

MOLECULES ET SPECTROSCOPIE

PLAN DU DOCUMENT

A. Fonctions organiques

- Rappel de la formule générale, du groupe fonctionnel et de la nomenclature des alcanes, alcools, aldéhydes, cétones et acides carboxyliques, vus en première (page 2).
- Formule générale et règles de nomenclature des alcènes (non explicite au programme), amines, amides et esters (page 3).
- Exemples (page 4).

B. Spectroscopies (page 5).

C. Spectroscopie IR (pages 6 à 10 ; méthode page 9).

D. Spectroscopie RMN (page 11).

E. Etude de différents spectres (pages 12 à 20).

Des tables d'aide au dépouillement de spectres sont données en annexe.

Programme :

Analyse spectrale

Spectres IR

Notions et compétences :

Identification de liaisons à l'aide du nombre d'onde correspondant ; détermination de groupes caractéristiques.
Mise en évidence de la liaison hydrogène.

Compétences exigibles :

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.

Spectres RMN

Notions et compétences :

Identification de molécules organiques à l'aide :
- du déplacement chimique ;
- de l'intégration ;
- de la multiplicité du signal : règle des (n+1)-uplets.

Compétences exigibles :

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.

Structure et transformation de la matière

Notions et contenus

Formule topologique des molécules organiques.

Compétences exigibles :

Utiliser la représentation topologique des molécules organiques.

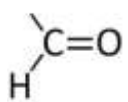
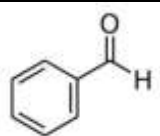
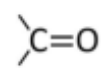
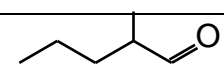
Reconnaître les groupes caractéristiques dans les alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.

Utiliser le nom systématique d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et la chaîne carbonée.

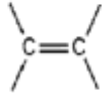
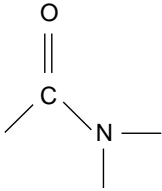
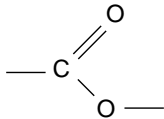
A. FONCTIONS ORGANIQUES

Dans les tableaux suivants, compléter les cases vides.

Les connues....

Fonction/ Famille	Formule générale	Groupe caractéristique	Formule semi-développée	Nom
	C_nH_{2n+2} ou R-H Avec R : C_nH_{2n+1}		$CH_3-CH_2-CH-CH_3$ CH ₃	méthylbutane
			$CH_3-CH-CH-CH_3$ CH ₃ CH ₃	
				méthylpropane
Alcool	$C_nH_{2n+1}-OH$ ou R-OH		CH_3-CH_2-OH	Ethanol
				méthylbutan-2-ol
				2-méthylpentan-1-ol
	$C_nH_{2n+1}-CHO$ ou R-CHO	-CHO ou 		Ethanal
				2,4-diméthylpentanal
				
Céto		-CO- ou 	$CH_3-CO-CH_3$	propanone ou acétone
				
				méthylbutanone
Acide carboxylique	$C_nH_{2n+1}-COOH$ ou R-COOH			acide éthanoïque ou acide acétique
			$CH_3-CH-COOH$ C ₂ H ₅	
			H-COOH	

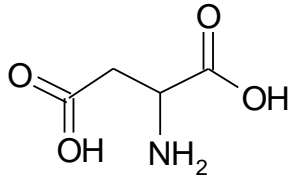
Les nouvelles....

Fonction/ Famille	Formule générale	Groupe caractéristique	Formule semi- développée	Exemple
Alcène	C_nH_{2n}		$CH_2=CH-CH_3$	Propène
				but-2-ène
				3-méthylpent-1-ène
Amine	$C_nH_{2n+1}-NH_2$ ou $R-NH_2$	$-N-$ 	CH_3-NH_2	Méthylamine
	ou $R-NH-R'$		$CH_3-NH-CH_2-CH_3$	N-méthyléthylamine
	ou $R-N-R$ R'		CH_3-N-CH_3 CH_2-CH_3	N,N-diméthyléthylamine
Amide	$R-CO-NH_2$ ou $R-CO-NH-R'$ ou $R-CO-N-R$ R''		$CH_3-CO-NH_2$	Etanamide
			$CH_3-CH_2-CO-N-CH_3$ C_2H_5	N-éthyl N-méthylpropanamide
				N,N-diméthylpropanamide
Ester	$R-CO-OR'$		$H-COO-CH_3$	méthanoate de méthyle
			$CH_3-COO-CH_3$	éthanoate de méthyle
				propanoate d'éthyle

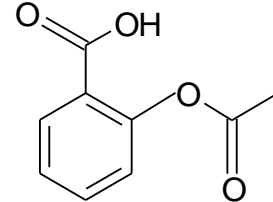
Et il existe des molécules polyfonctionnelles....

Entourer et nommer les groupes fonctionnels dans les molécules suivantes :

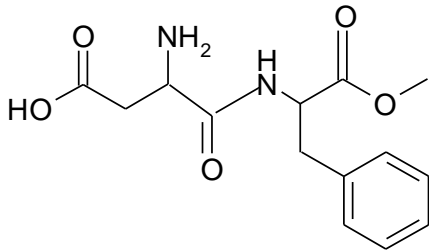
L'acide aspartique :



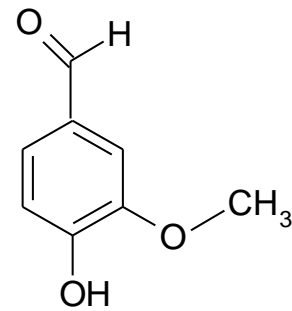
L'aspirine :



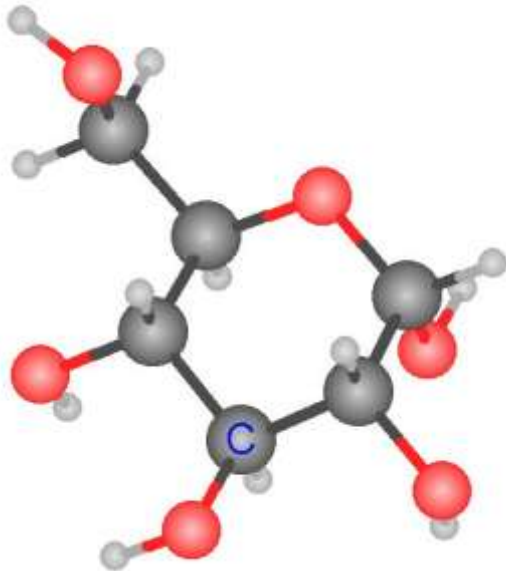
L'aspartame :



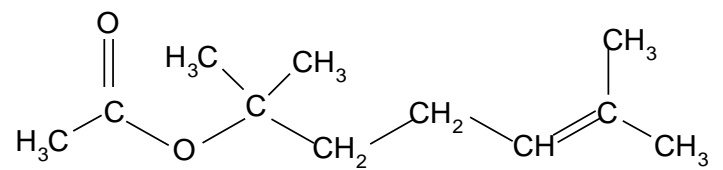
La vanilline :



Le glucose :

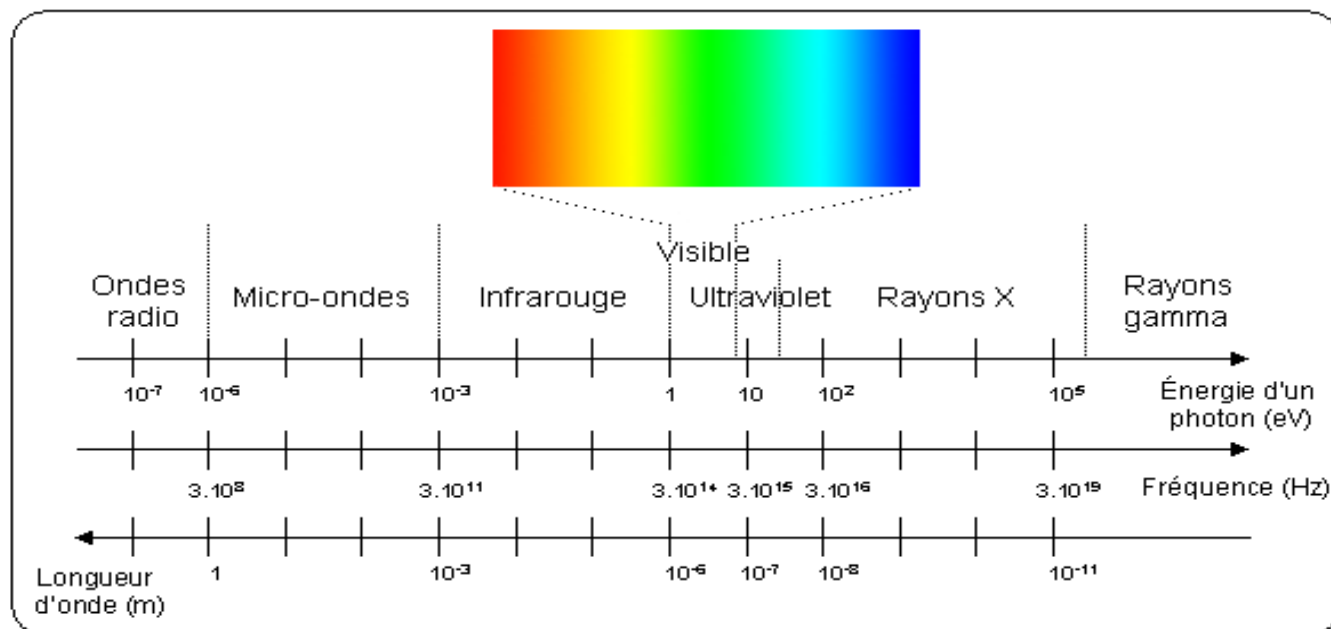


L'acétate de linalyle :



B. SPECTROSCOPIES

Avec les progrès des techniques, l'analyse qualitative organique est de moins en moins utilisée car elle nécessite d'autres espèces chimiques et dégrade l'espèce à analyser. La spectroscopie permet d'obtenir beaucoup plus d'informations qu'une simple reconnaissance de fonction chimique, avec des quantités de produits dix fois moindre. Pour un domaine de longueur d'onde donné, quasiment tous les types de rayonnement électromagnétique trouvent des applications en chimie :



Les rayons X sont utilisés en cristallographie.

Les ondes utilisées en résonance magnétique nucléaire (RMN) appartiennent au domaine des ondes radio. Il existe de la spectroscopie UV et IR.

Quelle que soit la méthode, de l'énergie est apportée à la molécule par une onde électromagnétique. Selon la quantité d'énergie absorbée par la molécule, des vibrations de liaisons (IR), des excitations électroniques (UV), ou des modifications internes du noyau (RMN) sont provoquées. L'énergie d'une molécule est quantifiée donc toutes les longueurs d'onde ne sont pas absorbées ; il en résulte différents domaines d'étude spectrale selon le domaine de fréquence concerné.

1. Rappeler ce que signifie « quantifié ».
2. Calculer l'énergie apportée par un photon de longueur d'onde 5 μm . A quel type de spectroscopie appartient-il ?
3. Les photons utilisés en RMN ont des longueurs d'onde comprises entre 4 m et 50 m ; en déduire le domaine de fréquences utiles.

