

Séquence 2

Spectroscopies

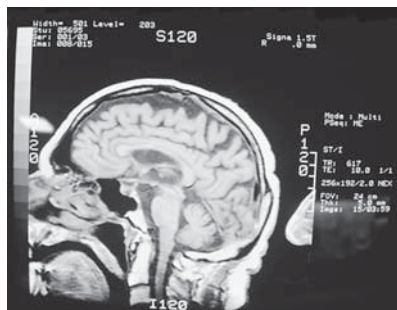
Problématique

L'imagerie par résonance magnétique (IRM) est une technique utilisée dans le domaine médical permettant de reconstruire une image en 2 ou 3 dimensions de tissus biologiques tels que le système nerveux central (cerveau et moelle épinière), les muscles, le cœur ou des tumeurs.

Le principe de l'IRM repose sur le phénomène de résonance magnétique nucléaire (RMN). La RMN est une méthode d'analyse spectroscopique qui permet aussi l'identification moléculaire.

Plusieurs méthodes spectroscopiques sont présentées dans cette séquence. Ce sont des méthodes physiques appliquées à la chimie. Leur utilisation nécessite des connaissances et des savoir-faire tant en physique qu'en chimie.

Comment identifier une molécule organique en utilisant des méthodes spectroscopiques?



Sommaire

1. Prérequis
2. Spectroscopies
3. Spectre UV-visible
4. Spectre infrarouge
5. Spectre RMN du proton
6. Détermination de structures
7. De nouvelles familles de composés organiques
8. Pour clore la séquence

1

Prérequis

A

Objectifs de la séquence

- Reconnaître les fonctions alcène, alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Utiliser le nom officiel d'une espèce chimique organique pour en déterminer les groupes caractéristiques et le squelette carboné.
- Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.
- Identifier des groupes fonctionnels par analyse d'un spectre IR à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- Associer un groupe fonctionnel à un suffixe dans une molécule donnée, pour les fonctions alcène, alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.
- Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée.
- Exploiter des spectres UV-visible. 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. Connaître les règles de nomenclature des squelettes carbonés.

B

Absorption d'énergie par un atome (niveau 1^{re} S)

L'énergie E d'un photon (en J) est liée à la fréquence ν du rayonnement par la

relation : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$

E est exprimé en joules (J), ν en hertz (Hz) et λ en mètres (m).

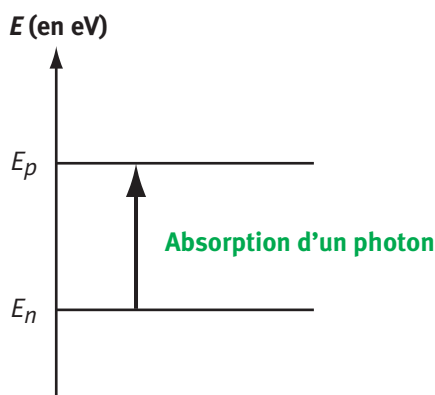
c est la célérité de la lumière dans le vide égale à $3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

h est la constante de Planck égale à $6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$ (sa valeur est donnée dans les exercices).

L'absorption d'énergie lumineuse par un atome ne peut se faire que si l'énergie du photon permet une transition d'un niveau E_n à un niveau supérieur E_p tel que :

$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu$$

Ce mécanisme de transfert d'énergie s'applique à toutes les ondes électromagnétiques (rayons γ , rayons X, UV, visible, IR, micro-ondes, ondes radio) et peut se généraliser à d'autres particules à l'échelle atomique (électrons, noyaux, atomes, molécules...) dans différentes circonstances.



Spectres d'absorption d'une substance et absorbance (niveau 1^{re} S)

Lorsque de la lumière traverse une substance, elle est en partie **absorbée** par celle-ci, l'autre partie traverse la substance (elle est **transmise**).

Les solutions aqueuses colorées donnent, en particulier, des **spectres d'absorption**.

L'absorption de lumière par une substance en solution augmente avec la concentration de cette substance.

L'absorption de lumière est quantifiée par une grandeur physique appelée **absorbance** et notée **A**. L'absorbance est une grandeur sans dimension (sans unité).

En dessous d'une certaine valeur ($A = 1,6$), l'absorbance d'une espèce colorée en solution est proportionnelle à sa concentration en solution (loi de Beer-Lambert) :

$$A = k.C$$

avec k : constante de proportionnalité et C : concentration molaire (mol.L^{-1}).



Groupes caractéristiques, familles et fonctions

Voici quelques exemples de composés organiques : CH_3COOH , HCHO , $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, $\text{CH}_3\text{-COOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ et $\text{CH}_3\text{-CO-NH-CH}_3$.

Nous avons vu en classe de 1^{re} que certaines molécules appartiennent à des familles de composés.

1. Reconnaître les fonctions alcène, alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide (niveau seconde)

La notion de **groupe caractéristique** a été étudiée en classe de 2^{nde} puis de 1^{re} S ; c'est un ensemble d'atomes liés entre eux et dont un au moins n'est pas un atome de carbone.

Ce groupe d'atomes confère à la molécule qui le porte des propriétés particulières.

Les composés organiques peuvent être classés par **famille** en fonction de leurs propriétés chimiques ; en effet, on remarque que certains composés réagissent de manière similaire vis-à-vis d'un réactif donné.

Cette analogie de comportement trouve son origine dans une analogie de structure : les molécules d'une même famille possèdent le même **groupe caractéristique**. Un groupe caractéristique est un atome ou un groupe d'atomes qui caractérise la famille.

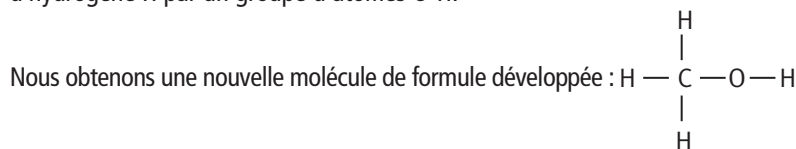
Les principaux groupes caractéristiques sont :

NOM	Alcool	Amide	Carbonyle
Formule développée	— O — H	$\begin{array}{c} \\ \text{— N —} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{— C —} \end{array}$

NOM	Carboxyle	Ester	Amide	Éther-oxyde
Formule développée	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{— C — O — H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{— C — O — C} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{— C — N —} \end{array}$	C — O — C

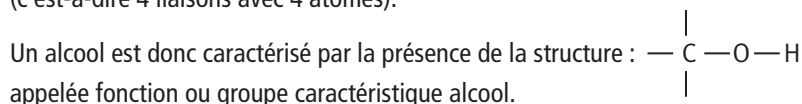
2. Les alcools

Considérons l'alcane le plus simple : le méthane CH_4 et remplaçons un atome d'hydrogène H par un groupe d'atomes O-H.



La molécule obtenue s'appelle le méthanol ; c'est le plus simple des alcools.

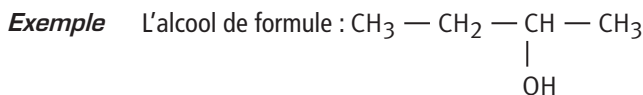
On appelle **alcool** un composé dans lequel un groupe caractéristique **hydroxyle -OH** est lié à un atome de carbone ne formant que des liaisons covalentes simples (c'est-à-dire 4 liaisons avec 4 atomes).



L'atome de carbone qui est lié au groupe OH est appelé **carbone fonctionnel**. Celui-ci peut être lié à des atomes d'hydrogène ou à des groupes alkyles.

La chaîne principale est la chaîne d'atomes de carbones la plus longue contenant le carbone fonctionnel. La numérotation de la chaîne est choisie de façon que le carbone fonctionnel ait le numéro le plus petit.

Le nom de l'alcool est celui de l'alcane correspondant suivi du numéro du carbone fonctionnel et suivi du suffixe « **ol** ».



La chaîne carbonée est à 4 carbones (butane) et le carbone 2 est le carbone fonctionnel (ici, le sens de numérotation des atomes de carbone se fait de droite à gauche) : il s'agit donc du butan-2-ol.

3. Les dérivés carbonylés (niveau 1^{re} S)

1. Groupe carbonyle

Les dérivés carbonylés possèdent le même groupe caractéristique : le groupe



Le carbone fonctionnel est doublement lié à un atome d'oxygène ; le groupe carbonyle est plan : les angles entre les liaisons que forme le carbone fonctionnel est d'environ 120° .

