

TP - Spectroscopie IR - Correction

1. Allure d'un spectre infrarouge.

Voici, ci-contre le spectre IR du : 2-méthylpropan-2-ol

1.1. Quelle est la grandeur représentée en ordonnée ? Quelle est son unité ?

La grandeur en ordonnée est la transmittance. Elle s'exprime en pourcentage.

1.2. Choisir dans la liste suivante, en argumentant, l'expression de la transmittance en fonction des intensités I et I_0 (I étant inférieure à I_0) :

$$T = I - I_0 \quad \mathbf{T = I/I_0} \quad T = I_0 - I \quad T = I_0/I$$

Un pourcentage correspond à un rapport et pour des valeurs inférieures à 100 %, le numérateur doit être inférieur au dénominateur.

1.3. Pourquoi le spectre présente-t-il des "pics" inversés ?

Lorsque les rayonnements sont absorbés, I est faible donc la transmittance est faible (les pics sont vers le bas contrairement au spectre UV-visible qui mesure l'absorbance).

1.4. Quelle est l'unité de la grandeur en abscisse ?

L'unité en abscisse est le cm^{-1}

1.5. Cette grandeur, notée σ , est appelée nombre d'onde (parfois wavenumber). Elle est liée à la longueur d'onde.

Choisir dans la liste suivante la relation qui les unit :

$$\sigma = \lambda \quad \text{ou} \quad \mathbf{\sigma = 1/\lambda}$$

cm^{-1} correspond à l'inverse d'une distance.

1.6. Quelle est la particularité de l'axe des abscisses ?

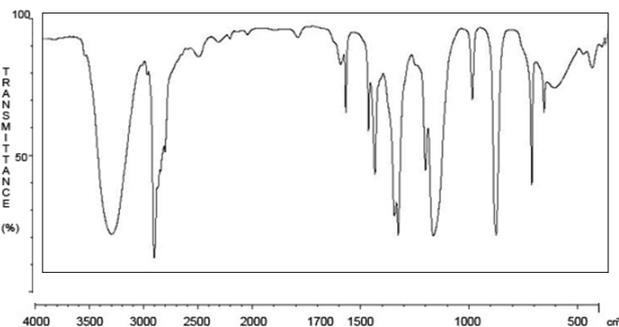
L'axe des abscisses est orienté vers la gauche

1.7. A l'aide de la relation choisie, montrer que les radiations utilisées correspondent bien à des radiations infrarouge.

500 cm^{-1} donc $\lambda = 1/\sigma$ donne $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}$ soit $2,0 \times 10^{-5} \text{ m}$

$4\,000 \text{ cm}^{-1}$ donc $\lambda = 1/\sigma$ donne $2,5 \times 10^{-4} \text{ cm}$ soit $2,5 \times 10^{-6} \text{ m}$

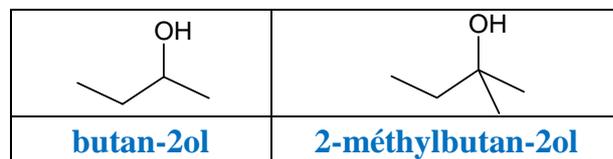
Les valeurs sont supérieures à 800 nm ($8 \times 10^{-9} \text{ m}$) ce sont bien des infrarouge)



2. Etude des spectres de deux molécules proches.

2.1. Molécules étudiées

Soit les deux molécules ci-contre dont on va étudier et comparer les spectres :



2.1.1. Associer un nom aux formules topologiques ci-contre.

2.2. Choisir les bonnes réponses :

Les formules topologiques montrent que : Les deux molécules **ont/n'ont pas** la même fonction

Les deux molécules **ont/n'ont pas** la même chaîne carbonée

2.2. Comparaison des spectres

2.2.1. Identifier, sur l'axe des abscisses, la zone des nombres d'onde (donner un encadrement des valeurs) où les spectres sont similaires et la zone où les spectres présentent plus de différences.