On donne $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ 1 eV = $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

C. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

1. Origine

Les molécules peuvent être assimilées à un ensemble de masses – les atomes- reliées par des ressorts de raideur variable – les liaisons-.

http://fr.wikipedia.org/wiki/spectroscopie_infrarouge

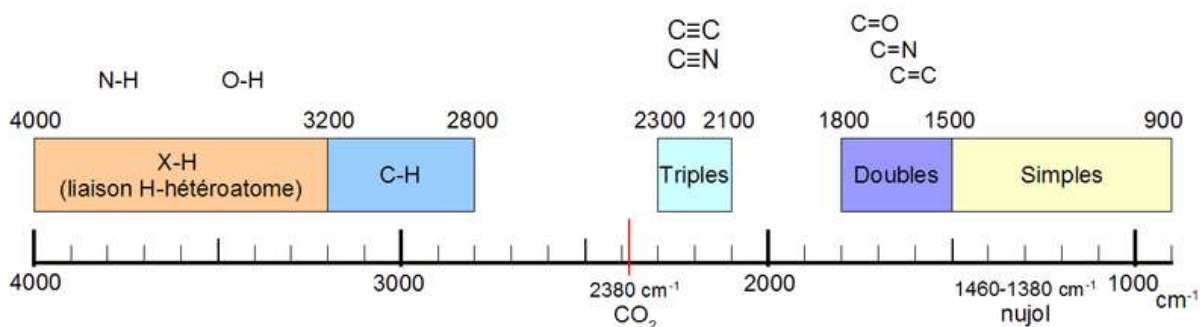
En apportant de l'énergie, le système liaison - atomes peut vibrer. A chaque type de liaison correspond une fréquence de vibration qui lui est propre. Chaque groupe d'atomes peut ainsi entrer en vibration, dites d'élongation ou de valence (le ressort est comprimé/étiré), mais peut subir aussi des déformations (modifications des angles de liaisons). Ces nombreuses possibilités font que les spectres IR possèdent de **nombreuses bandes d'absorption**, d'autant plus marquées que la liaison est polarisée, dont une « empreinte » correspondant aux liaisons C-C, C-H que l'on retrouve dans les spectres de la plupart des molécules étudiées et qui est donc difficilement exploitable.

La spectroscopie IR est très utilisée pour déterminer les groupes fonctionnels d'une molécule.

Une table est donnée en annexe.

Les tables ne donnent pas la valeur de la longueur d'onde absorbée λ mais celle du nombre d'onde en cm^{-1} , notée ν^* ou $\bar{\nu}$ avec $\bar{\nu} = 1/\lambda$.

Les liaisons C-C et C=C peuvent s'étirer (ou se comprimer). En vous aidant de la table simplifiée ci-dessous, déterminer laquelle de ces deux liaisons nécessite le plus d'énergie pour vibrer. Conclure.



Remarque : vibrations de valence de la liaison –OH des alcools ou des acides

La liaison OH étant polarisée, il en résulte des liaisons hydrogène intermoléculaires et certaines fois intramoléculaires. En phase gazeuse et/ou dans des solutions très diluées, les liaisons hydrogène sont inexistantes et le spectre IR montre une bande d'absorption moyenne et étroite.

Dans des conditions plus usuelles, c'est-à-dire en solution, ou avec un solide, les liaisons hydrogène modifient les conditions vibratoires de la molécule et la vibration de valence se traduit par un pic intense et large.

1. Pourquoi la liaison OH est-elle polarisée ?
2. Rappeler ce qu'est une liaison hydrogène. Pourquoi sont-elles inexistantes en solution diluée ?

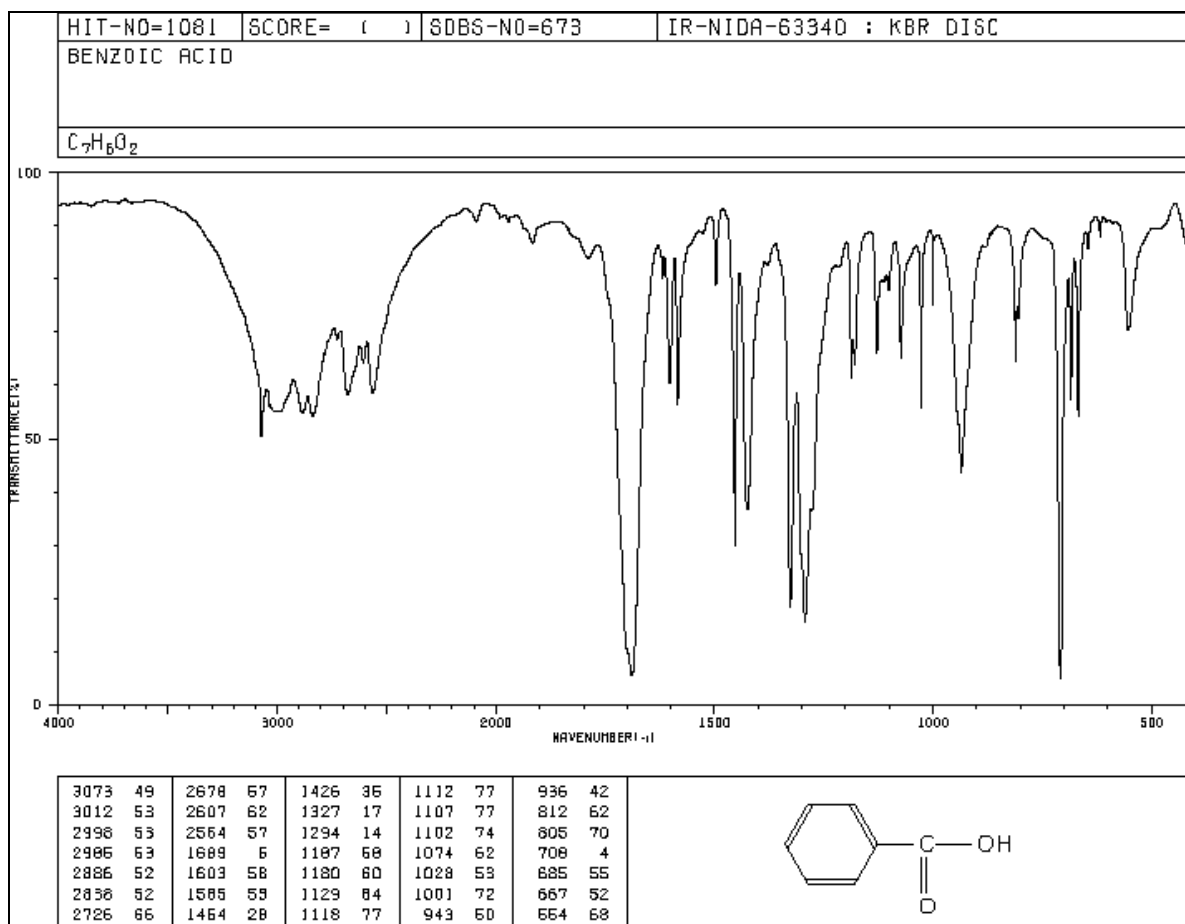
Exemples

✓ exemple 1

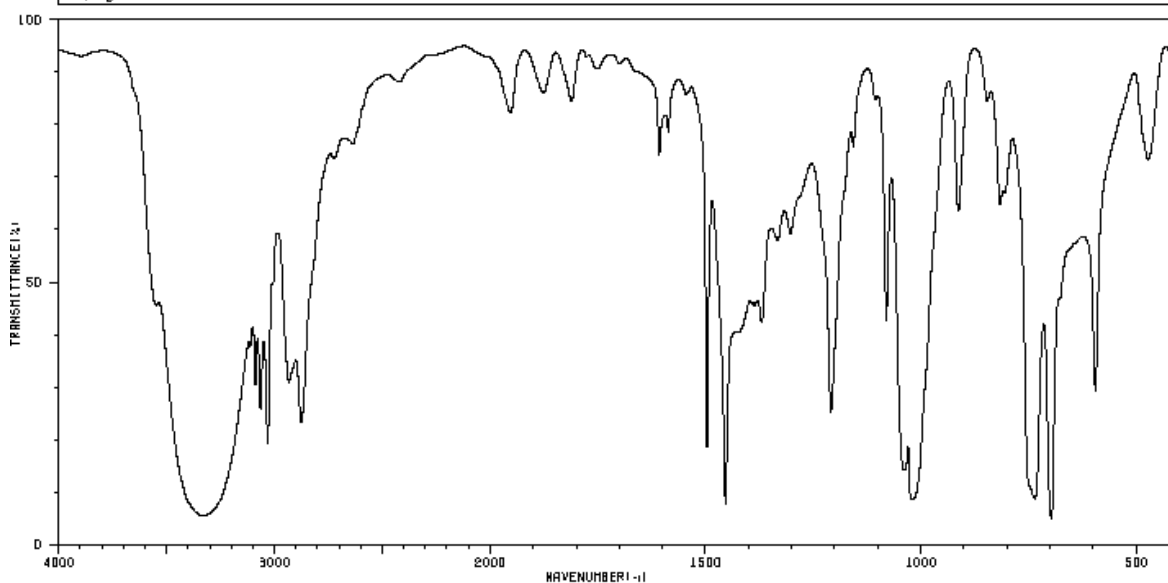
Observer les spectres ci-dessous.

Quelles sont les grandeurs portées chaque axe ? Qu'indique le tableau de données ?

Retrouver des points communs et les différences dans les spectres ci-dessous, en particulier déterminer la zone correspondant à « l'empreinte » de la molécule.

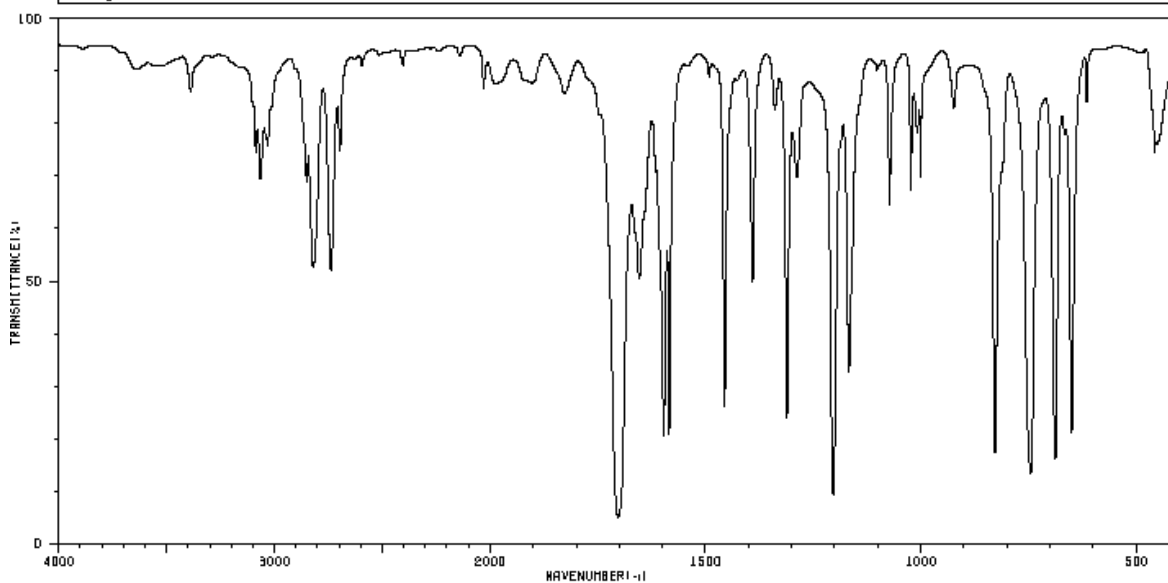


HIT-NO=1125	SCORE= ()	SDBS-NO=685	IR-NIDA-05226 : LIQUID FILM
BENZYL ALCOHOL			
C ₇ H ₈ O			



3325	5	1952	79	1497	18	1080	41	806	64
3088	29	1878	84	1454	7	1039	13	736	8
3065	24	1811	81	1370	41	1018	8	698	4
3031	18	1607	72	1332	66	913	60	696	27
2932	29	1593	79	1303	57	846	81	473	70
2875	22	1587	77	1209	23	817	62		
2419	84	1544	81	1157	72	812	64		

HIT-NO=1117	SCORE= ()	SDBS-NO=672	IR-NIDA-05223 : LIQUID FILM
BENZALDEHYDE			
C ₇ H ₆ O			



3086	72	1981	84	1697	20	1204	8	828	16
3065	66	1918	84	1584	20	1168	31	746	13
3031	72	1909	84	1456	25	1073	62	668	15
2850	66	1901	84	1391	47	1023	64	667	74
2820	50	1828	81	1339	79	1008	74	650	20
2738	50	1703	4	1311	23	1001	66	615	61
2696	72	1664	48	1288	68	924	78	457	72

Méthode d'étude d'un spectre IR

1. Rechercher la présence d'un groupe carbonyle C=O : présence d'une bande intense vers 1700 - 1800 cm^{-1} . Si oui, continuer ci-dessous, sinon, passer au 2.