2. Aldéhydes

Les aldéhydes sont des composés carbonylés pour lesquels le carbone fonctionnel est lié à un atome d'hydrogène (ou exceptionnellement deux).

D'où la formule générale des aldéhydes :

$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$$

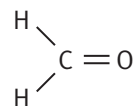
R étant un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène.

La chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le carbone fonctionnel. La numérotation de la chaîne est choisie de façon que le carbone fonctionnel (forcément en bout de chaîne) ait le numéro 1.

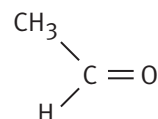
Le nom de l'aldéhyde est celui de l'alcane correspondant et suivi du suffixe « **al** ».

Exemple

Le méthanal est l'aldéhyde à un atome de carbone :
(aussi connu sous le nom de formol en solution aqueuse)



L'aldéhyde à 2 atomes de carbone étant l'éthanal :



3. Cétones

Les cétones sont des composés carbonylés pour lesquels le carbone fonctionnel n'est lié à aucun atome d'hydrogène (c'est-à-dire qu'il est lié à 2 groupes alkyles).

D'où la formule générale des cétones :

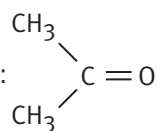
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$$

La chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le carbone fonctionnel. La numérotation de la chaîne est choisie de façon que le carbone fonctionnel ait le numéro le plus petit.

Le nom de la cétone est celui de l'alcane correspondant suivi du numéro du carbone fonctionnel et suivi du suffixe « **one** ».

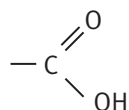
Exemple

La propanone est la cétone la plus simple à 3 atomes de carbone :
(aussi connue sous le nom d'acétone).



4. Les acides carboxyliques (niveau 1^{re} S)

Les acides carboxyliques forment une classe de composés caractérisés par la présence du groupe fonctionnel **carboxyle** :



Le nom de ce groupe caractéristique rappelle qu'il est constitué formellement d'un groupe carbonyle -CO- et d'un groupe hydroxyle -OH fixés sur le même carbone fonctionnel. Mais la proximité de ces 2 groupes modifie fortement leurs propriétés : le groupe carboxyle a des propriétés originales qui ne sont ni celles d'une cétone, ni celles d'un alcool.

Un acide carboxylique possède donc la formule générale suivante : $\text{R} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$

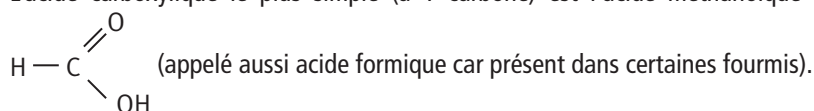
R peut être un groupe alkyle ou un atome d'hydrogène.

En ce qui concerne la nomenclature des acides, nous n'envisagerons que le cas des acides dits « saturés ».

La chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le carbone fonctionnel. La numérotation de la chaîne est choisie de façon que le carbone fonctionnel (forcément en bout de chaîne) ait le numéro 1.

Le nom de l'acide est celui de l'alcane correspondant précédé de « acide » et suivi du suffixe « **oïque** ».

Exemples L'acide carboxylique le plus simple (à 1 carbone) est l'acide méthanoïque :



L'acide à 2 carbones : l'acide éthanoïque : $\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$ (appelé aussi acide acétique ; c'est le principal constituant du vinaigre).



Tests

Test 1

Choisir la (ou les) bonne(s) réponse(s).

1. QCM 1

La molécule de formule : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$

- a) est un acide carboxylique
- b) est un alcool primaire
- c) est un alcool secondaire
- d) s'appelle le pentan-1-ol
- e) s'appelle le pentan-5-ol

2. QCM 2

La molécule de formule : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

- a) est un acide carboxylique
- b) est un alcool primaire
- c) est un alcool secondaire
- d) s'appelle le butan-1-ol
- e) s'appelle l'acide butanoïque

3. QCM 3

La molécule de formule : $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_3$

- a) est un acide carboxylique
- b) est un aldéhyde
- c) est un alcool secondaire
- d) s'appelle le pentan-3-ol
- e) s'appelle la pentan-3-one
- f) est une cétone

4. QCM 4

La molécule de formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\overset{\text{O}}{\text{C}}}$

- a) est un acide carboxylique
- b) est un aldéhyde
- c) s'appelle l'acide 2-méthylpentanoïque
- d) s'appelle le 3-méthylpentanal

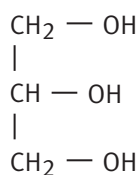
Test 2

Donner la formule semi-développée du (de la) :

- a) 3-méthylbutanal
- b) pentan-3-one
- c) 3-méthylbutanone
- d) acide formique appelé officiellement acide méthanoïque

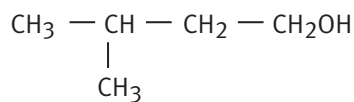
Test 3

Identifier le(s) groupe(s) caractéristique(s) de la molécule de glycérol :



Test 4

- a) Nommer l'alcool de formule semi-développée :



- b) Donner la formule de l'alcool : 3-méthylpentan-2-ol.

Test 5

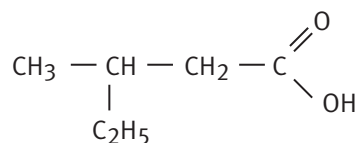
Donner la formule semi-développée des molécules : butanal, butanone, hexanal, 3-méthylpentanal et 3-méthylpentan-2-one.

Classer ces molécules par famille : aldéhyde ou cétone.

Test 6

- a) Donner la formule des acides carboxyliques : acide propanoïque ; acide 2-méthylpentanoïque.

- b) Donner le nom de l'acide dont la formule est :



2

Spectroscopies

A

Objectif

- Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.

B

Pour débiter

L'Homme a toujours utilisé la lumière pour interroger la matière mais il fallut attendre le ^{xviii} siècle pour que Isaak Newton réalisât en 1766, à l'aide d'un simple prisme de cristal, le spectre de la lumière solaire. Il montra ainsi que la lumière blanche étaient composée d'une infinité de radiations monochromatiques dont l'étalement (la diffusion) forme un dégradé de lumières colorées appelé spectre continu de la lumière blanche. On put donc s'apercevoir que chaque radiation monochromatique avait un comportement différent en traversant la matière.

Au tout début du ^{xix} siècle, la découverte des rayonnements ultraviolets (UV) et infrarouges (IR) permit d'étendre notre connaissance du spectre de la lumière blanche. Puis, en ajoutant une fente à l'entrée du prisme et en améliorant la résolution du spectre, de fines raies noires appelées raies d'absorption furent détectées dans le spectre solaire par Joseph Fraunhofer en 1814. C'est en 1860 que Gustav Kirchhoff et Robert Bunsen identifièrent des éléments chimiques grâce à leurs raies d'absorption et purent ainsi attribuer les raies d'absorption présentes dans le spectre solaire à la présence de gaz dans la chromosphère (atmosphère) du Soleil. La spectroscopie était née.

Depuis lors, l'Homme n'eut de cesse de sonder la matière par des radiations électromagnétiques de toutes les longueurs d'onde possibles afin de connaître sa structure : spectroscopie radiofréquence, micro-ondes, infrarouge, visible, ultraviolette, du rayonnement X et du rayonnement γ . Chaque domaine de longueur d'onde apporte son lot d'informations à tous les niveaux de l'organisation de la matière... Arrêtons-nous sur l'utilisation de ces spectroscopies en chimie.

Activité 1



A l'aide d'une recherche sur Internet, trouver le nom du physicien qui caractérisa le premier les radiations électromagnétiques monochromatiques du spectre de la lumière blanche par leur longueur d'onde et ainsi permit le développement de la théorie ondulatoire de la lumière. Quelles expériences étudiées dans la séquence précédente permirent cette avancée?



Pour apprendre

La recherche de la détermination d'une molécule synthétisée ou extraite de son milieu naturel est une des principales tâches du chimiste.