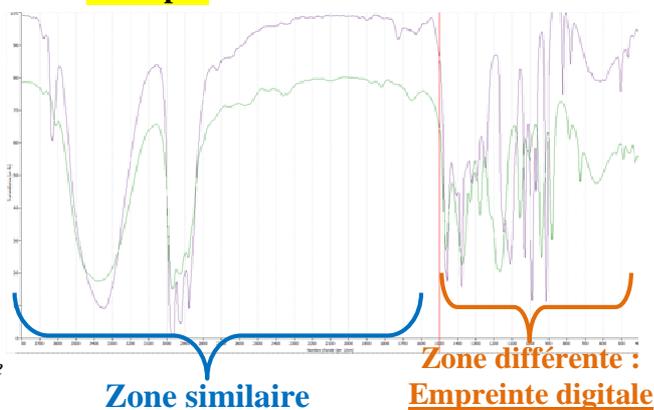
Zone similaire pour des nombres d'onde supérieurs à $1\,500 \text{ cm}^{-1}$

Zone différente pour des nombres d'onde inférieurs à $1\,500 \text{ cm}^{-1}$

2.2.2. La zone des spectres IR due à l'enchaînement carboné est appelée "empreinte digitale".

Identifier sur le spectre la zone de l'empreinte digitale et la zone due aux autres liaisons.

Empreinte digitale pour des nombres d'onde inférieurs à $1\,500 \text{ cm}^{-1}$



3. Etude de différents spectres

3.1. Spectre IR du propane

3.1.1. Donner la formule semi-développée de la molécule de propane.

Propane : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

3.1.2. Quelles liaisons trouve-t-on dans une molécule de propane.

On trouve des liaisons C-H et des liaisons C-C

3.1.3. Sachant que la zone en-dessous de 1500 cm^{-1} est liée à l'enchaînement carboné, à quelle liaison est associé le pic situé entre 1500 et 4000 cm^{-1} ?

Il est associé à la liaison C-H

3.1.4. Déterminer la valeur (ou l'intervalle) du nombre d'onde associé à ce pic.

Il est situé dans l'intervalle 2850–3000

3.2. Autres spectres

3.2. En utilisant ces spectres, associer valeurs de pics (ou encadrement de valeurs) et liaisons chimiques (on pourra préciser la fonction dont est issue la liaison). Présenter sous forme d'un tableau. Indiquer si le pic est fort, moyen ou faible et préciser également s'il est fin ou large.

liaison	Fonction	Nombre d'onde (cm^{-1})	intensité
C-H	alcane	2850–3000	Forte
O-H	alcool	3100–3500	F ; large
C=O	aldéhyde	1700–1800	Forte ; fine
C-H		2700–3000	moyenne ; +sieurs pics
C=O	cétone	1650–1750	Forte; très fine
C=O	acide carboxylique	1650–1800	Forte ; fine
O-H		2500–3500	moyenne ; très large
N-H	amine	1550–1650	faible
C=O	ester	1750–1800	Forte ; fine
N-H	amide	3100–3400	Forte ; large ; +sieurs pics
C=O		1600–1700	Forte

3.3. Cas de la liaison O-H

3.3.1. Quelle molécule contient la liaison O-H libre ? O-H lié ?

C'est le butan-1-ol gaz qui contient le O-H libre et le butan-1-ol solution qui contient le O-H lié.

3.3.2. Qu'est-ce qui peut être à l'origine du O-H lié ? (il faudra se souvenir du programme de 1^{ère} S !)

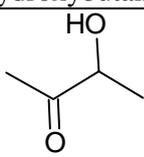
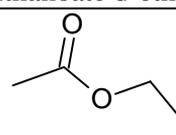
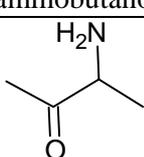
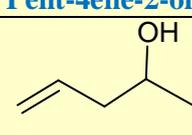
C'est la liaison hydrogène qui peut lier les molécules entre elles