1.1. Essayer de trouver d'autres bandes caractéristiques des fonctions comprenant un C=O :

- doublet $\nu_{\text{C-H}}$ des aldéhydes entre 2650 et 2800 cm^{-1} .
- bande large et forte $\nu_{\text{O-H}}$ des acides entre 2500 et 3300 cm^{-1}
- bande très forte $\nu_{\text{C-O}}$ des esters à 1200 cm^{-1}
- - bande attenante au $\nu_{\text{C-O}}$ de la fonction amide primaire et secondaire : $\delta_{\text{N-H}}$ vers 1650 cm^{-1} et bande(s) $\nu_{\text{N-H}}$ vers 3300 cm^{-1} (F ; deux bandes pour les primaires et une pour les secondaires)

1.2. Vérifier la fréquence d'absorption du $\nu_{\text{C-O}}$ en fonction des autres bandes trouvées :

- 1660-1685 cm^{-1} pour les amides
- 1700 cm^{-1} pour les acides
- 1715 cm^{-1} pour les cétones
- 1720-25 cm^{-1} pour les aldéhydes
- 1740-55 cm^{-1} pour les esters

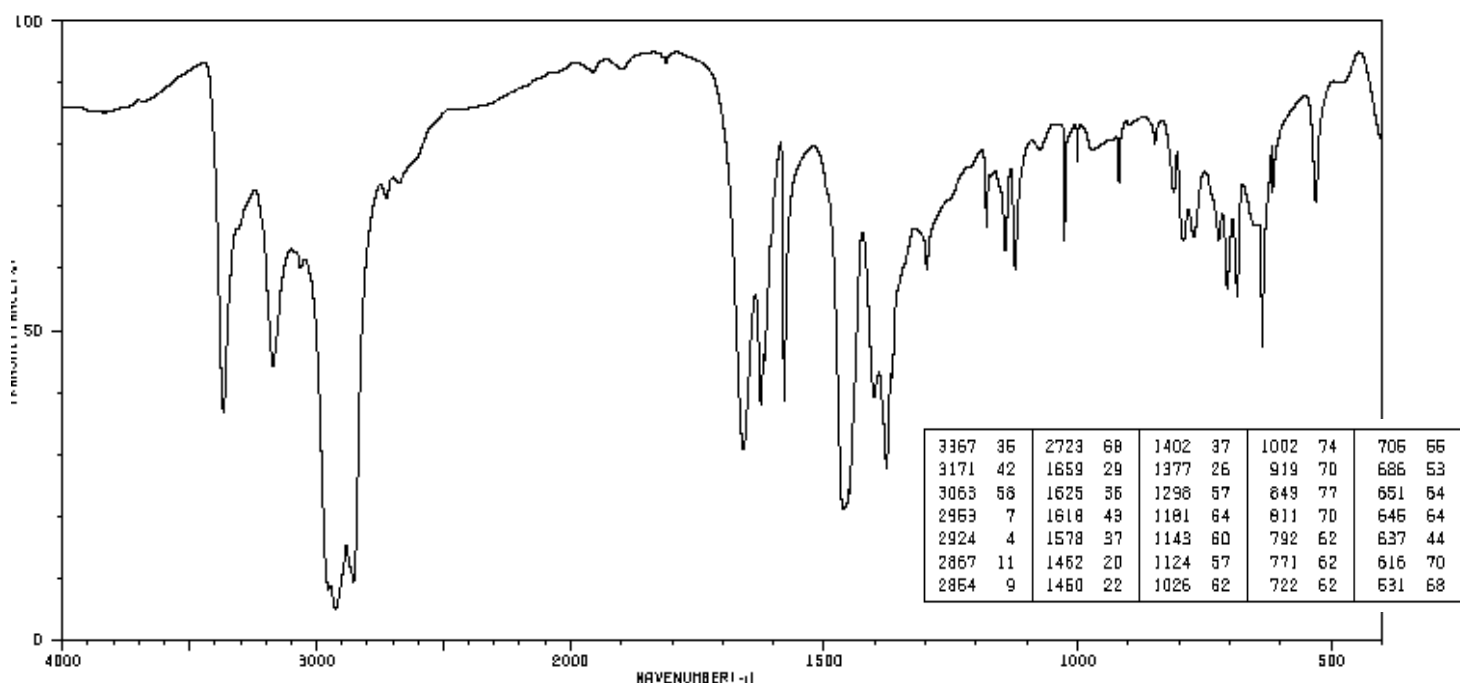
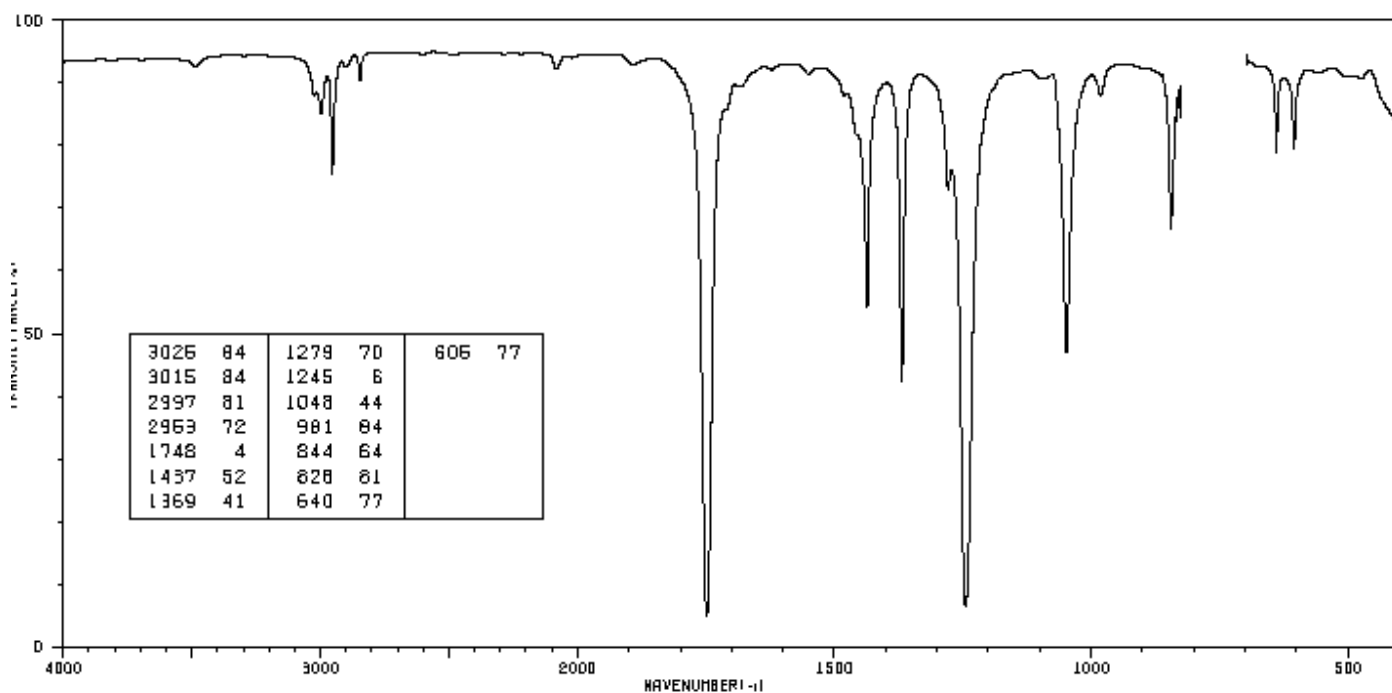
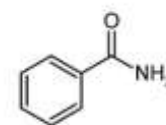
2. Rechercher la présence de bandes fortes et pas trop larges vers 3250 – 3500 cm^{-1} . Il s'agit d'élongations $\nu_{\text{O-H}}$ des alcools (TF ; 3350 cm^{-1}), $\nu_{\text{N-H}}$ des amines (mf ; deux bandes pour les primaires et une pour les secondaires).

3. Etude des liaisons C-H autres que celles vues auparavant (empreinte):

- $\nu_{\text{C-H}}$: alcanes : 2850 à 2950 cm^{-1}
- $\nu_{\text{C-H}}$: alcènes : 3050 à 3080 cm^{-1} , avec les $\nu_{\text{C-C}}$ à 1640 cm^{-1} (v. aussi les $\gamma_{\text{C-H}}$)
- $\nu_{\text{C-H}}$: aromatiques : 3020 à 3050 cm^{-1} et les $\nu_{\text{C-C}}$ vers 1450 – 1600 cm^{-1} .

✓ **exemple 2**

Les spectres IR ci-dessous sont ceux de l'éthanoate de méthyle et de la benzamide
Retrouvez-les en justifiant.



D. SPECTROSCOPIE RMN DU PROTON

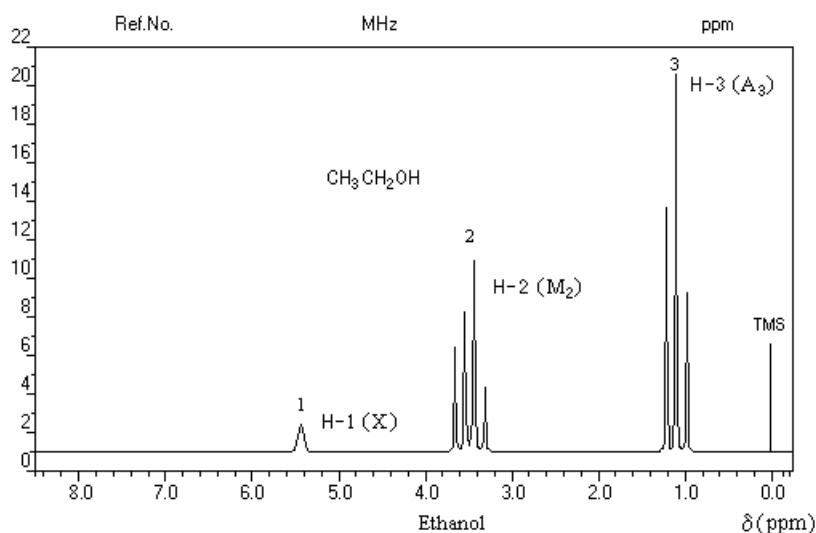
RMN signifie **r**ésonance **m**agnétique **n**ucléaire et concerne les noyaux des atomes ce qui nécessite de grandes énergies. Seuls certains noyaux, aux propriétés magnétiques spécifiques, peuvent se prêter au phénomène de résonance magnétique quand on les place dans un champ magnétique de haute fréquence. La RMN du proton H est la plus utilisée mais la RMN du carbone 13 est aussi très pratiquée. La RMN permet de déterminer la structure complète d'une molécule **simple** à partir de sa formule brute.

Exemple de la molécule d'éthanol



a b c

Le spectre est composé de pics dont l'aire sous la courbe est proportionnelle au nombre d'atomes d'hydrogène concernés. En abscisse on lit le **déplacement chimique en ppm** (partie par million) qui est un écart relatif de fréquence : $\delta = (\nu_e - \nu_r) / \nu_0$ où ν_r est la fréquence de résonance d'un produit de référence, ν_e est la fréquence de résonance d'un proton de l'échantillon et ν_0 est la fréquence de l'appareil.



Exemple : $\delta = 1200/300.10^6 = 4,00.10^{-6} = 4,00$ ppm (en multipliant par 10^6)

δ est compris entre 0 et 16 ppm.

Le déplacement chimique des protons H dépend directement de leur environnement.

Le 0 est le pic de la référence utilisée, ici le TMS ou tétraméthylsilane $(\text{CH}_3)_4\text{-Si}$.

Cette molécule, inerte chimiquement vis-à-vis des molécules organiques, comporte 4 groupes méthyles **équivalents** car ayant le même voisinage (ils sont indiscernables) : ces 12 atomes H ne donnent qu'un seul pic.