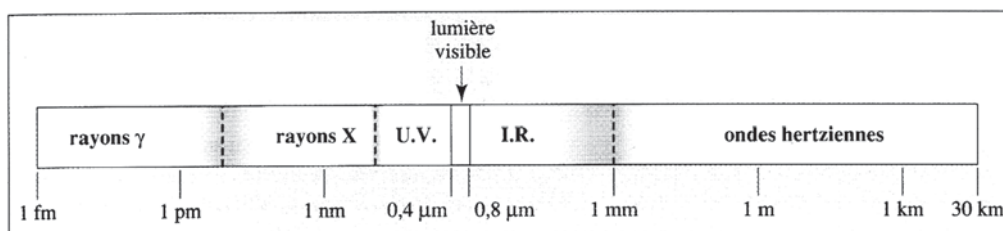
Une fois l'espèce chimique étudiée isolée, celui-ci procède à la détermination de la masse molaire du composé puis de sa formule brute. Il est ensuite possible de mesurer certaines propriétés physiques comme les températures de fusion et d'ébullition, l'indice de réfraction, la densité...

Afin de connaître la structure de la molécule (c'est-à-dire sa formule développée), il faut utiliser d'autres méthodes dites d'analyse.

Parmi les méthodes d'analyse couramment employées, les techniques de **spectroscopie** occupent une place de choix ; celles-ci sont basées sur le phénomène d'absorption d'énergie par une molécule puis sur la réponse de cette molécule.

La spectroscopie d'absorption est basée sur l'étude des interactions entre la matière et un rayonnement électromagnétique : on étudie la réponse d'une molécule lorsque celle-ci est irradiée par une radiation de longueur d'onde donnée.

Le spectre des radiations électromagnétiques est rappelé ici :



En fonction de l'énergie portée par la radiation, divers états d'énergie de la matière sont modifiés : il y a passage de l'état fondamental de la molécule à un état excité.

On appelle **spectre de la molécule** le graphe exprimant (en ordonnée) une grandeur décrivant l'intensité de l'énergie absorbée ou transmise (absorbance A ou transmittance T) par la molécule en fonction d'une grandeur (en abscisse) décrivant l'onde utilisée :

- la longueur d'onde (ou le nombre d'onde) de la radiation (en m, en µm ou en nm),
- la fréquence ν en Hz,
- le nombre d'onde σ en cm^{-1} .

L'absorbance A (grandeur sans unité) est définie par : $A = \log \frac{I_0}{I}$ où I_0 et I représentent respectivement l'intensité du rayonnement avant et après absorption.

La transmittance T (grandeur sans unité) est : $T = \frac{I}{I_0}$

Le nombre d'onde σ est égal à l'inverse de la longueur d'onde λ : $\sigma = \frac{1}{\lambda}$.

Les techniques présentées dans les chapitres suivants sont :

- Spectroscopie infrarouge (IR) basée sur l'absorption de radiations IR par des molécules

- Spectroscopie ultraviolet-visible (UV-visible)
- Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton



Pour conclure : exercices d'apprentissage

Exercice 1 Donner la gamme de longueurs d'onde des radiations (en nm) :

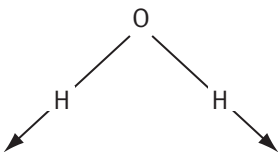
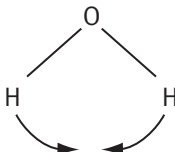
- Visible
- Infrarouge
- Ultraviolette

Exercice 2 Quelle valeur de transmittance correspond à une espèce :

- n'absorbant pas la radiation ?
- absorbant en totalité la radiation ?

Exercice 3 Les astrophysiciens cherchent la présence d'eau dans l'Univers à partir de la spectroscopie de la lumière diffusée par les planètes et les satellites : Mars, Vénus, les anneaux de Saturne, les satellites de Jupiter en contiennent.

La molécule d'eau absorbe deux radiations électromagnétiques caractéristiques dont les énergies vont provoquer chez elle deux types de vibrations :

Déformation	Élongation symétrique	Cisaillement
		
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	3 700	1 600
Longueur d'onde (m)		
Fréquence (Hz)		
Énergie (J)		

- 1 Compléter le tableau ci-dessus.
- 2 Dans quelle gamme de radiations l'absorption s'effectue-t-elle ?
- 3 Quelle vibration nécessite le plus d'énergie ?

3

Spectre UV-visible

A

Objectifs

- Mettre en œuvre un protocole expérimental pour caractériser une espèce colorée.
- Exploiter des spectres UV-visibles.

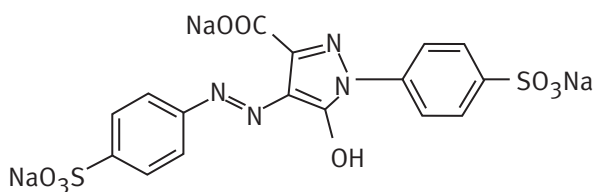
B

Pour débiter

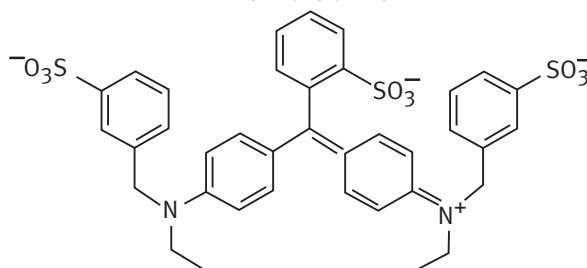
Activité 2



Un sirop de menthe contient des sucres, des extraits de menthe et des colorants. L'étiquette d'un sirop de menthe nous indique la présence de colorants E102 et E133.



E 102 Tartrazine



E 133 bleu brillant

Donnée

Longueur d'onde

Lambda λ (nm)



400 450 500 550 600 650 700

violet

bleu

vert jaune orange

rouge

- ❶ Expliquer, en termes de radiations colorées, la couleur verte prise par une solution de ce sirop de menthe.
- ❷ Quels sont les intervalles de longueurs d'onde des radiations absorbées par ce sirop ?
- ❸ En déduire l'allure du spectre d'absorption d'un sirop de menthe contenant les colorants E102 et E133. En abscisse, on indiquera les longueurs d'onde en nm et en ordonnée les absorbances (sans unité).
- ❹ À quelle longueur d'onde λ_b doit-on travailler pour mesurer uniquement l'absorbance du colorant bleu E133? Justifier.

Afin de déterminer la concentration massique en colorant bleu, on peut utiliser une courbe d'étalonnage, obtenue par mesure d'absorbance de solutions étalons (de concentration connue en colorant).

- ❺ Quelle est l'allure de cette courbe d'étalonnage ? Justifier.
- ❻ Comment utiliser cette courbe pour obtenir la concentration en colorant bleu d'un sirop de menthe ?



Pour apprendre

Remarque

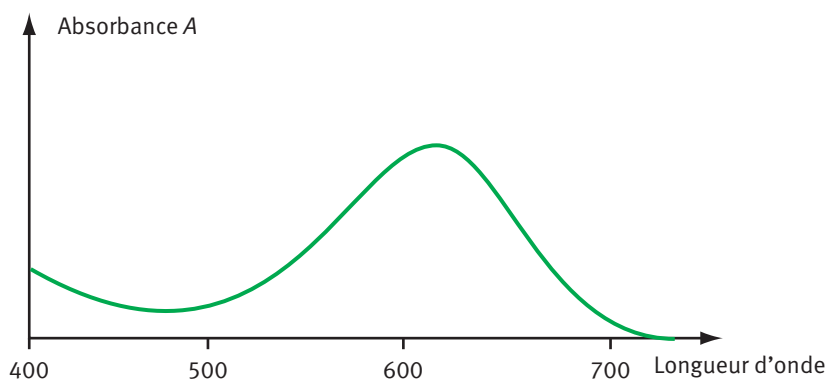
Les connaissances contenues dans ce cours ne sont pas exigibles à l'examen mais vous sont présentées pour pouvoir comprendre comment sont réalisés les spectres. Vous devez savoir faire les activités et exercices d'apprentissage.

Prenons un autre exemple. Le Bleu de Bromothymol (BBT) est un indicateur coloré qui change de couleur selon le pH du milieu : jaune en dessous de pH6, il est bleu au-dessus de pH 7,6. Entre ces deux pH, il est dans sa teinte sensible : le vert.