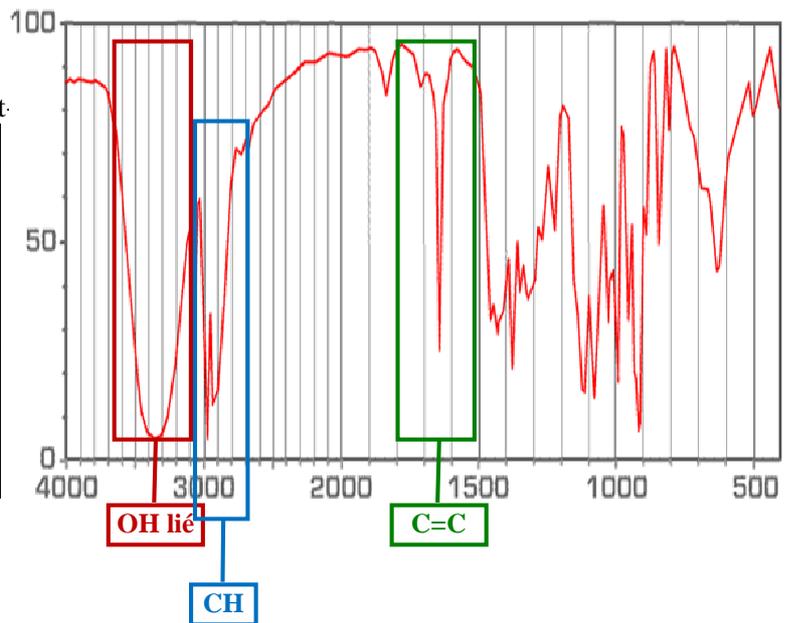
3.3.3. Le spectre du 2-méthylpropan-2-ol présenté au paragraphe 1 a-t-il été obtenu en phase gazeuse ou en solution ? Argumenter.

Le spectre montre une large bande vers $3\ 200\text{ cm}^{-1}$ cela correspond à O-H lié, il était donc en solution.

4. Identification d'une molécule.

On doit identifier une espèce chimique qui peut-

3-hydroxybutanone 	Ethanoate d'éthyle 
3-aminobutanone 	Pent-4ène-2-ol 



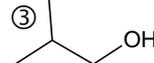
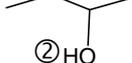
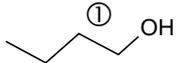
Le document ci-dessus présente le spectre de l'espèce inconnue.

4. Identifier la molécule inconnue puis rédiger un court paragraphe mettant en évidence les étapes de la résolution.

TP - Spectroscopie RMN - Correction

1. De l'alcool sur l'étagère.

1. Ecrire les formules développées (ou semi-développées) des isomères possibles pour $C_4H_{10}O$.



2. A l'aide de ces formules, déterminer :

① : 5 groupes de protons équivalents différents donc 5 signaux :

$H_3C-CH_2-CH_2-CH_2-OH$	H	δ faible	triplet	intégration 3
	H	δ moyen	massif	intégration 2
	H	δ moyen	massif	intégration 2
	H	δ fort	triplet	intégration 2
	H	δ fort	singulet	intégration 1

② : 5 groupes de protons équivalents différents donc 5 signaux :

$H_3C-CH_2-CH(OH)-CH_3$	H	δ faible	triplet	intégration 3
	H	δ moyen	massif	intégration 2
	H	δ fort	massif	intégration 1
	H	δ moyen/fort	doublet	intégration 3
	H	δ fort	singulet	intégration 1

③ : 4 groupes de protons équivalents différents donc 4 signaux :

$H_3C-CH(CH_3)-CH_2-OH$	H	δ faible	doublet	intégration 6
	H	δ moyen	massif	intégration 1
	H	δ fort	doublet	intégration 2
	H	δ fort	singulet	intégration 1

④ : 2 groupes de protons équivalents différents donc 2 signaux :

$H_3C-C(CH_3)_2-OH$	H	δ faible	singulet	intégration 9
	H	δ fort	singulet	intégration 1

