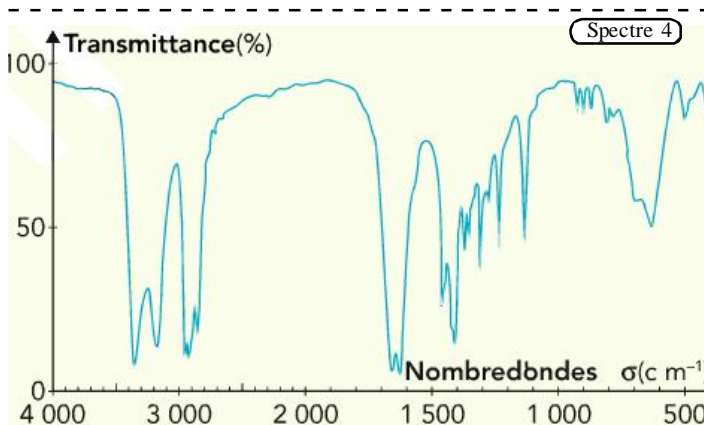
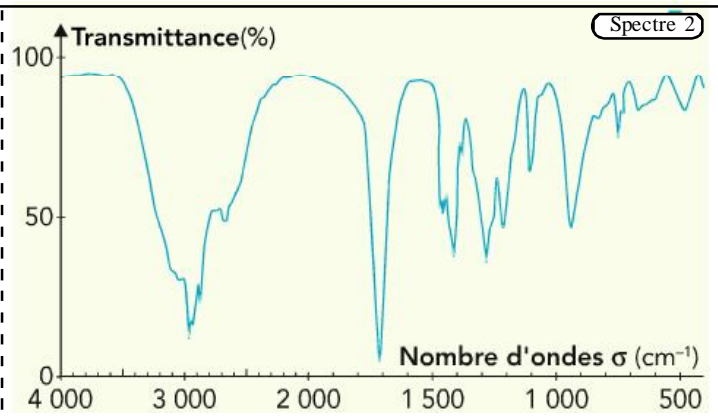
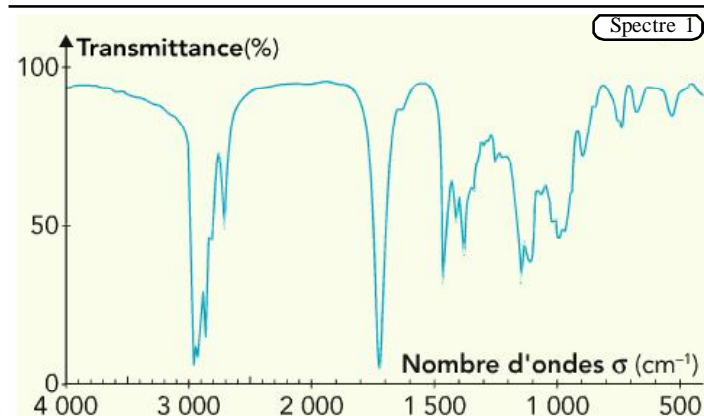
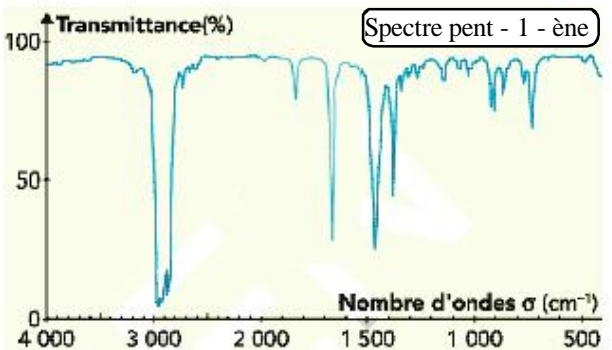
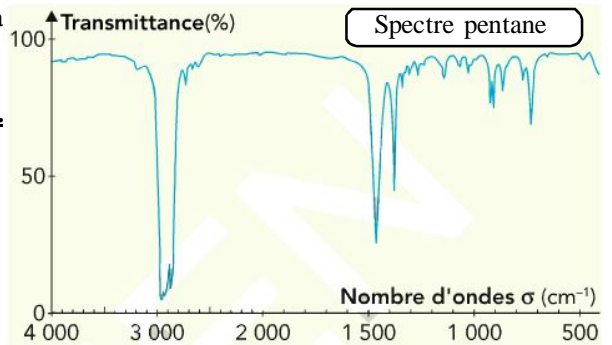
1.3. RECONNAISSANCE DE GROUPES CARACTERISTIQUES.