Pour obtenir, le spectre visible du BBT, il faut le dissoudre dans un mélange d'éthanol et d'eau et diluer suffisamment de manière à ne pas dépasser une valeur limite de l'absorbance (1,6).

Le principe de la mesure est d'éclairer une cuve de solution de BBT par une radiation monochromatique et de placer un récepteur de lumière (capteur) derrière la cuve afin de mesurer l'intensité lumineuse de la radiation ayant traversé la cuve remplie de solution. Un dispositif électronique conditionne le signal électrique fourni par le capteur afin de déterminer la valeur de l'absorbance pour la radiation monochromatique utilisée.

En faisant varier la longueur d'onde λ de la radiation absorbée, on trace ainsi un graphe appelé spectre UV-visible (dans ce spectre, on s'est limité au domaine visible). On observe ainsi une absorbance entre 500 et 700 nm qui montre que l'échantillon laisse passer les radiations bleues entre 400 et 500 nm : le BBT étudié était donc en milieu basique.



Ce spectre nous montre qu'un spectre UV-visible est constitué d'une ou plusieurs bandes larges, chaque bande étant caractérisée par une longueur d'onde pour laquelle l'absorbance est maximale.

Même si la spectroscopie UV-visible est plus souvent utilisée pour mesurer la concentration d'une solution grâce à la loi de Beer-Lambert, les bandes d'absorption peuvent nous renseigner sur la **présence d'insaturations** dans la molécule (liaisons multiples) mais aussi d'une éventuelle **conjugaison** (alternance(s) liaison simple-liaison multiple).

En effet, l'absorption de radiations par une molécule entraîne des transitions électroniques, c'est-à-dire le passage des électrons d'un niveau de basse énergie vers un niveau de plus haute énergie.

$$\Delta E = E_p - E_n = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

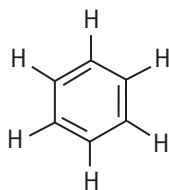
Lorsque des électrons appartiennent à des liaisons conjuguées, les niveaux d'énergies des électrons sont plus rapprochés. Les transitions d'énergie ΔE sont plus faibles, donc les longueurs d'onde des radiations absorbées plus élevées.

À noter qu'à partir d'une certaine valeur de l'énergie du photon, il peut y avoir arrachement d'un ou plusieurs électrons de la molécule. On parle alors de rayonnement ionisant (voir séquence 1).

Par exemple, **le benzène** possède 3 bandes d'absorption :

- la bande K : 184 nm (forte absorbance)
- la bande B : 203 nm
- la bande R : 256 nm (faible absorbance)

Formule du benzène C_6H_6

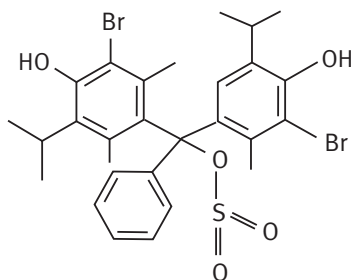


ou encore
sans écrire les H



La présence d'un **cycle benzénique C_6H_5** - se caractérise par la présence de ces trois bandes, surtout la bande R vers 250 nm. Cette bande est déplacée vers les plus grandes longueurs d'onde lorsque le cycle benzénique est relié à un hétéroatome O, N possédant un doublet non liant.

Dans le cas de molécules possédant davantage de doubles liaisons conjuguées, cette absorption se déplace encore plus vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à éventuellement appartenir au domaine de la lumière visible, ce qui explique le caractère coloré de la molécule de Bleu de Bromothymol qui a pour formule développée :



De manière générale, la spectroscopie UV-visible fournit moins d'informations dans l'étude de la structure des molécules organiques que les spectroscopies infrarouge et RMN présentées dans les chapitres suivants.

Activité 3 *(suite de l'activité 2)*



- 7 Justifier pourquoi les molécules des colorants E102 et E133 précédentes sont colorées.

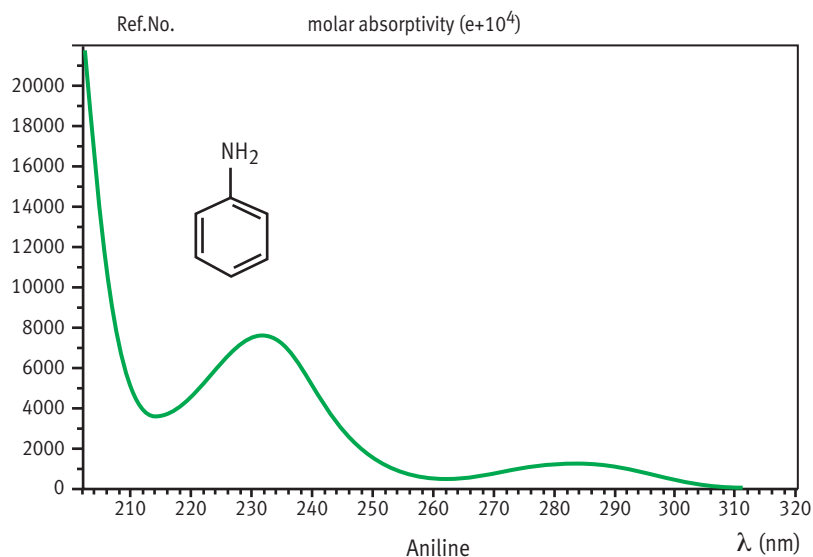


Pour conclure : exercice d'apprentissage

Exercice 4

L'aniline a pour formule C_6H_7N . Sa formule développée est indiquée ci-dessous ainsi que son spectre UV-visible.

- 1 En utilisant les données du cours, vérifier que l'aniline contient un cycle benzénique.
- 2 Dans quel domaine de longueur d'onde absorbe l'aniline ?
- 3 Cette molécule est-elle colorée ?



4

Spectre infrarouge

A

Objectifs

- ▶ Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.
- ▶ Identifier des groupes fonctionnels par analyse d'un spectre IR à l'aide de tables de données ou de logiciels.
- ▶ Associer un groupe fonctionnel à un suffixe dans une molécule donnée, pour les fonctions alcène, alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique, ester, amine, amide.

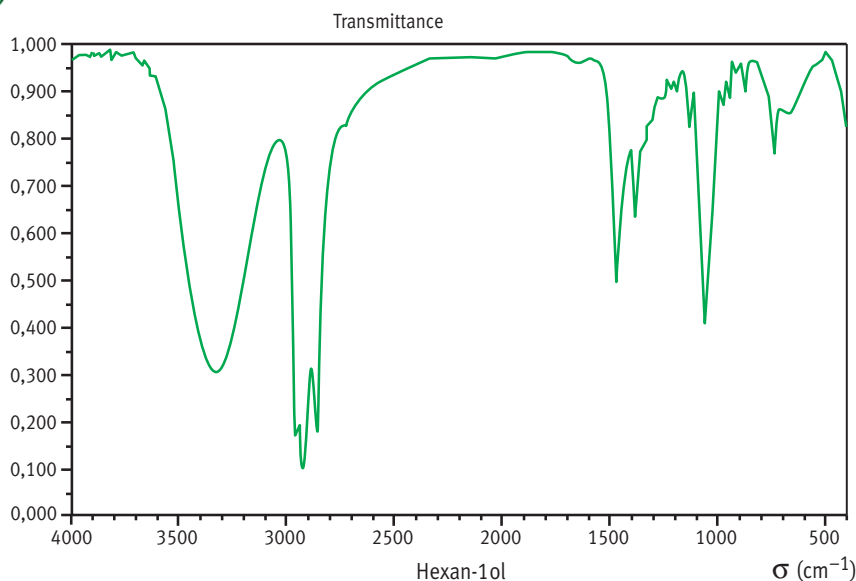
B

Pour débiter

Activité 4



Voici le spectre IR d'un corps pur de l'hexan-1ol. À partir du tableau donné dans la partie C plus loin, quel pic ou bande large de transmittance permet de déterminer le groupe caractéristique de cette molécule?





Pour apprendre

Remarque

Les connaissances contenues dans ce cours ne sont pas exigibles à l'examen mais vous sont présentées pour pouvoir comprendre comment sont réalisés les spectres. Vous devez savoir faire les activités et exercices d'apprentissage.