3. Pour chacun des spectres, extraire les informations utiles (déplacement chimique, intégration, multiplicité ...)

Spectre A 5 signaux		0,91 ppm	triplet	intégration 3
		1,16 ppm	doublet	intégration 3
		1,47 ppm	massif	intégration 2
		3,19 ppm	singulet	intégration 1
		3,70 ppm	massif	intégration 1

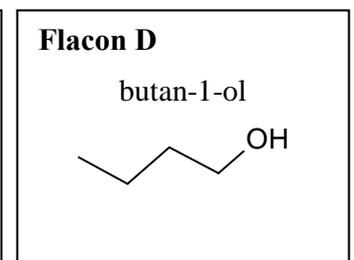
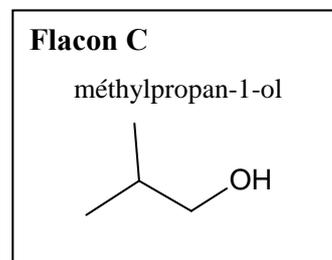
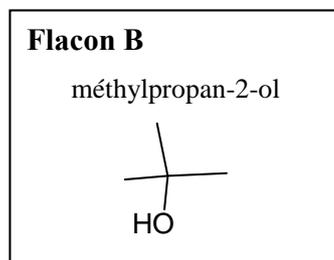
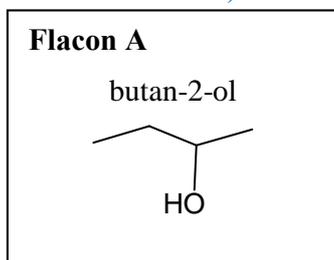
Spectre B 2 signaux		1,24 ppm	singulet	intégration 9
		1,66 ppm	singulet	intégration 1

Spectre C 4 signaux		0,91 ppm	doublet	intégration 6
		1,77 ppm	massif	intégration 1
		2,11 ppm	singulet	intégration 1
		3,40 ppm	doublet	intégration 2

Spectre D 5 signaux		0,9 ppm	triplet	intégration 3
		1,4 ppm	massif	intégration 2
		1,6 ppm	massif	intégration 2
		2,9 ppm	singulet	intégration 1
		3,7 ppm	triplet	intégration 2

4. Identifier le contenu de chaque flacon, sans oublier d'argumenter, puis représenter les étiquettes.

Par identification, on obtient : les associations suivantes : A/② B/④ C/③ D/①



2. L'inspecteur mène l'enquête.

2.1. La lidocaïne

Etude du spectre RMN :

2.1.1. Quels hydrogènes peuvent être considérés comme équivalents ?

Voir ci-contre

2.1.2. D'après ce qui précède, combien de pics devraient-on observer sur le spectre de RMN ?

Il y a 7 groupes de protons équivalents, il devrait donc y avoir 7 pics.

2.1.3. Recopier la (ou les) bonne(s) réponse(s) parmi les suivantes :

La résolution du spectromètre RMN est trop fine

La résolution du spectromètre n'est pas assez fine

Les déplacements chimiques de ces protons sont trop proches.

Les trois possèdent le même environnement chimique.

2.1.4. Mettre en correspondance le spectre avec la formule développée de la lidocaïne. Expliquer.

Le singlet vers 9 ppm correspond au proton (d) du groupe NH-C=O (amide)

Le singlet vers 7 ppm correspond aux trois protons (2 f et 1 g) du noyau aromatique

Le singlet vers 3,2 ppm correspond aux protons (c) du groupe CH₂-N, le déplacement chimique est augmenté par la proximité de l'oxygène.

Le quadruplet vers 2,7 ppm correspond aux quatre protons (b).

Le singlet vers 2,3 ppm correspond aux 6 protons (e) proches du noyau aromatique

Le triplet vers 1,1 ppm correspond aux 6 protons (a).

Etude du spectre IR :

2.1.5. Identifier et indiquer les groupements d'atomes responsables des pics indiqués sur le spectre IR.

La bande B₁ vers 3 300 cm⁻¹ : liaison N-H.