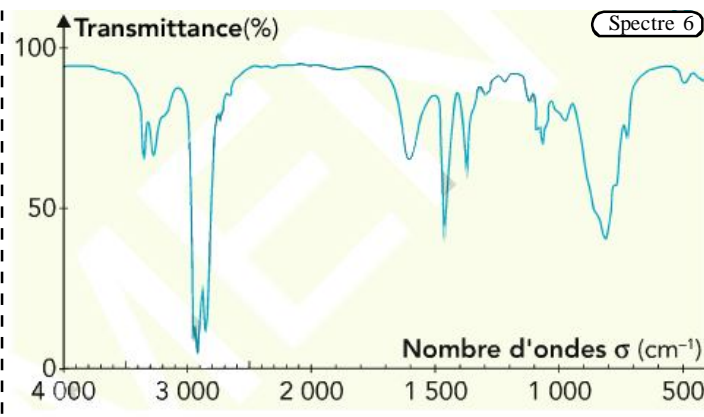
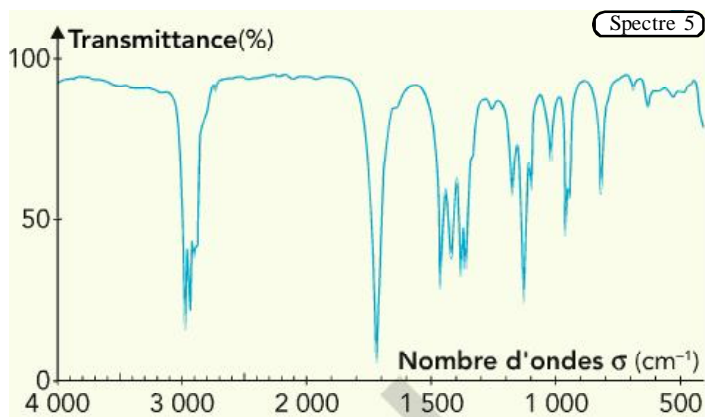
Le document en annexe présente les spectres infrarouge:

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> pentan - 3 - one | <input type="checkbox"/> pentanal |
| <input type="checkbox"/> acide pentanoïque | <input type="checkbox"/> propanoate d'éthyl |
| <input type="checkbox"/> pentanamide | <input type="checkbox"/> pentan - 1 - amine |

5°) Ecrire la formule développée de chacun de ces six composés et repérer son groupe caractéristique.

6°) A l'aide du tableau récapitulatif des nombres d'ondes et du spectre du pentane, associer le spectre à chaque molécule.

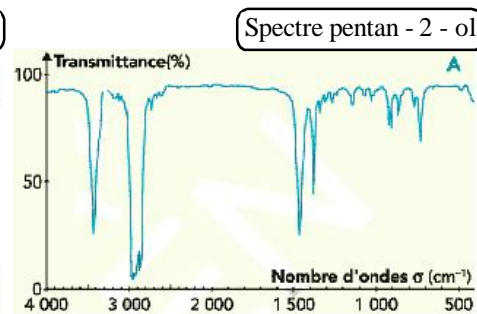
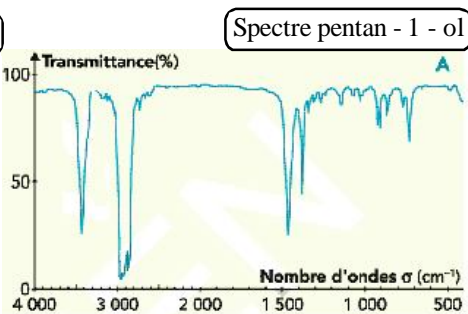
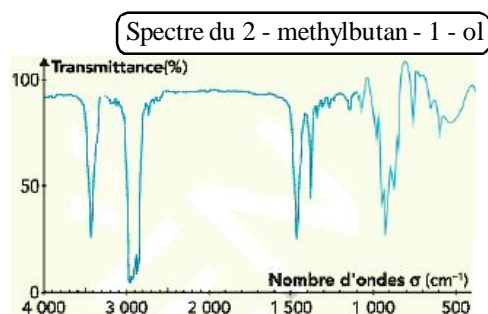




1.4. SPECTRE IR D'ALCOOLS ISOMERES.

7°) Ecrire la formule développée du 2 - methylbutan - 1 - ol, du pentan - 1 - ol et du pentan - 2 - ol. Quel type d'isomérie lie ces trois molécules ?