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie d'absorption mettant en jeu des radiations dont le domaine de longueur d'onde est compris entre $2,5 \mu\text{m}$ et $16 \mu\text{m}$. Elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour vérifier la pureté d'une substance synthétisée. L'absorption de radiations par une molécule entraîne des transitions dans les énergies de vibrations moléculaires c'est-à-dire qu'il se produit des vibrations au sein de la molécule. Ces vibrations peuvent être de 2 natures différentes :

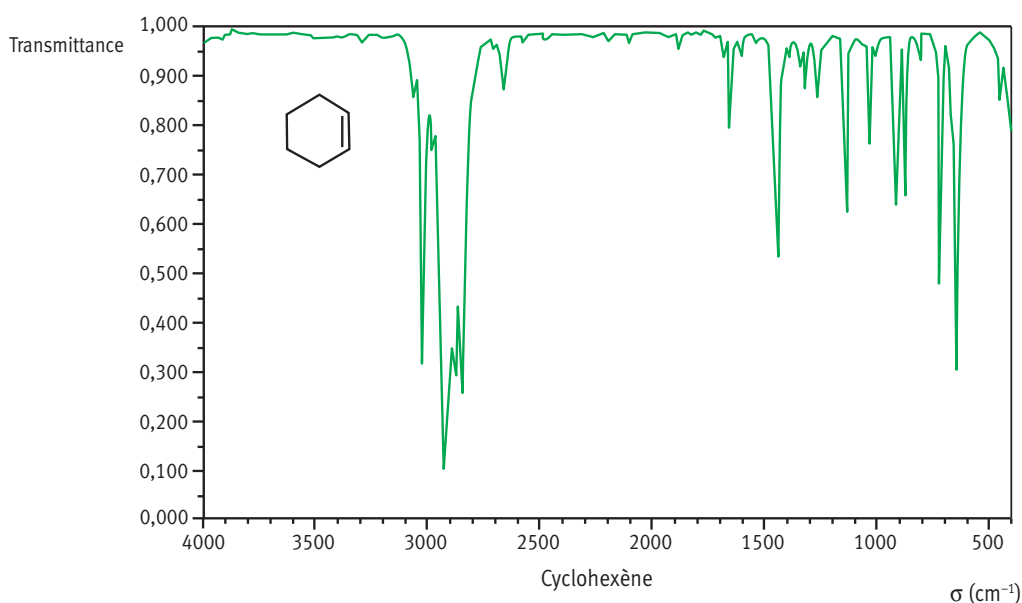
- ▶ Vibration d'élongation ou de **valence** : les atomes vibrent suivant l'axe de la liaison chimique qui les relie.
- ▶ Vibration de **déformation** : les atomes vibrent perpendiculairement à l'axe de la liaison chimique qui les relie.

Un spectre IR consiste en la variation de la transmittance T de l'espèce en fonction du nombre d'onde σ de la radiation (en cm^{-1}).

Chacune de ces vibrations se produit pour un domaine de longueur d'onde différent ; ainsi, **à chaque groupe d'atomes susceptibles d'entrer en vibration correspond une bande d'absorption à une longueur d'onde caractéristique.**

Un spectre IR est donc complexe puisque toutes les liaisons d'une molécule sont susceptibles d'entrer en vibration dans le domaine de longueurs d'onde balayé.

À titre d'exemple, le spectre du cyclohexène est donné ci-dessous :



Le spectre est constitué de creux appelés **pics** (plus ou moins larges) correspondant à la vibration des différents groupements d'atomes présents dans la molécule.

La transmittance de 0,1 à 2 900 cm^{-1} signifie que 10 % de l'intensité de la radiation de longueur d'onde λ est transmise (et donc 90 % de cette intensité a été absorbée).

On constate alors l'existence de 2 zones différentes :

- La zone de gauche correspondant aux plus grandes longueurs d'onde (donc aux énergies absorbées les plus faibles) de nombre d'onde compris entre 4 000 et 1500 cm^{-1} : **c'est la zone la plus facilement exploitable car elle correspond aux vibrations des principaux groupements d'atomes de la molécule.**
- La zone de droite de nombre d'onde compris entre 500 et 1500 cm^{-1} : zone plus complexe appelée : **empreinte digitale de la molécule** car permettant d'identifier une molécule inconnue par comparaison de son spectre avec des spectres d'absorption de molécules connues.

On remarque, dans le spectre du cyclohexène ci-dessus, des pics d'intensité forte (très prononcés) vers 2 800-3 100 cm^{-1} , ainsi qu'un pic d'intensité moyenne à 1650 cm^{-1} .

Pour identifier les groupements correspondants, on dispose habituellement d'un tableau similaire à celui-ci :

Liaison	Groupe d'atomes caractéristique	Fonction ou famille	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O – H (libre)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 580 – 3 670	Forte
O – H (liée par liaison H)	Hydroxyle C-OH	Alcool	3 200 – 3 400	Forte
	Carboxyle -COOH	Acide carboxylique	3 200 – 3 400	Forte
N – H	C – NH –	Amine, amide	3 100 – 3 500	Moyenne
C – H	Cycle benzénique - C_6H_5	Composés aromatiques	3 030 – 3 080	Moyenne
		Alcane	2 810 – 3 000	Forte
		Alcène	3 000 – 3 100	Moyenne
C = O	Carbonyle	Aldéhyde, cétone	1 650 – 1 730	Forte
	Carboxyle	Acide	1 680 – 1 710	Forte
	CO-O-C	Ester	1 700 – 1 740	Forte
	CO-N	Amide	1 650 – 1 700	Forte
C = C		Alcène	1 625 – 1 680	Moyenne
C – O		Alcool, acide, ester	1 050 – 1 450	Forte
C – C		Alcane	1 000 – 1 250	Forte
C – Cl		Chloroalcane	700 – 800	Forte
C – Br		Bromoalcane	600 – 750	Forte
C – I		Iodoalcane	500 – 600	Forte

F : intensité forte ; m : intensité moyenne et f : intensité faible.

Ainsi, à l'aide du tableau, on identifie la double liaison C=C par le pic d'intensité moyenne à 1650 cm^{-1} et les différentes liaisons C-H par les pics vers $2800\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$. À noter d'une part que l'intensité d'un pic ne dépend pas du nombre de liaisons identiques dans une molécule et d'autre part que les pics correspondant aux liaisons C-H ne sont pas en général d'un grand intérêt pour la détermination de la structure d'une molécule.

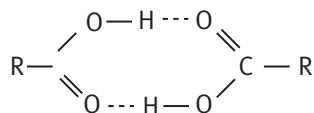
Pour les composés organiques oxygénés usuels, les pics les plus intéressants à observer sont :

- les pics vers 1700 cm^{-1} dus aux liaisons C = O,
- les pics et bandes vers 3500 cm^{-1} dues aux liaisons O – H.

Certains composés, comme les acides carboxyliques, les alcools et les amines, peuvent donner lieu à existence de liaisons chimiques intermoléculaires appelées **liaisons hydrogène**.

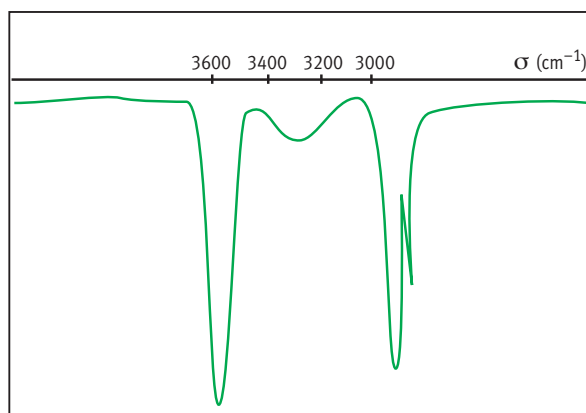
Dans le cas des alcools, des acides carboxyliques et bien sûr de l'eau, ces liaisons (symbolisées par des traits pointillés sur le schéma ci-dessous) résultent de l'attraction entre le nuage électronique d'un atome d'oxygène et un atome d'hydrogène d'une autre molécule.