Des protons ayant même environnement résonnent à la même fréquence et conduisent à une unique valeur du déplacement chimique δ .

Des tables de déplacement chimique (en annexe) permettent de dépouiller les spectres.

Dans la molécule d'éthanol, il y a 3 types d'atomes H :

Protons a : ils sont 3, **équivalents**, avec 2 voisins (les H b) qui interfèrent.

Protons b : ils sont 2, **équivalents chimiquement**, avec 3 voisins (les H a) qui interfèrent.

Proton c : il est seul, n'a pas d'hydrogène directement dans son voisinage de part la présence de l'élément oxygène (explication simplifiée et simpliste).

Le proton c du groupe alcool est facile à trouver : $\delta \approx 5,5$ ppm.

On voit les protons a ($\delta_a \approx 1,1$ ppm) et les protons b ($\delta_b \approx 3,5$ ppm).

Les protons a ont **2** voisins et le pic est un **triplet**.

Les protons b ont **3** voisins et le pic est un **quadruplet**.

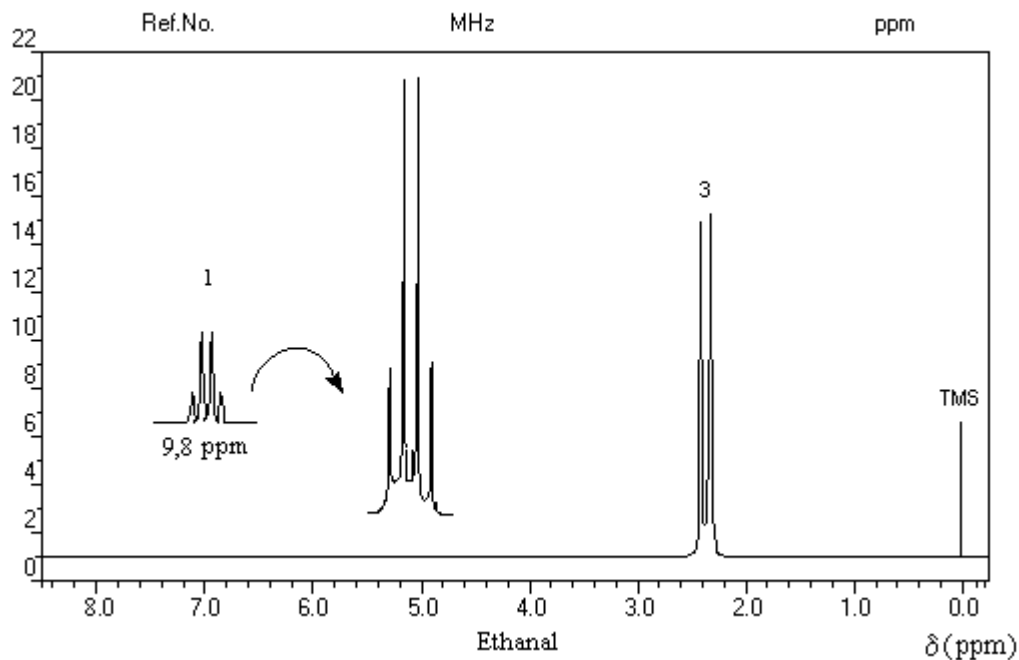
Dans les molécules simples, si des protons équivalents ont **n** protons H voisins, le nombre de raies du pic sera égal à

E. ETUDE DE SPECTRES

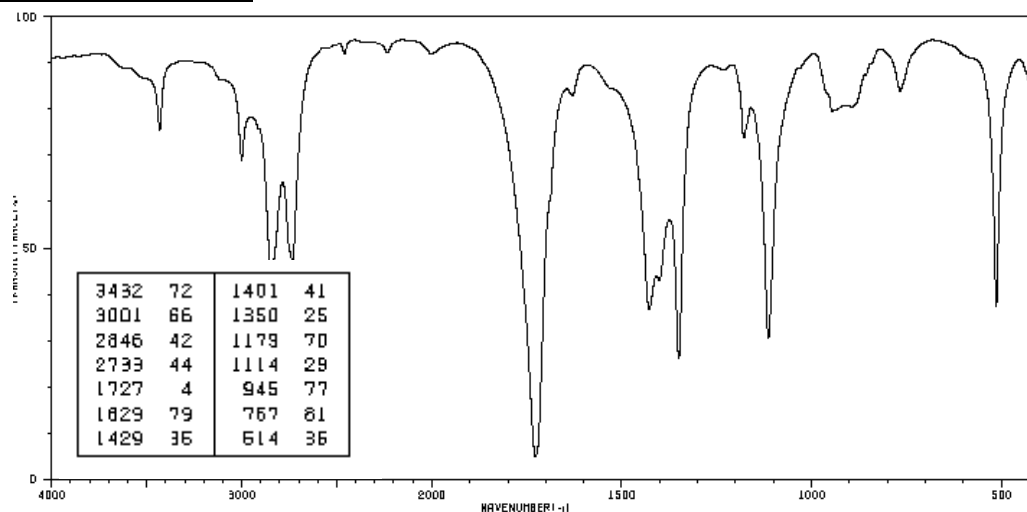
RMN et IR se complètent très bien : l'IR donne des renseignements sur les fonctions chimiques, la RMN en donnant davantage sur la chaîne carbonée.

1. Exemple guidé

Spectre RMN de la molécule de formule brute C_2H_4O



Spectre IR de la même molécule



Aide à la recherche :

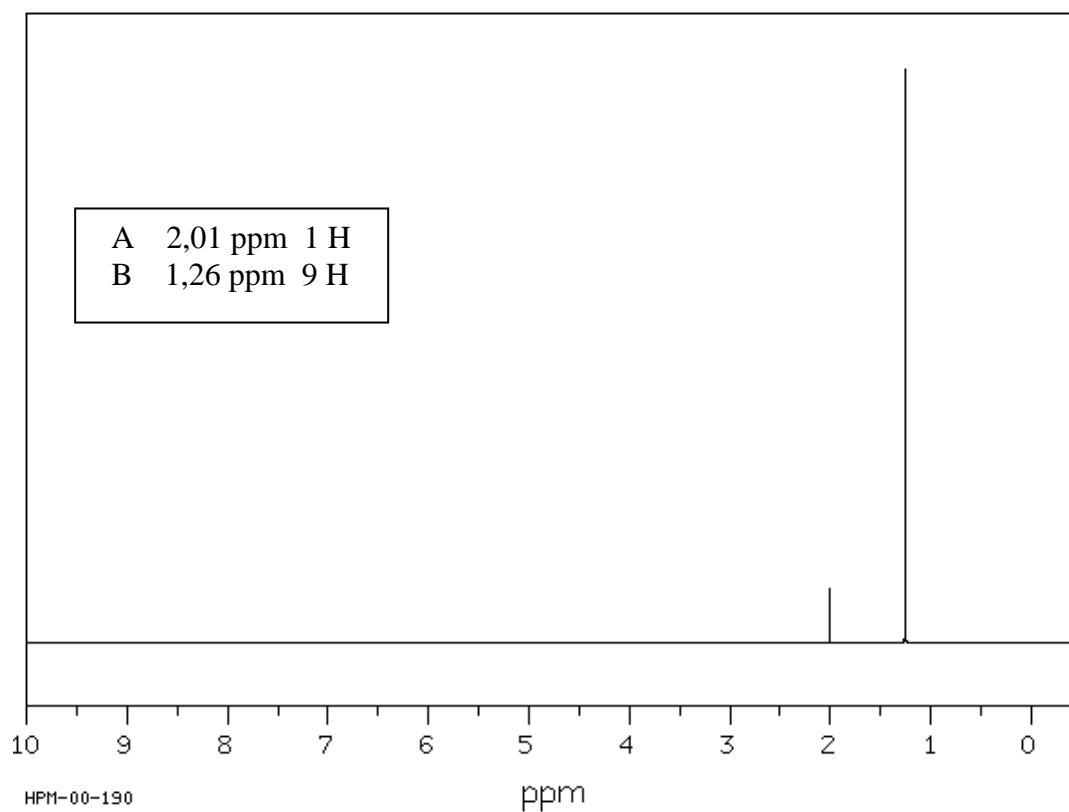
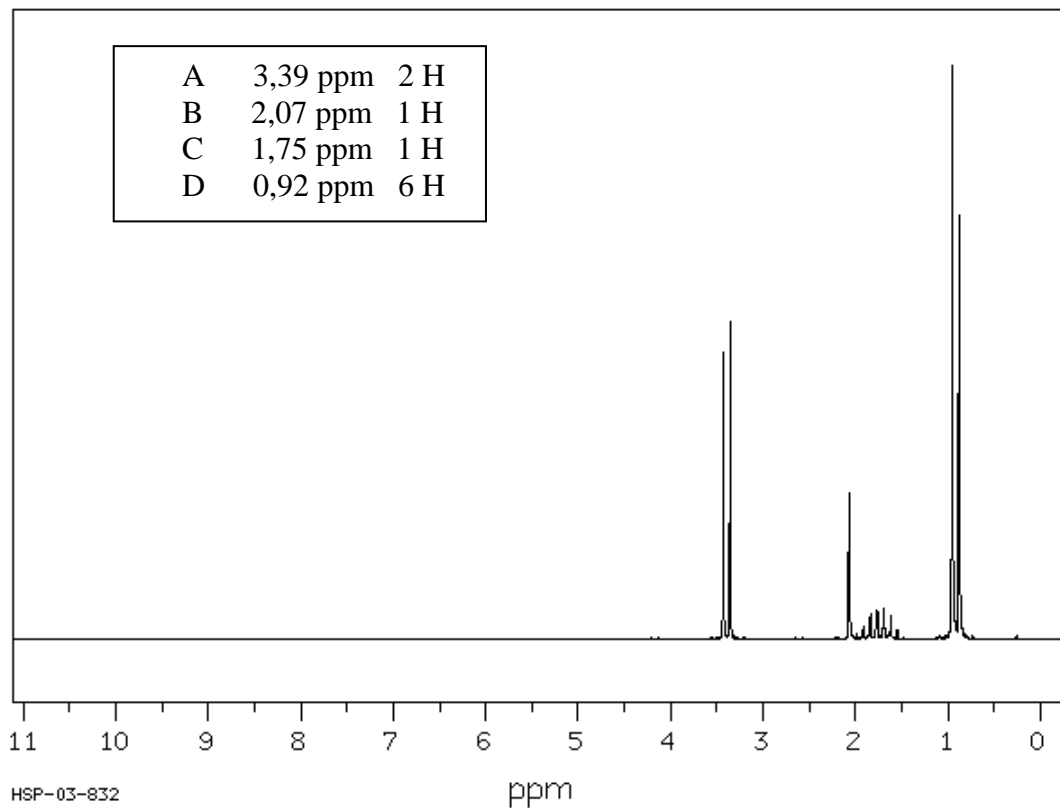
Chercher une fonction chimique en s'aidant du spectre IR.