La bande B₂ vers 2 900 cm⁻¹ : liaisons C-H.

La bande B₃ vers 1 700 cm⁻¹ : la liaison C=O.

La bande B₄ vers 1 500 cm⁻¹ : liaison C=C.

2.2. Le Propofol

Etude du spectre IR :

2.2.1. Quelles informations nous apportent les bandes B₁ et B₂ du spectre infra rouge ?

B₁ vers 3 600 cm⁻¹ : liaison O-H libre.

B₂ vers 1 450 cm⁻¹ : liaison C=C aromatique.

Etude du spectre RMN :

2.2.2. Dresser un tableau avec les entrées suivantes,

δ (ppm)	Nbres de pics observés	Nombre de voisins	Intégration	Nbre d'hydrogènes concernés
7,15	2	1	0,4 cm	2
6,95	3	2	0,2 cm	1
4,85	1	0	0,2 cm	1
3,2	7	6	0,4 cm	2
1,3	2	1	2,4 cm	12

Bilan

2.2.4. Choisir, parmi les quatre structures proposées, la formule développée du Propofol. Argumenter.

La molécule C convient car :

Elle contient les liaisons -OH et C=C aromatiques identifiées dans le spectre IR.

Elle possède cinq groupes de protons équivalents (voir ci-contre).

Il y a bien 12 H (a) (CH₃) qui possèdent un seul voisin donc doublet avec un faible d

Il y a un H (b) (OH) : singlet avec fort déplacement chimique.

Il y a 2 H (c) (CH) possédant 6 voisins donc septuplet

Les deux pics de fort déplacement chimique correspondent aux H aromatiques l'un (d) avec 1 seul voisin (donc doublet), l'autre (e) avec deux voisins (donc triplet)

2.3. Un mélange lidocaïne/Propofol

2.3.1. Pourquoi l'injection de Propofol est-elle accompagnée de lidocaïne ?

C'est pour éviter (ou limiter) la douleur lors de l'injection.

2.3.2. Attribuer les pics observés aux molécules concernées.

δ (ppm)	8,9	≈ 7	4,75	≈ 3,2	2,7	2,2	≈ 1,15
Nb. de pics	1 pic	massif	1 pic	massif	4 pics	1 pic	massif
Intégration	2 mm	18 mm	4 mm	18 mm	8 mm	12 mm	60 mm

En comparant le tableau du "mélange" à ceux qui résument les spectre de la lidocaïne et du Propofol ci-dessous,

	δ (ppm)	Nombres de pics	Nombre voisins	Intégration	Nombre d'hydrogènes concernés
Lidocaïne	≈ 9	1	0	1	1
	≈ 7	1	0	3	3
	≈ 3,2	1	0	2	2
	≈ 2,7	4	3	4	4
	≈ 2,3	1	0	6	6
	≈ 1,1	3	2	6	6
Propofol	7,15	2	1	0,4 cm	2
	6,95	3	2	0,2 cm	1
	4,85	1	0	0,2 cm	1
	3,2	7	6	0,4 cm	2
	1,3	2	1	2,4 cm	12

Le pic à 8,9 ppm, 2,7 ppm et 2,2 ppm proviennent de la lidocaïne

Le pic à 4,75 provient du Propofol

2.3.3. Pour combien de mm intègre un hydrogène de Lidocaïne sur ce spectre ? Même question pour un hydrogène de Propofol.

Le pic à 8,9 mm permet de déduire que un proton de Lidocaïne intègre pour 2 mm (confirmer par 8 mm pour 4 protons à 2,7 ppm et 12 mm pour 6 protons à 2,2 ppm)

Le pic à 4,75 mm permet de déduire que un proton de Propofol intègre pour 4 mm

2.3.4. En déduire la proportion de chacune des molécules dans le mélange.

D'après la question précédente, une molécule de Propofol intègre deux fois plus qu'une molécule de Lidocaïne : le Propofol est donc deux fois plus abondant dans le mélange, soit 67 % de Propofol et 33 % de Lidocaïne.