Par exemple, pour un acide carboxylique, on aura des associations formées de 2 molécules :

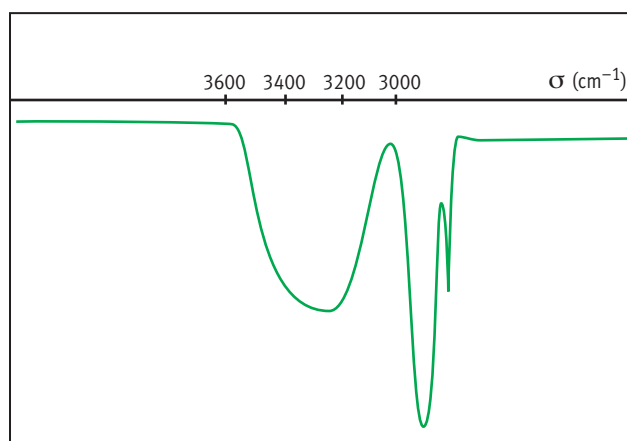


L'existence ou non de ce type de liaison en solution est visible sur un spectre IR : on constate les bandes d'absorption suivantes :

- Dans le cas d'un alcool pur
 - Bande large entre 3200 cm^{-1} et 3400 cm^{-1} .
 - OH associé par liaison hydrogène : $\overline{\nu}_{\text{OH associé}}$
- Dans le cas d'un alcool dilué dans un solvant comme CCl_4
 - La bande large disparaît ou est très faible
 - Apparition d'une bande fine, dans la zone : $3590\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$: $\overline{\nu}_{\text{OH libr}}$



Spectre 1



Spectre 2

Activité 5



Identifier le spectre de l'alcool pur d'une part et de l'alcool dilué dans CCl_4 d'autre part en justifiant la réponse.



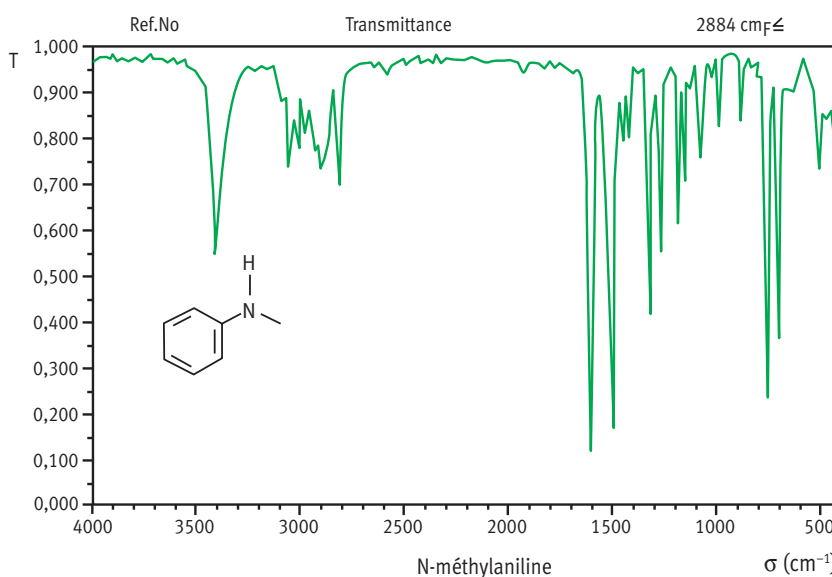
Pour conclure : exercices d'apprentissage



Pour attribuer les pics aux fonctions chimiques, on utilisera le tableau des nombres d'onde présent dans le cours.

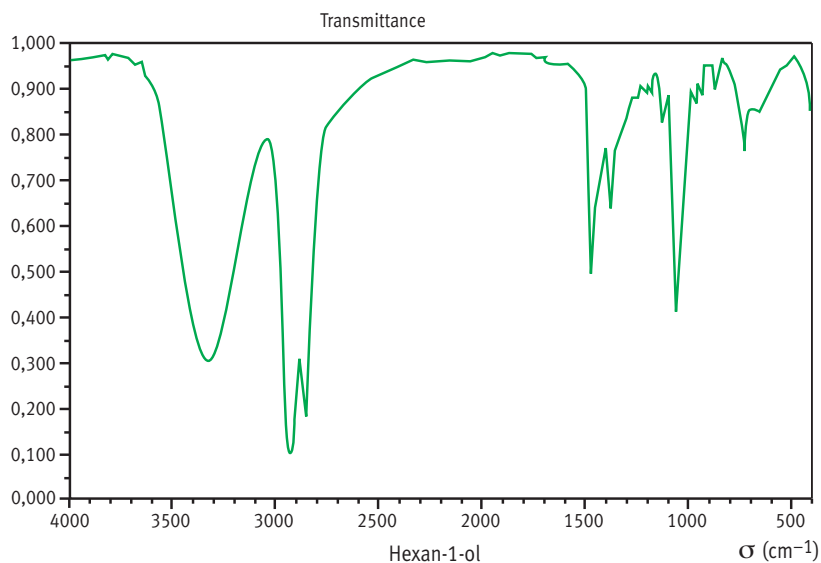
Exercice 5

Justifier la présence du pic vers $3\,400\text{ cm}^{-1}$ dans le spectre de la N-méthylaniline dont la formule est donnée ci-dessous :



Exercice 6

- 1 Écrire la formule semi-développée de l'hexan-1-ol. À quelle famille appartient-il ?
- 2 Retrouver dans son spectre IR, les principales liaisons chimiques présentes dans la molécule.



5

Spectre RMN du proton

A

Objectifs

- 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. Connaître les règles de nomenclature des squelettes carbonés.

B

Pour débiter

La résonance magnétique nucléaire (RMN) constitue actuellement la technique la plus puissante et la plus générale d'analyse structurale des composés organiques. Ce sont deux groupes de physiciens, l'équipe du Professeur Bloch à Stanford et celle du Professeur Purcell à Harvard, qui créèrent en 1946 pour la première fois des signaux RMN.

Ainsi naquit la résonance magnétique nucléaire et, dès lors, et furent exploitées de multiples applications touchant la chimie avec l'élaboration des structures chimiques, et, plus récemment, le domaine médical avec l'imagerie par résonance magnétique (ou IRM).

Activité 6



Qu'est-ce qu'une résonance? Donnez plusieurs exemples de résonance pouvant être observés dans la vie quotidienne.

C

Pour apprendre

Remarque

Les connaissances contenues dans ce cours ne sont pas exigibles à l'examen mais vous sont présentées pour pouvoir comprendre comment sont réalisés les spectres. Par contre, vous devez savoir faire les activités et les exercices d'apprentissage.

1. Principe

La spectroscopie de RMN (résonance magnétique nucléaire) est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques. Seule la RMN du proton, donc du noyau de l'atome d'hydrogène ^1H , sera étudiée.

Comme les électrons, les noyaux d'hydrogène sont chargés électriquement et se comportent comme s'ils tournaient sur eux-mêmes ; on dit qu'ils possèdent un **spin**. Placé dans un champ magnétique, le noyau d'hydrogène peut alors prendre deux orientations correspondant à deux niveaux d'énergie différents.

L'absorption d'une radiation électromagnétique peut provoquer une transition de spin, le noyau passant alors du niveau d'énergie le plus faible vers le niveau d'énergie le plus élevé. On dit qu'il y a **résonance**.

Expérimentalement, on constate que, placés dans un champ magnétique de l'ordre de 1,4 T (tesla), les protons absorbent l'énergie électromagnétique vers 60.10^6 Hz (fréquence radio). Cependant, cette fréquence de résonance peut varier légèrement (quelques parties par million : ppm) d'un noyau d'hydrogène à l'autre selon leur environnement constitué par les électrons des liaisons et des autres atomes :

- soit cet environnement s'oppose au champ magnétique appliqué : c'est le phénomène de blindage, qui se traduit par une augmentation de la fréquence de la radiation électromagnétique absorbée à la résonance. On parle aussi de champ fort,
- soit cet environnement amplifie le champ magnétique appliqué : c'est le phénomène de déblindage, qui se traduit par une diminution de la fréquence de la radiation électromagnétique absorbée à la résonance. On parle aussi de champ faible.

Au départ, un spectre RMN était obtenu en maintenant la fréquence de la radiation électromagnétique fixe et en faisant varier le champ magnétique. Ce procédé, trop long, a été remplacé par la RMN impulsionnelle pour laquelle le composé étudié est placé à l'intérieur d'un aimant qui impose un champ magnétique d'intensité fixe puis soumis à un rayonnement de fréquence variable.