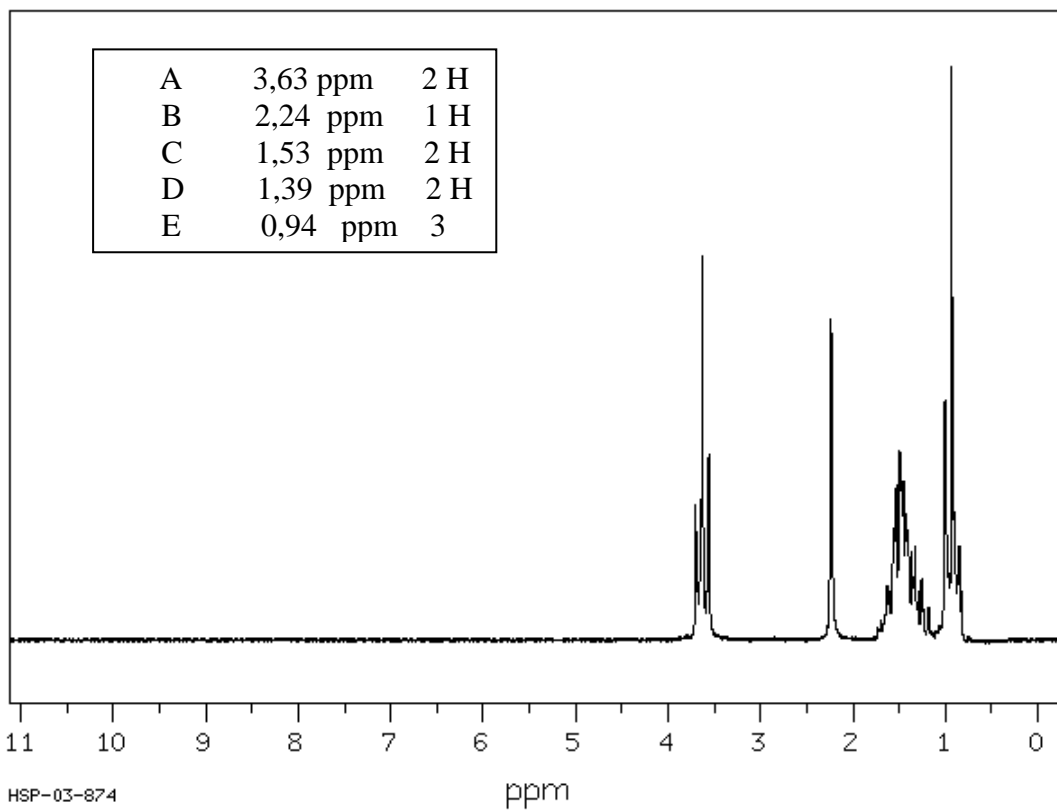
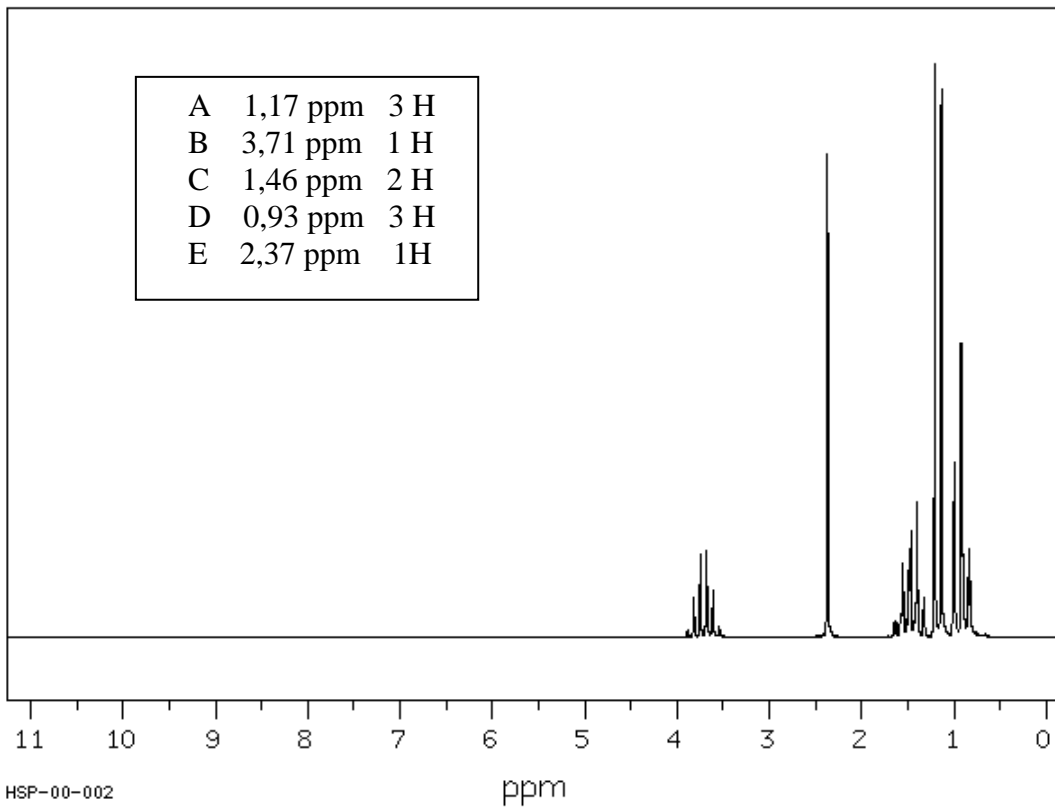
La molécule étant simple, chercher une formule semi-développée possible.

Vérifier avec le spectre RMN et en justifiant.

2. Applications

2.1. Ci-dessous sont représentés les spectres IR et RMN des alcools isomères de formule brute $C_4H_{10}O$. Attribuer chaque spectre à une molécule après avoir déterminé les formules semi-développées des différents isomères, puis identifier les protons équivalent dans chaque molécule.

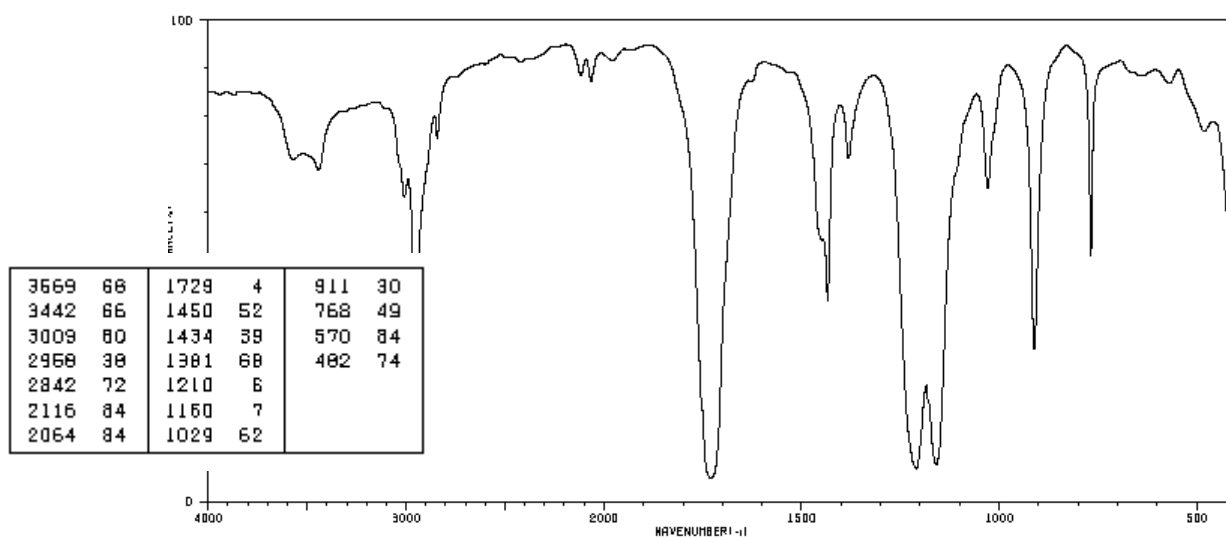
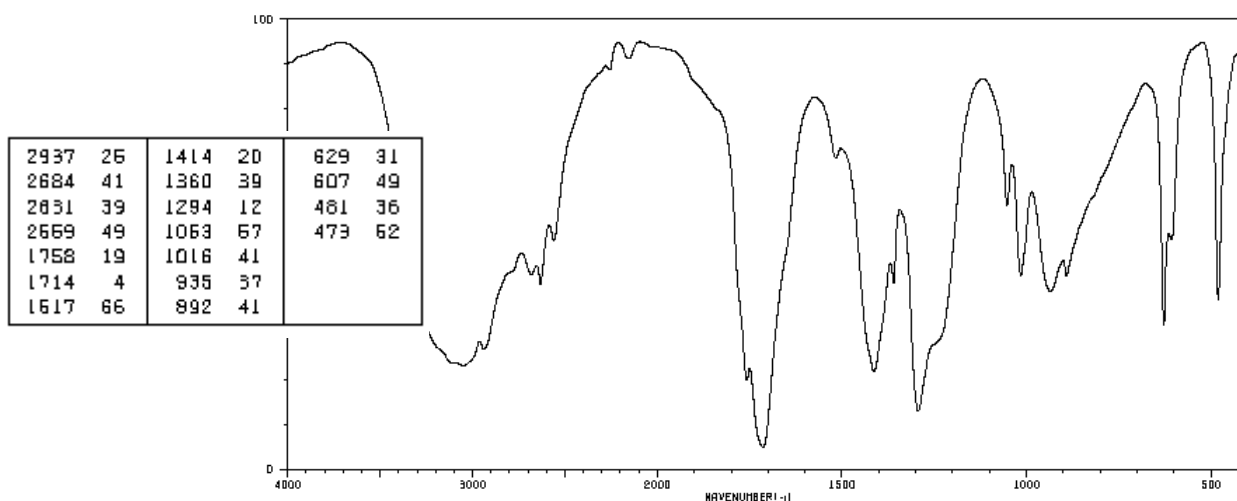
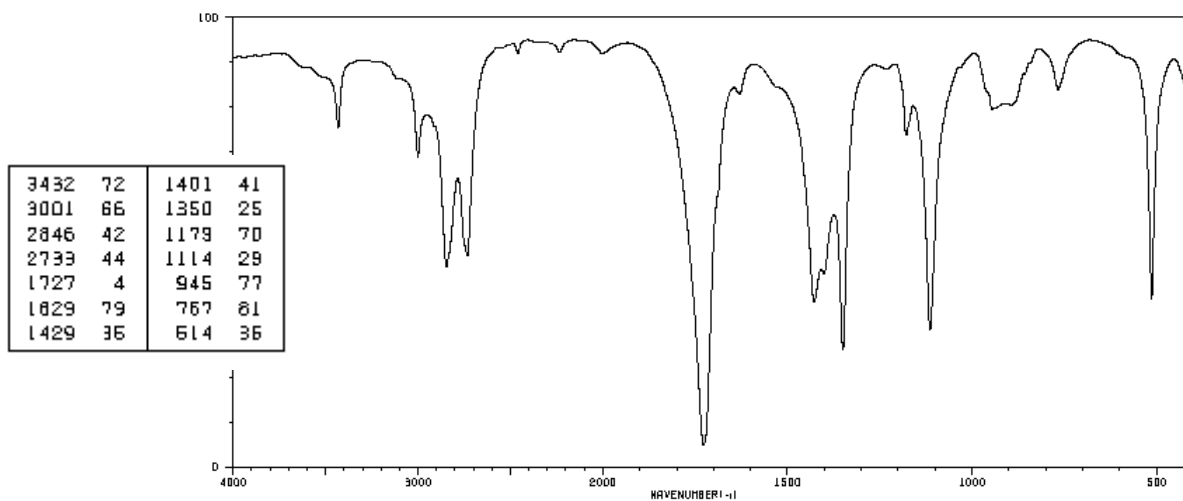