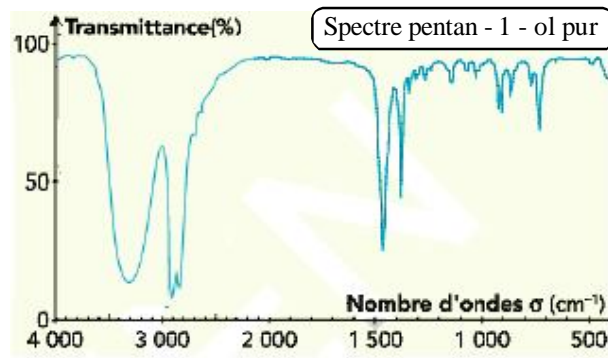
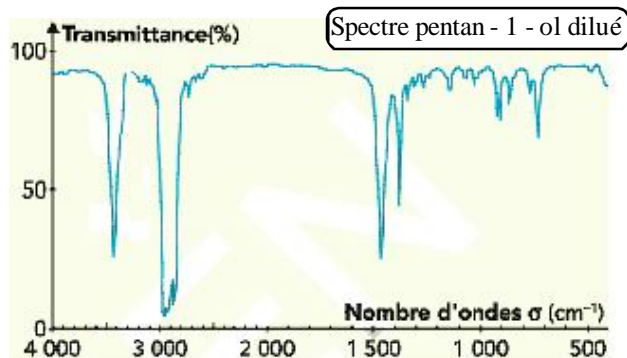
On obtient les spectres suivants:



8°) Quels sont leurs points communs et leurs différences ? Par ces 3 exemples, montrer les limites de la spectroscopie par IR.

1.5. MISE EN EVIDENCE DE LA LIAISON HYDROGENE

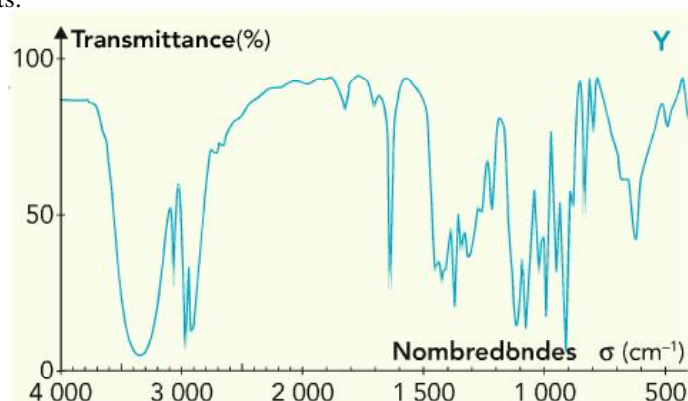
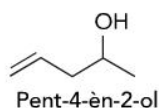
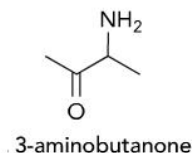
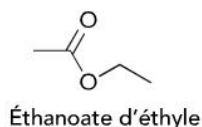
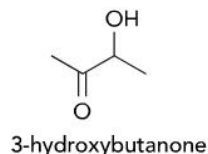
En solution très diluée, c'est-à-dire lorsqu'on dilue l'alcool dans un solvant organique comme le tétrachlorure de carbone CCl_4 (ou bien en phase gazeuse), on obtient le premier spectre. Par contre, en l'absence de solvant, le pentan - 1 - ol pur possède le second spectre.



9°) En comparant les deux spectres, dire quelle est l'influence de l'état physique ou de l'état de dilution de l'échantillon sur la bande d'absorption attribuée à la liaison O - H. Quelle interaction, présente en phase condensée mais pas en phase gazeuse ou diluée, pourrait être à l'origine de ce phénomène ?

1.6. IDENTIFICATION D'UN COMPOSE

Le document fournit le spectre de l'un des quatre composés suivants:



10°) A quel composé le spectre correspond-il ?

2°) EXPLOITATION DE QUELQUES SPECTRES RMN.

La spectroscopie IR renseigne sur la présence et la nature de certaines liaisons dans une molécule. Pour avoir plus d'informations sur la structure de la chaîne carbonée, les chimistes utilisent couramment la RMN.

Pour visualiser des spectres RMN demandés, on pourra s'aider des logiciels suivants:

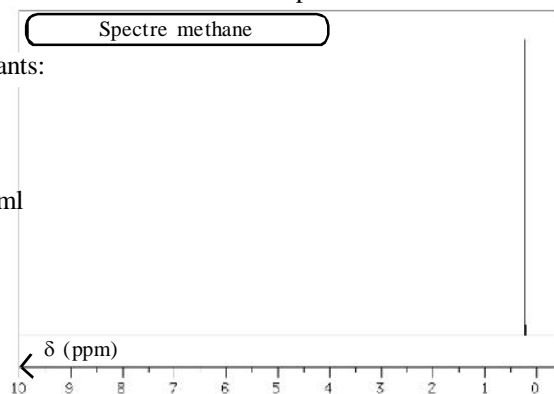
- <http://www.le.ac.uk/spectraschool/>
- http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
- <http://www.muhenberg.edu/depts/chemistry/chem201woh/nmrexamples.html>

2.1. INTRODUCTION AUX SPECTRES RMN.

On peut visualiser le spectre RMN du méthane.