Cette variation de fréquence est exprimée par rapport à un composé de référence : le TMS ou TétraMéthylSilane $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, introduit en petite quantité dans l'échantillon étudié. Ce composé fournit alors un pic unique (ses 12 protons étant tous équivalents) situé complètement à droite du spectre car sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des composés étudiés. Il ne gêne donc pas l'interprétation du spectre. De plus, le TMS est volatil, soluble dans les solvants organiques et inerte chimiquement.

La variation de fréquence est très faible et dépend de l'environnement chimique du noyau. Elle est transformée en une grandeur appelée déplacement chimique notée δ et exprimée en partie par million noté ppm.

Si le signal est émis près du TMS, le déplacement chimique est faible. On parle de champ fort : il y a blindage.

Si le signal est émis loin du TMS (champ faible), il y a déblindage. Le déplacement chimique varie de 0 à 15 ppm.

Des protons de même environnement résonneront pour le même déplacement chimique : on dit qu'ils sont **équivalents**.

2. Allure du spectre

Ce TMS de référence fournit alors un pic unique (ses 12 protons étant tous équivalents) situé à droite du spectre car sa résonance a lieu à champ plus fort que dans la plupart des composés étudiés.

La grandeur exprimée en abscisse du spectre est le **déplacement chimique δ** exprimée en ppm (parties par million).

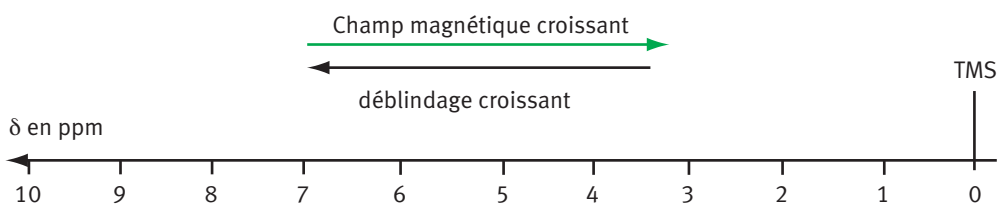
Le pic du TMS constitue l'origine du spectre : son déplacement chimique est donc nul. Les valeurs usuelles de δ vont de 0 à 15 ppm.

Le tableau ci-dessous regroupe les déplacements chimiques des protons de quelques groupes chimiques :

Type de proton	δ en ppm	Type de proton	δ en ppm
$-\text{CH}-\text{C}$	0,8 à 1	$-\text{CH}-\text{X}$	2,4 à 4
$-\text{CH}-\text{C}-\text{C}-\text{X}$	0,8 à 1,2	$-\text{CH}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$	3,7 à 4,8
$-\text{CH}-\text{C}=\text{C}-$	1,6 à 2,2	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}$ 	4,5 à 5,3
$-\text{CH}-\text{CX}$	1 à 1,8	$\text{Ar}-\text{H}$	6 à 8
$-\text{CH}-\text{C}-\text{CN}$	2 à 3	$\text{R}-\text{NH}-$	1 à 5
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{N} \end{array}$ 	2,1 à 3	$\text{R}-\text{OH}$	1 à 6
$\text{HC}\equiv\text{C}-$	2,3 à 3,2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C} \\ \\ \text{N}- \\ \\ \text{H} \end{array}$	5,5 à 8,5
$-\text{CH}-\text{C}=\text{O}$	2 à 2,7	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C} \\ \\ \text{N}- \\ \end{array}$	8
$-\text{CH}-\text{Ar}$	2,3 à 3	$\text{S}-\text{CHO}$	9,5 à 9,9
$-\text{CH}-\text{O}$	3 à 4	$\text{R}-\text{COOH}$	10 à 13
$-\text{CH}-\text{O}-\text{Ar}$	3,7 à 4,3		

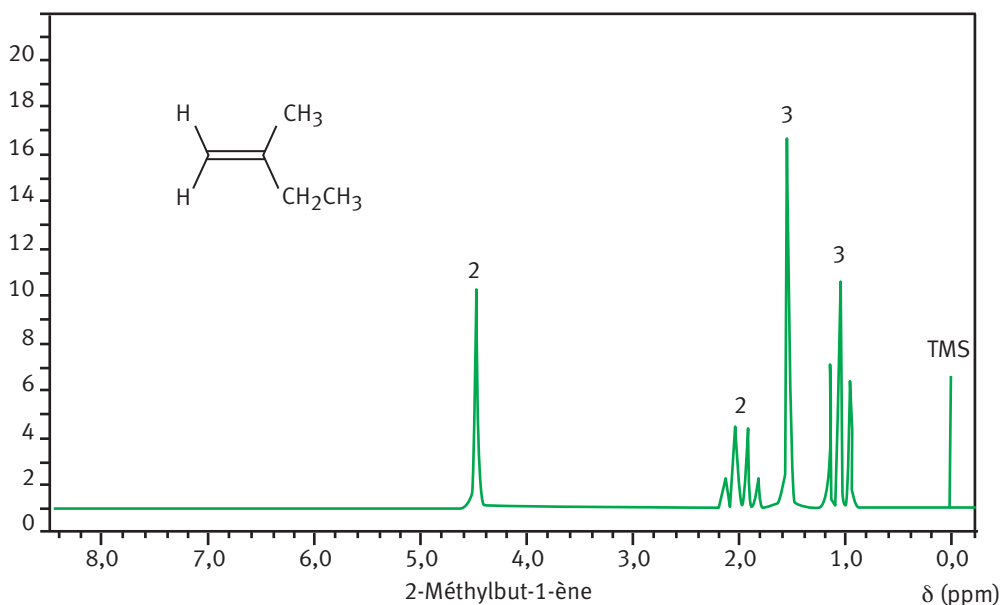
Ar : symbolise un cycle aromatique de formule brute C_6H_5 - ou : 

Le schéma ci-après indique l'évolution du déblindage ainsi que celui du champ magnétique en fonction du déplacement chimique.



Des protons équivalents ont le même déplacement chimique.

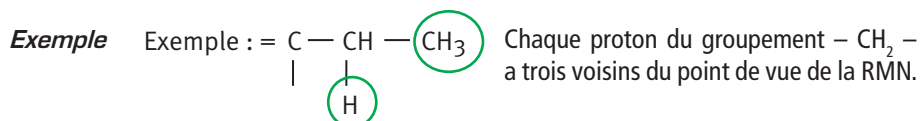
À titre d'exemple, le spectre du 2-méthylbut-1-ène :



3. Exploitation d'un spectre

À la lecture de ce spectre, plusieurs observations s'imposent :

- Les différents signaux du spectre ne sont pas identiques : ils nous renseignent sur le nombre de protons voisins du proton étudié. Un signal peut être constitué d'un ou plusieurs pics. Ce phénomène est lié à la présence des **protons voisins (c'est-à-dire de protons éloignés de 3 liaisons)** (et est appelé **couplage spin-spin**).



C'est la **règle des (n+1) uplets** : un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins donnera un signal constitué de (n+1) pics, appelé multiplet (singulet : 1 pic ; doublet : 2 pics ; triplet : 3 pics ; quadruplet : 4 pics ; quintuplet : 5 pics...).

Exemple Les protons du groupement $-\text{CH}_2-$ auront donc un quadruplet correspondant à leurs 3 voisins (pics à 2 ppm).

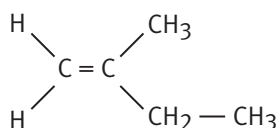
► L'existence d'une courbe superposée aux signaux appelée **courbe d'intégration** donne le nombre de protons de chaque type ; en effet, l'aire de chaque pic est proportionnelle au nombre de protons responsables du pic. Sur la courbe d'intégration, la distance entre deux paliers est proportionnelle à la surface du pic correspondant et donc au nombre de protons ; s'il n'y a pas de courbe d'intégration, on trouve parfois, au-dessus du signal, un chiffre qui est égal ou proportionnel au nombre de protons correspondant au signal.

Exemple Les protons du groupement $-\text{CH}_2-$ sont au nombre de deux sur un total de 10 pour l'ensemble de la molécule, donc la surface de leur pic sera égal au cinquième de la surface de tous les pics. On peut indiquer aussi le nombre de protons correspondant.