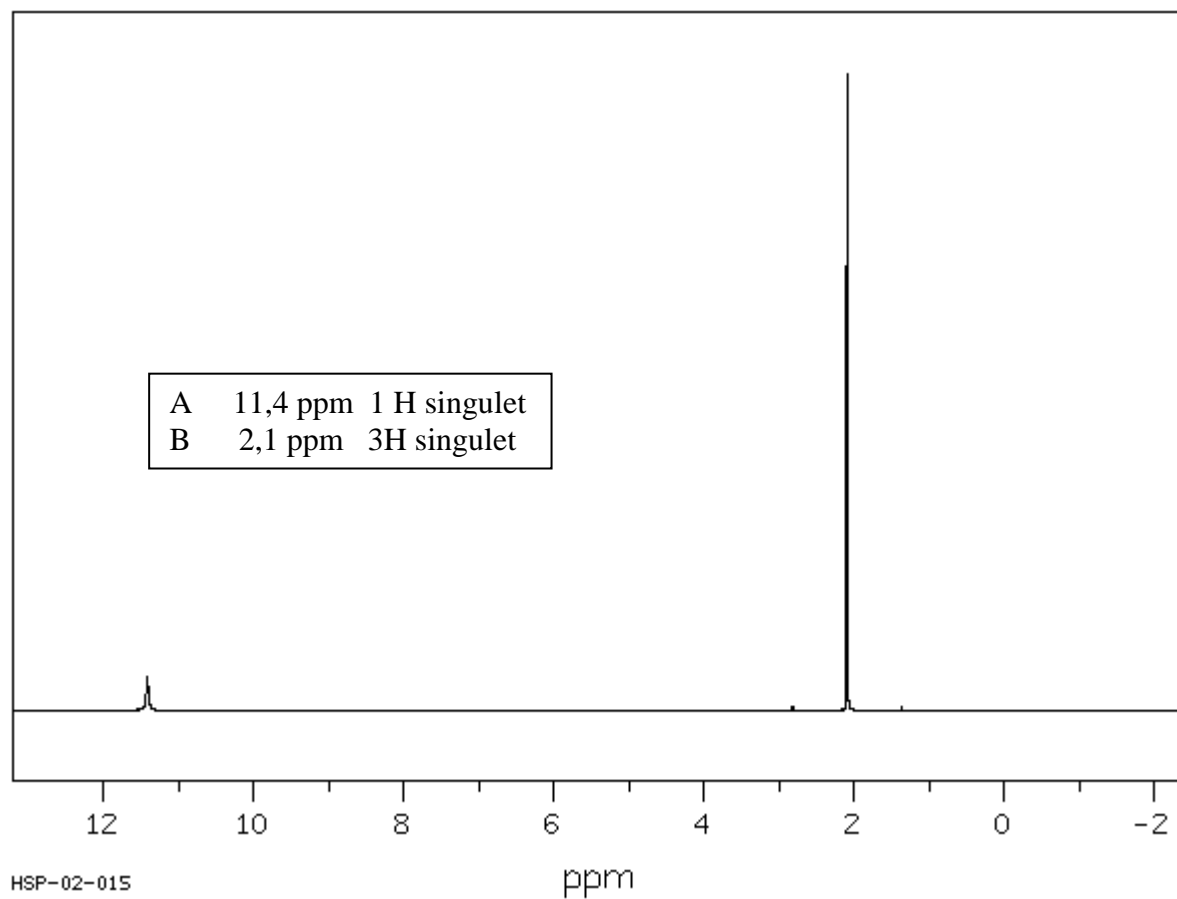
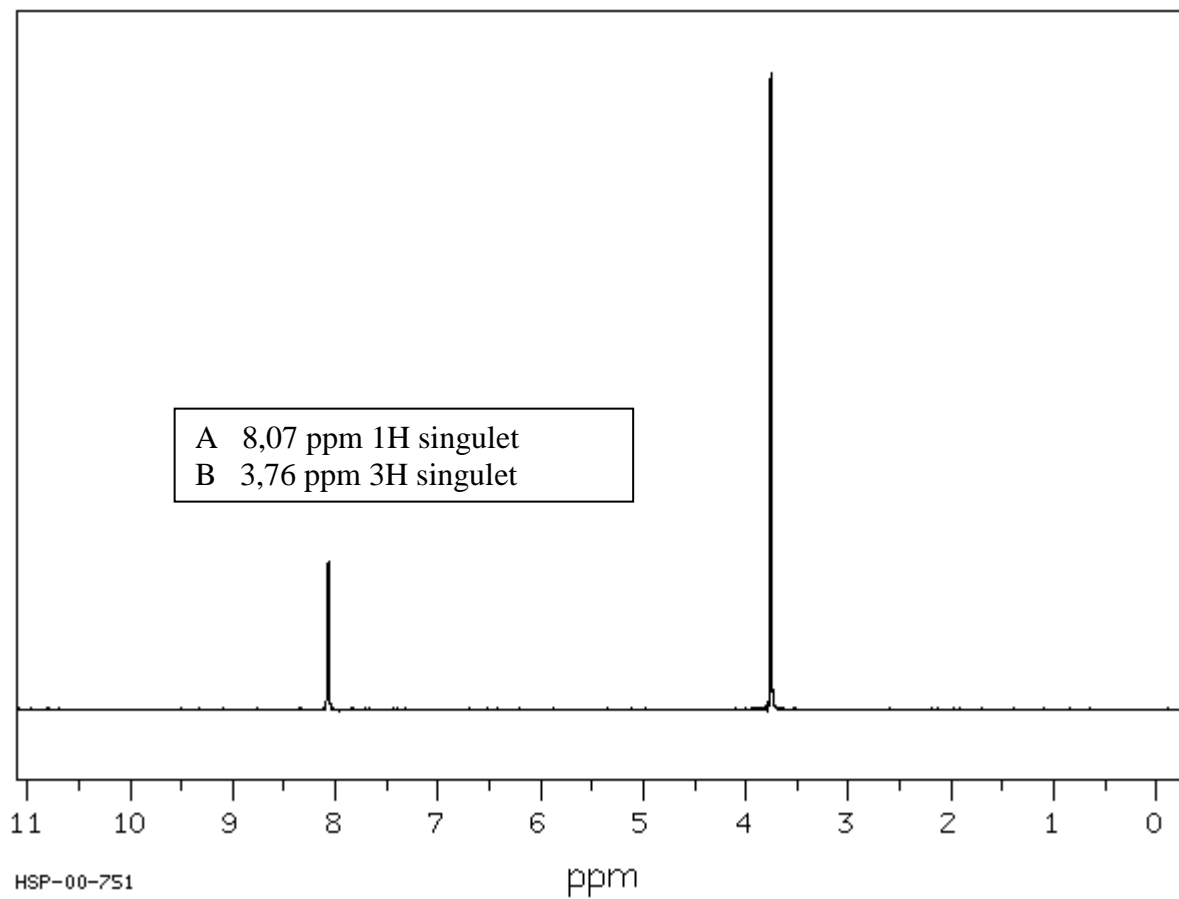
2.2. Quel est l'intrus ?

Un des spectres IR ci-dessous est celui de l'acide éthanoïque, un autre celui d'un ester isomère de l'acide éthanoïque.

Quelle est la formule semi-développée de l'acide éthanoïque ? Quelle est celle de l'ester ? Nommer celui-ci et attribuer chaque spectre IR à une molécule, en justifiant.

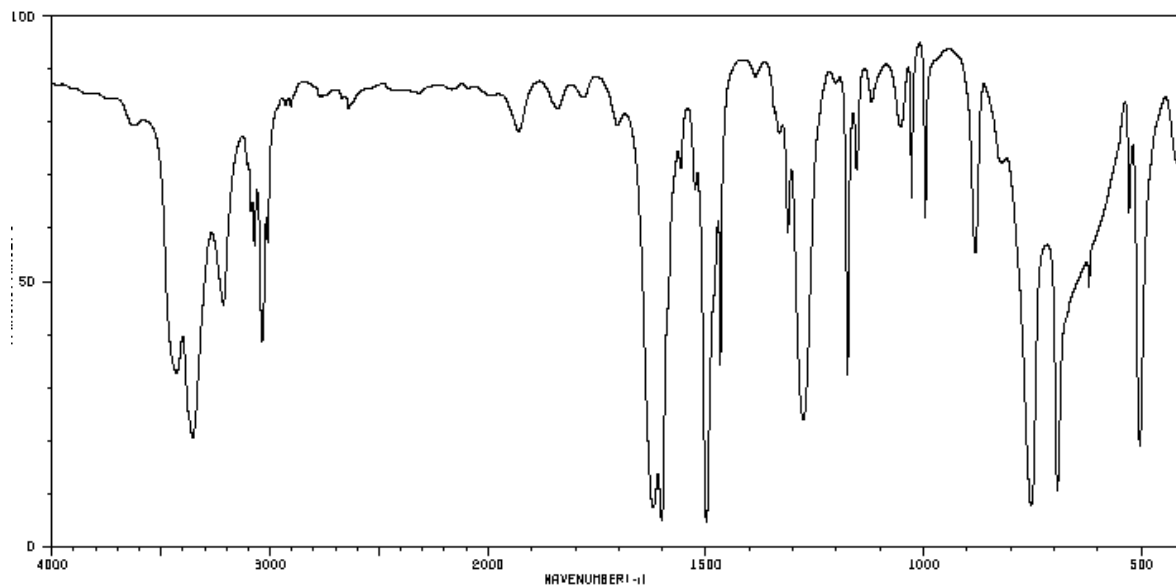


Ci-dessous sont représentés les spectres RMN des deux isomères précédents. *Justifier l'allure de ces spectres après les avoir identifiés.*

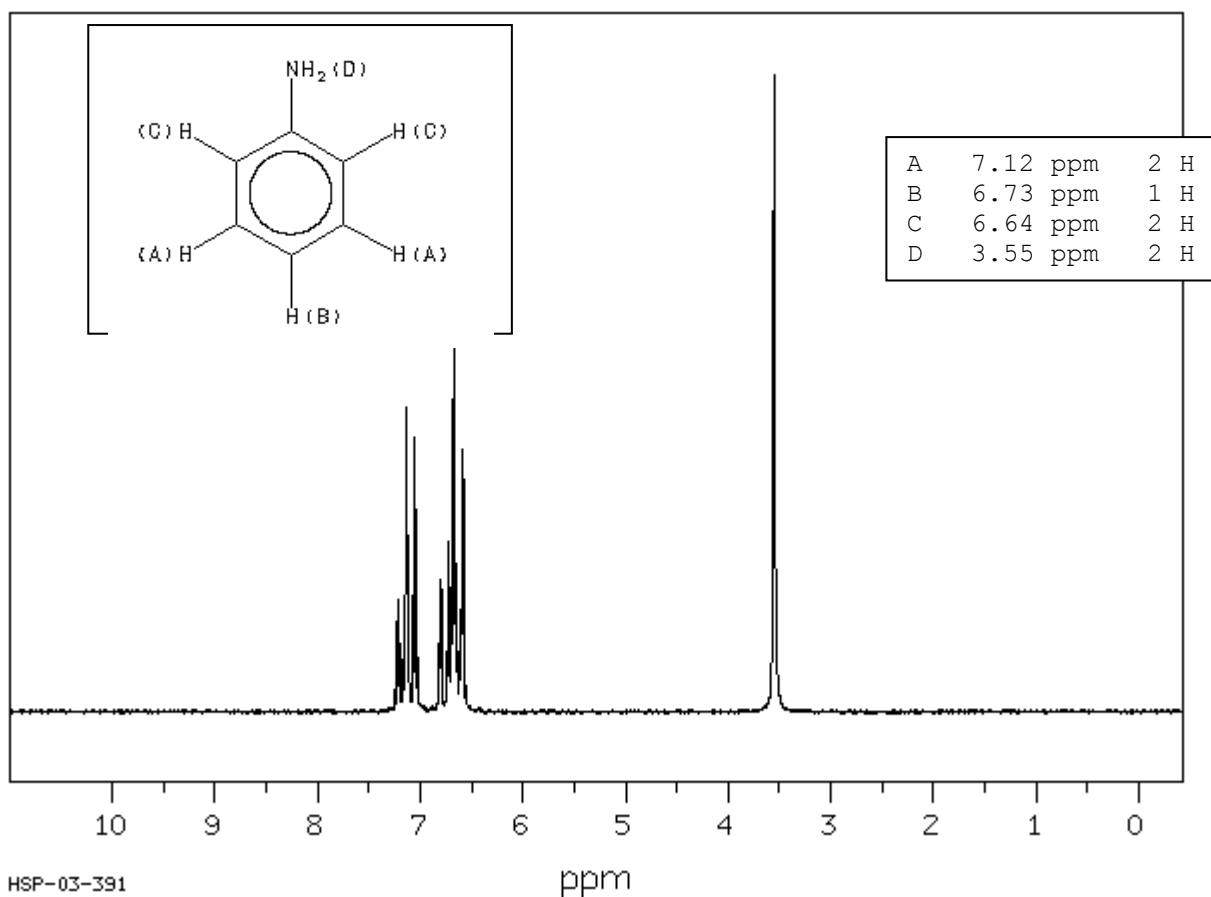
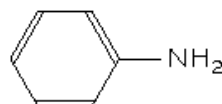