1°) Etablir la formule semi-développée de la molécule. Y faire apparaître dans une couleur les atomes hydrogène équivalents.

2°) Quelle information peut-on extraire de ce spectre ?



2.2. INFLUENCE DE L'ENVIRONNEMENT

On visualise le spectre RMN du chlorométhane.

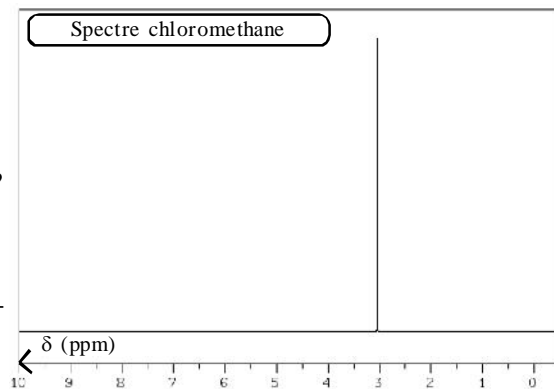
3°) Etablir la formule semi-développée de la molécule. Y faire apparaître dans une couleur les atomes hydrogène équivalents.

4°) Comparer ce spectre avec celui du méthane. Comme expliquer ces différences ?

On visualise le spectre RMN de l'éthanoate de méthyle.

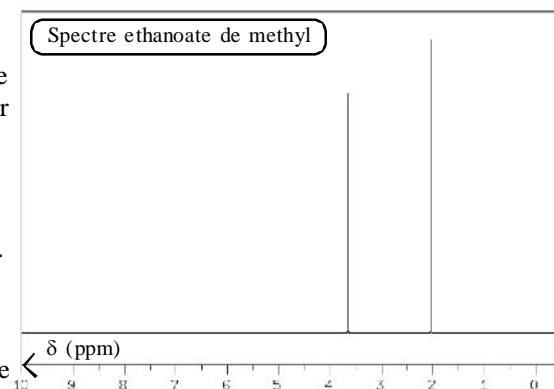
5°) Etablir la formule semi-développée de la molécule. A quelle famille appartient cette molécule ? Y faire apparaître dans une couleur les atomes hydrogène équivalents.

6°) Justifier l'existence de deux pics. Les associer aux atomes hydrogène équivalents.



7°) Pour voir si la notion d'atome hydrogène équivalent est assimilée, établir la formule semi-développée de la propanone. En déduire le spectre RMN qualitatif de cette molécule en justifiant le nombre de pics. Il n'est pas demandé de préciser leur position.

8°) Etablir la formule semi-développée de l'acide éthanoïque. A quelle famille appartient cette molécule ? Y faire apparaître dans une couleur les atomes hydrogène. En déduire le spectre RMN de cette molécule en justifiant le nombre de pics. Il n'est pas demandé de préciser leur position.

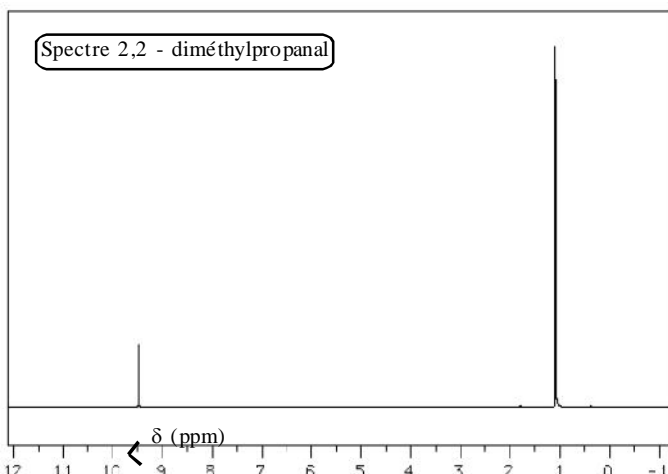


2.3. COURBE D'INTEGRATION

En réalité dans un spectre RMN, l'énergie absorbée par une espèce donnée de protons est proportionnelle au nombre de protons mis en jeu. C'est-à-dire que l'intensité du signal, qui est mesurée par sa surface, est proportionnelle au nombre de protons correspondants.