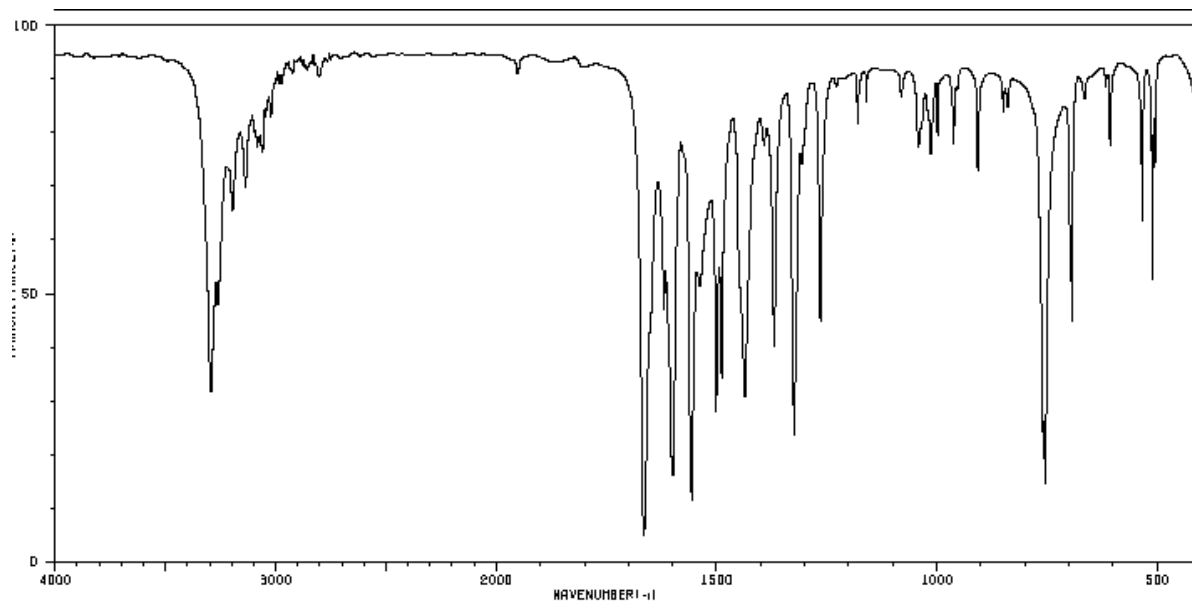
2.3. Ci-dessous sont représentés des spectres de composés azotés.

Expliquez ces spectres, en particulier montrer la présence de groupes fonctionnels dans les spectres IR et justifier l'équivalence des protons.

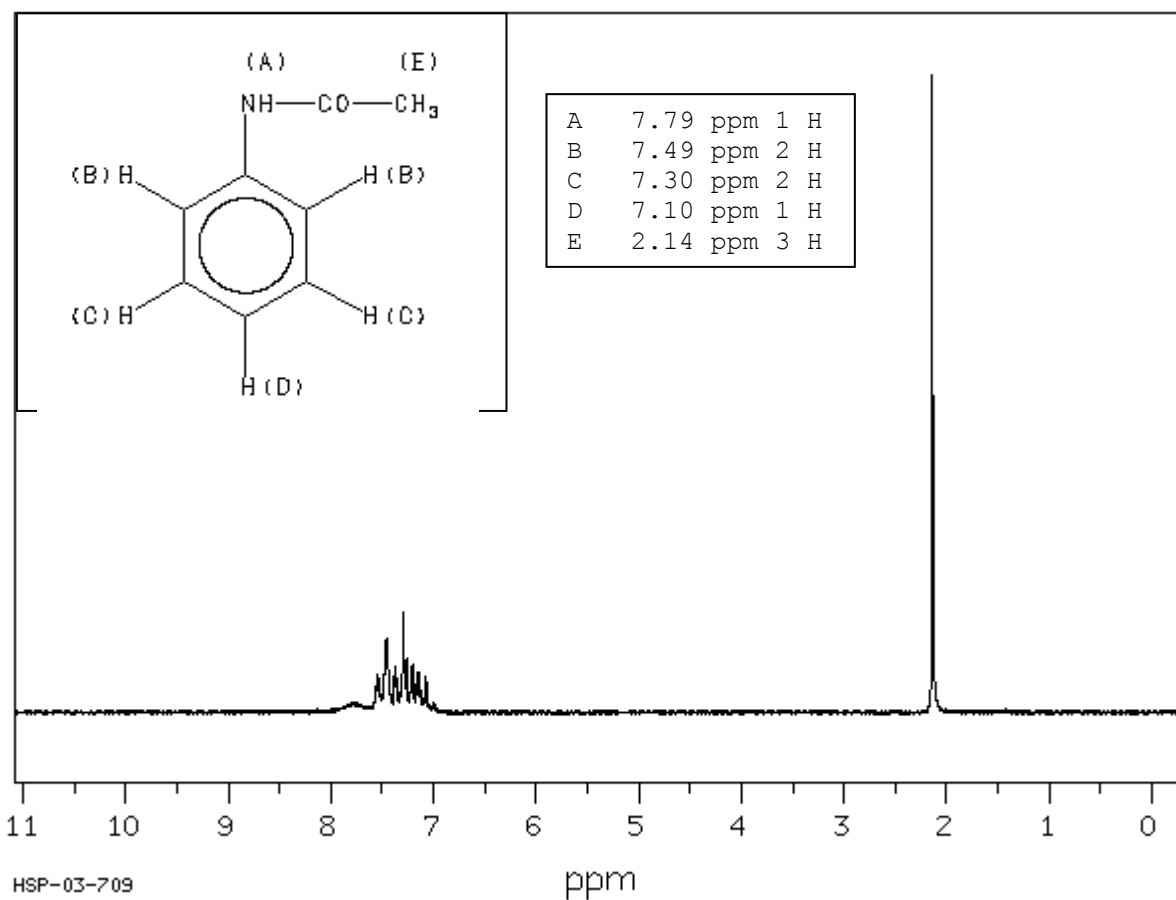
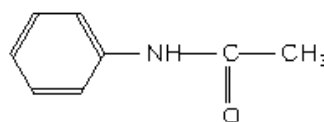


3623	77	3010	57	1705	77	1332	74	996	50
3429	32	2930	81	1621	7	1312	57	881	53
3354	20	2904	79	1801	5	1277	29	754	6
3214	44	2640	78	1657	70	1176	32	693	10
3088	62	2627	81	1525	66	1154	68	620	47
3072	55	1929	77	1496	4	1053	77	529	60
3037	38	1839	78	1467	34	1028	64	504	18



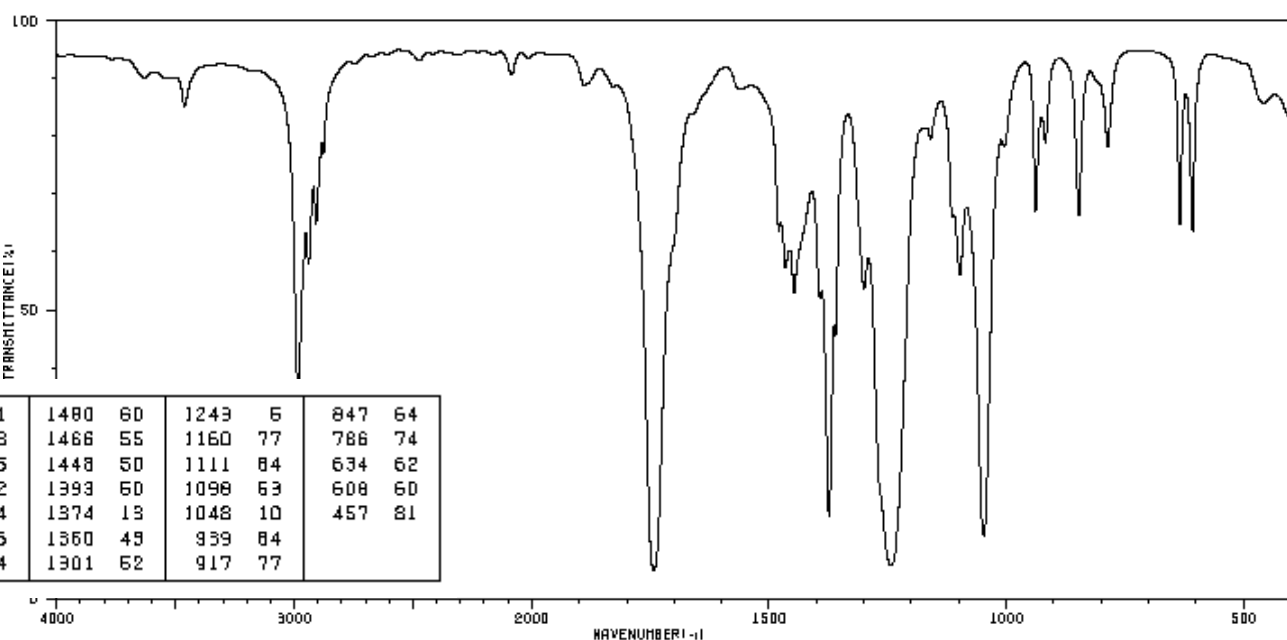
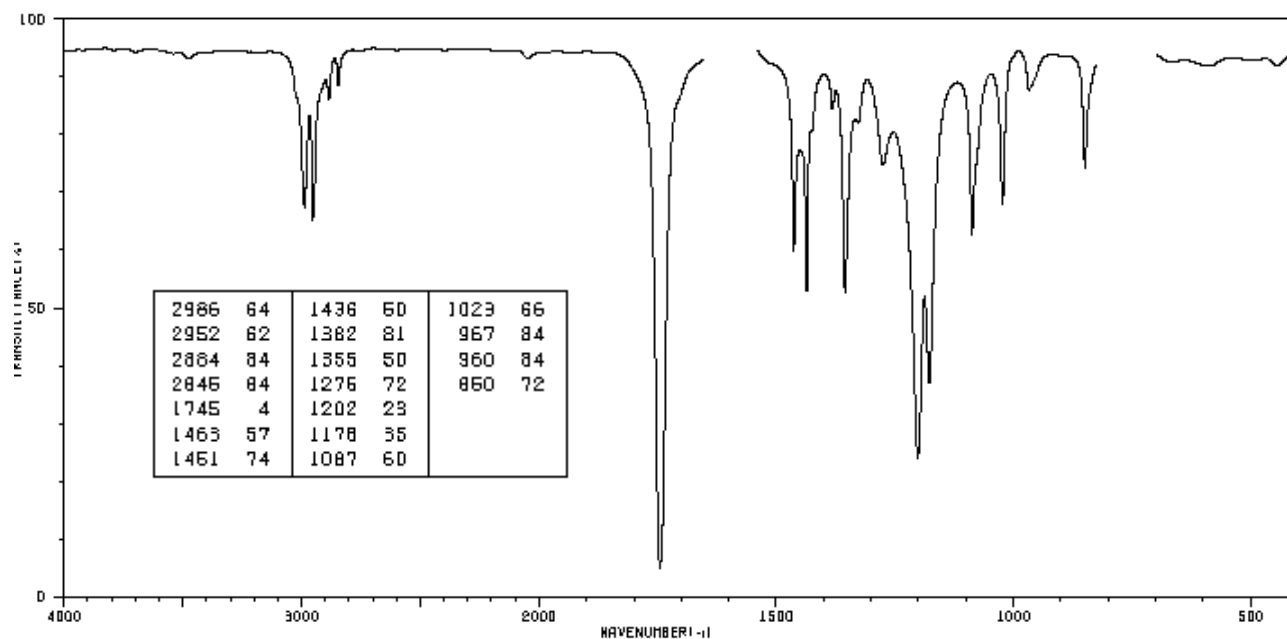


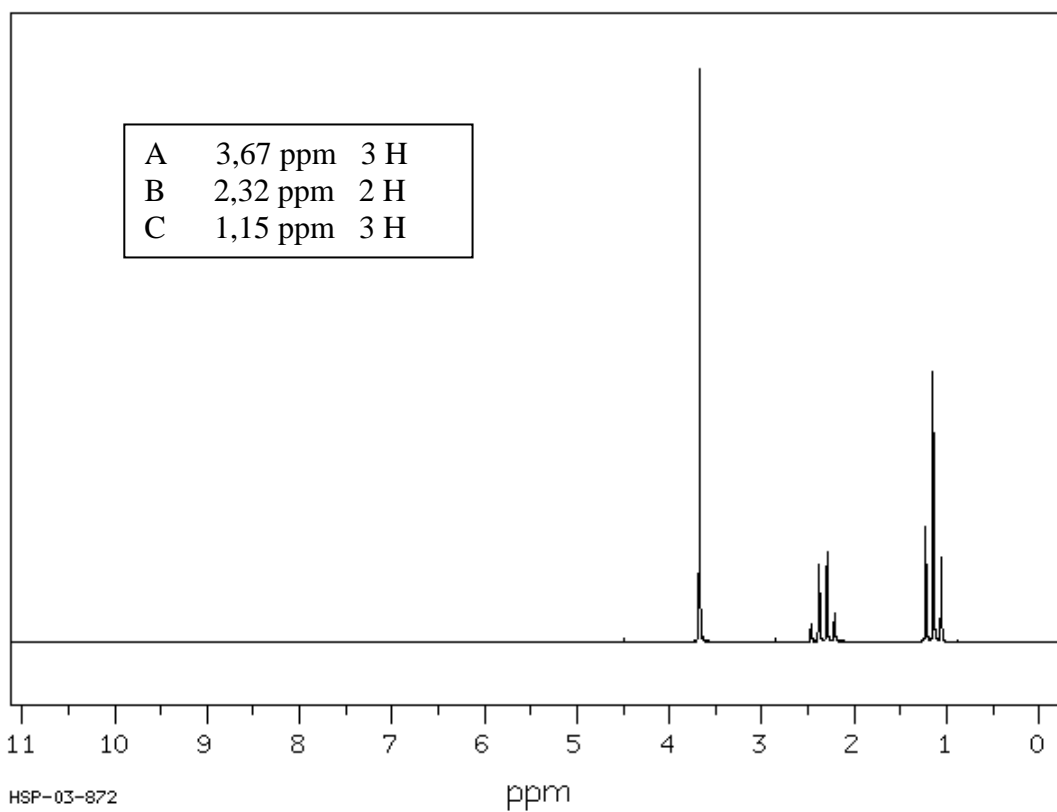
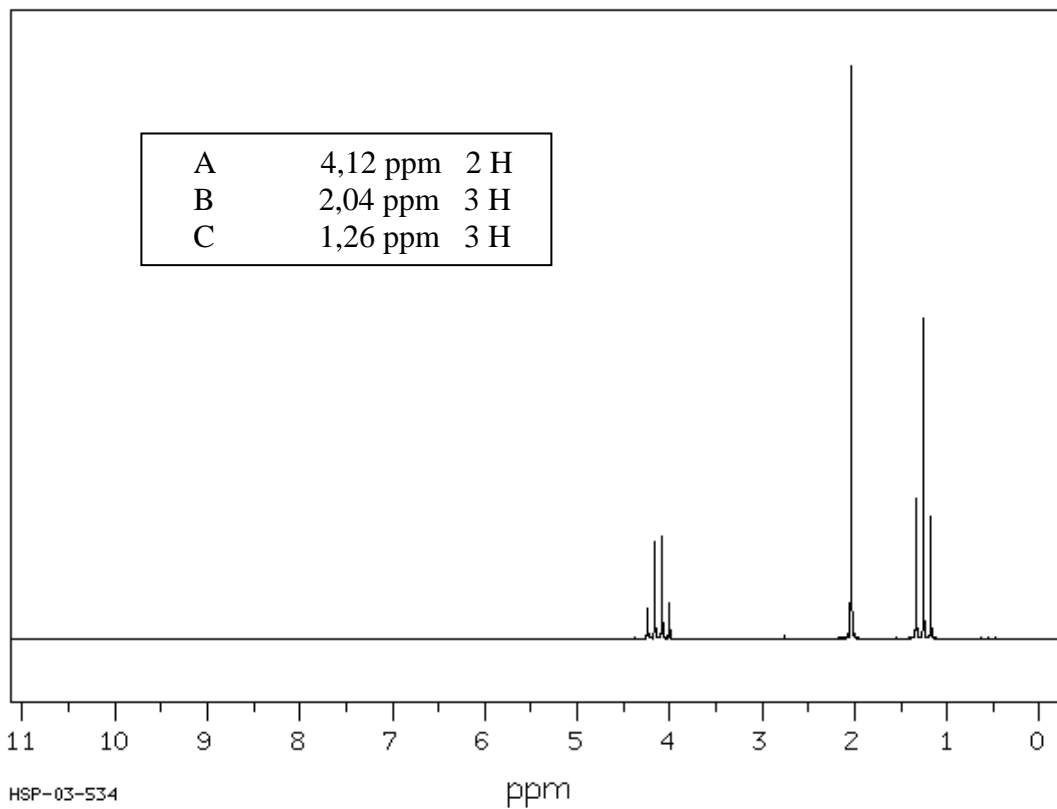
3294	30	3022	79	1489	33	1180	79	761	23
3261	46	1665	4	1436	29	1042	74	754	13
3196	82	1620	44	1393	74	1014	72	694	43
3137	66	1598	16	1369	38	999	77	607	74
3083	74	1557	10	1324	22	962	74	534	60
3059	74	1538	49	1307	72	908	70	511	50
3045	79	1501	26	1265	43	768	62	506	70



HSP-03-709

2.4. Ci-dessous sont représentés les spectres de deux molécules isomères de constitution, de formule brute $C_4H_8O_2$. A l'aide des différentes données, identifier ces deux molécules.





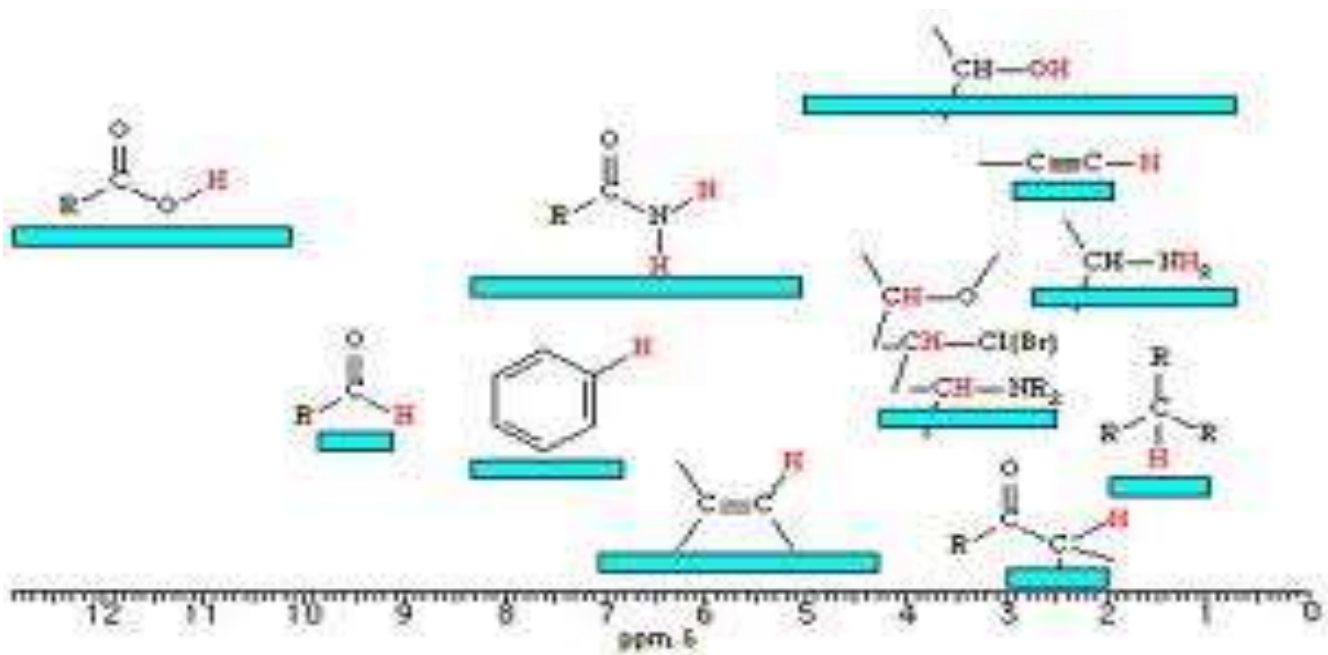
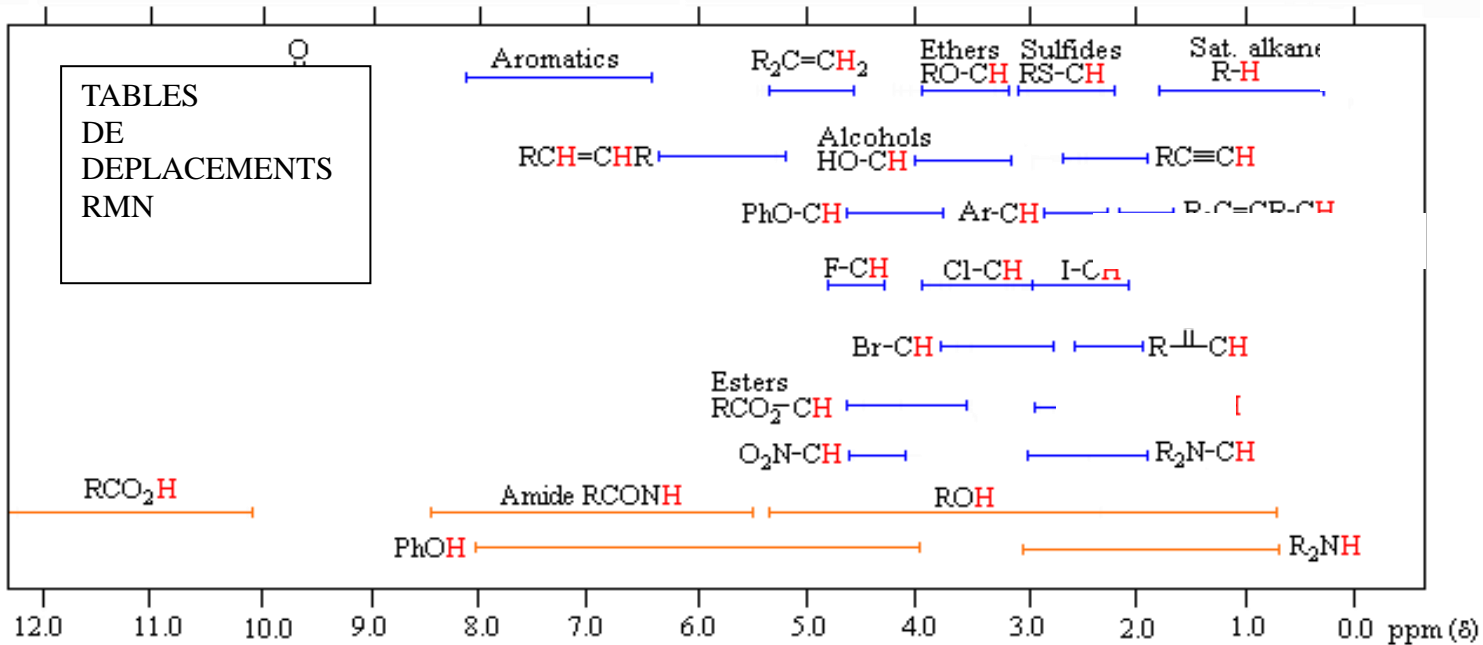


TABLE DE NOMBRE D'ONDE – IR