9°) Etablir la formule semi-développée du 2,2 - diméthylpropanal. A quelle famille appartient cette molécule ? Y faire apparaître dans une couleur les atomes hydrogène équivalents.

10°) Vérifier que la position et la hauteur des pics du spectre RMN obtenu sont cohérentes avec la réponse précédente.



Type de proton	Exemple	δ (ppm)
Proton d'un alcane ou d'une chaîne carbonée éloignée d'atomes électro-négatifs	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	0,8 - 2,5
Proton sur un atome de carbone lié à un atome électro-négatif	$\text{CH}_3\text{-OH}$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$	3,1 - 5,0
Proton lié à une double liaison C=C: - d'un alcène; - d'un dérivé du benzène (document 12).	$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$	4,5 - 6,0 6,5 - 8,2
Proton lié à l'atome de carbone d'un groupe carbonyle	$\text{CH}_3\text{-CH=O}$	9,5 - 11
Proton du groupe carboxyle	$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$	10,5 - 12
Proton du groupe hydroxyle	$\text{CH}_3\text{-OH}$	0,5 - 5,5
Proton d'un groupe amino	$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	0,5 - 5,5

11°) Etablir la formule semi-développée du méthanoate de méthyl. A quelle famille appartient cette molécule ? Y faire apparaître dans une couleur les atomes hydrogène équivalents.

12°) Vérifier que la position et la hauteur des pics du spectre RMN obtenu sont cohérentes avec la réponse précédente.

2.4. MULTIPLICITE

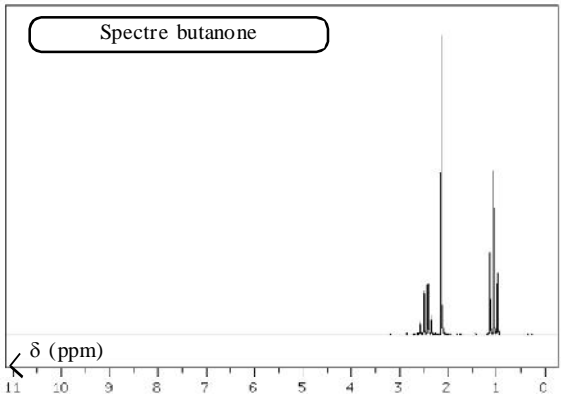
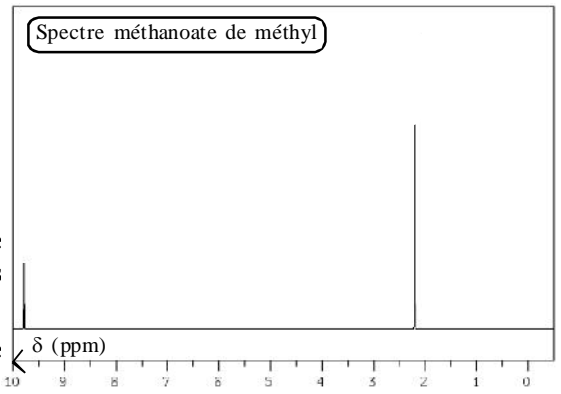
En fait de nombreux spectres contiennent plus de pics que la molécule contient de protons. En effet la résonance des protons équivalents produit un groupe de pics centrés sur δ et équidistants les uns des autres.

Ceci est dû aux interactions des protons avec les protons voisins. Cela donne une structure fine au spectre RMN.

On retiendra la règle suivante. Un groupe de m protons équivalents avoisinant n protons équivalents apparaît sous la forme d'un multiplet de $(n + 1)$ pics dont la somme des aires est proportionnelle à m .

13°) Etablir la formule semi-développée du butanone. A quelle famille appartient cette molécule ? Y faire apparaître dans une couleur les atomes hydrogène équivalents.

14°) Vérifier que la multiplicité des pics du spectre RMN obtenu sont cohérentes avec la réponse précédente. Attribuer à chaque signal un groupe de protons équivalents.



2.5. IDENTIFICATION D'UN COMPOSE

Le spectre de RMN d'un composé A de formule C_3H_8O est donné ci-dessous.

15°) Ecrire la formule semi-développée de tous les isomères de formule C_3H_8O .

16°) Montrer que le spectre permet d'identifier le composé A sans ambiguïté. Le nommer.

Au cours d'une oxydation, le composé A se transforme en composé B, dont les spectres RMN et IR sont donnés ci-dessous.

17°) Etablir la formule semi-développée de B. La nommer