Ainsi, la **multiplicité** des signaux, leur intégration ainsi que leur déplacement chimique permettent, la plupart du temps, d'identifier les différents atomes d'hydrogène de la molécule étudiée.

Dans le cas du 2-méthylbut-1-ène, on observe :

- Un singulet à 2 H pour $\delta = 4,5$ ppm
- Un quadruplet à 2 H pour $\delta = 2$ ppm
- Un singulet à 3 H pour $\delta = 1,5$ ppm
- Un triplet à 3 H pour $\delta = 1$ ppm



Identifions les différents protons de la molécule :

- Le singulet à 2 H pour $\delta = 4,5$ ppm correspond à 2 H équivalents non couplés et relativement déblindés donc proches d'un site de forte densité électronique (ici la double liaison $\text{C}=\text{C}$), donc ce sont les 2 H liés directement à cette double liaison.
- Un quadruplet à 2 H pour $\delta = 2$ ppm correspond à 2 H équivalents et couplés avec 3 autres H (soit le groupe CH_3), donc il s'agit du groupe CH_2 .
- Un singulet à 3 H pour $\delta = 1,5$ ppm correspond à 3 H équivalents non couplés, donc le groupe CH_3 lié directement à la double liaison $\text{C}=\text{C}$.
- Un triplet à 3 H pour $\delta = 1$ ppm correspond à 3 H équivalents couplés avec 2 autres H (soit le groupe CH_2), donc il s'agit du groupe CH_3 lié à CH_2 .

Remarques

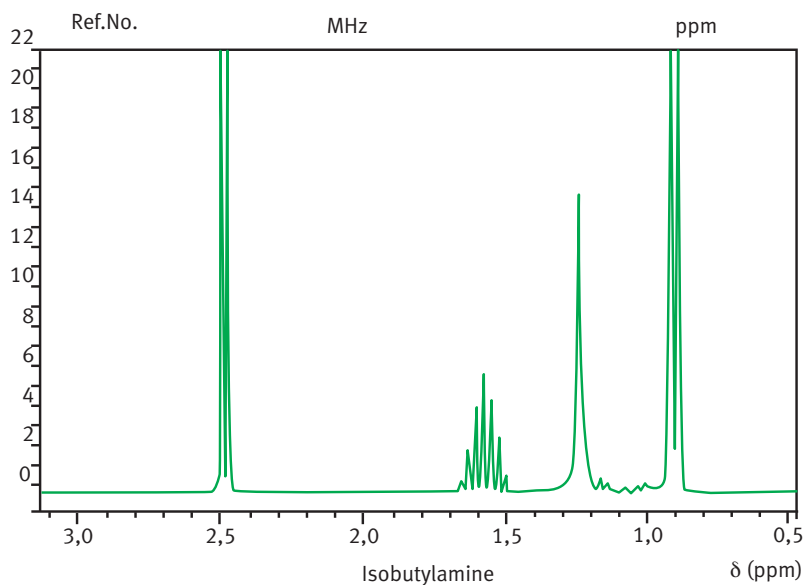
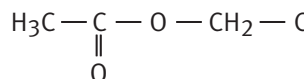
- 1 Il existe un phénomène d'échange de protons qui s'observe chaque fois qu'un proton est suffisamment mobile pour pouvoir être échangé entre deux molécules. Ce phénomène se rencontre dans les familles de composés où le proton est lié à un hétéroatome : **les alcools, les amines et les acides carboxyliques**. Dans ce cas, les protons concernés ne donnent pas lieu au couplage avec d'autres protons d'une même molécule et on a un pic singulet.
- 2 Par ailleurs, il arrive que des protons voisins soient équivalents du fait de la symétrie de la molécule. Par exemple, les protons du dichloroéthane ($\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$) sont tous équivalents et donnent un pic unique singulet.



Pour conclure : exercices d'apprentissage

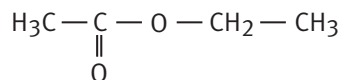
Exercice 7

Attribuer à chaque type de proton les différents pics du spectre de l'isobutylamine dont la formule est :



Exercice 8

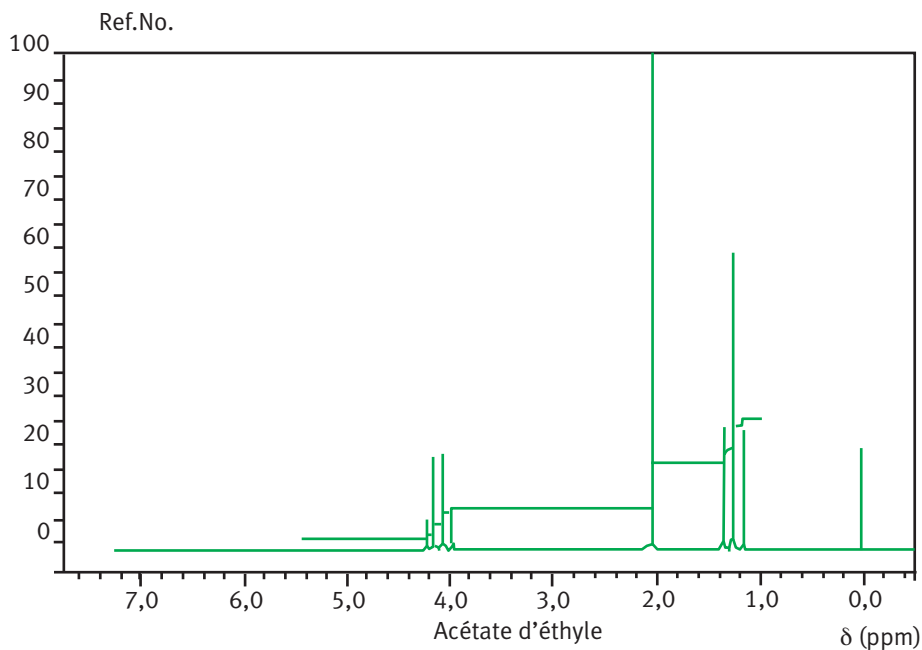
Attribuer à chaque type de proton les différents pics du spectre de l'éthanoate d'éthyle dont la formule est :



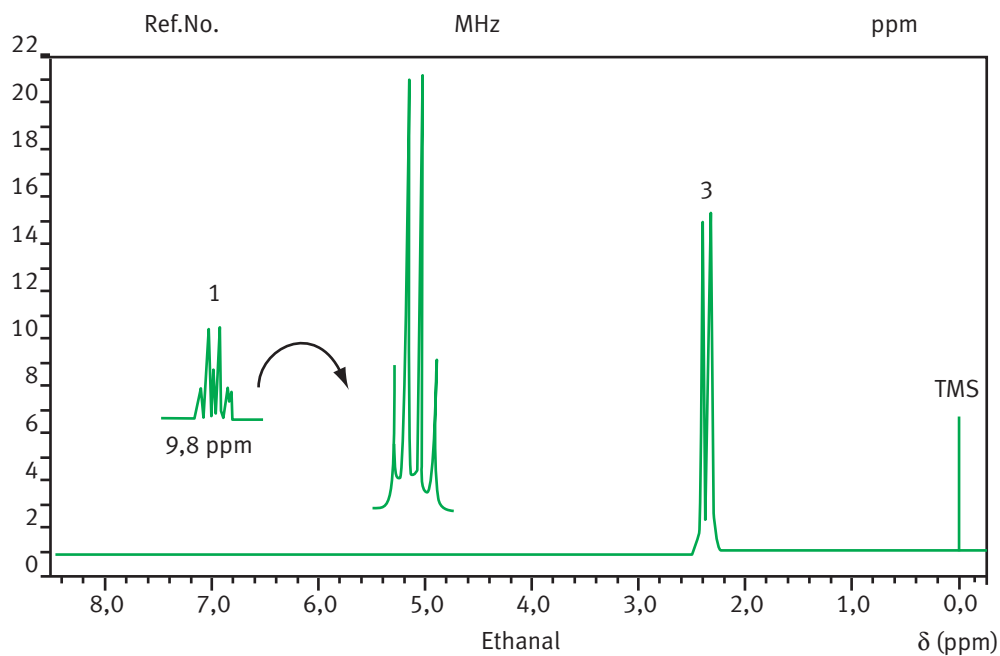
Justifier la valeur du déplacement chimique du quadruplet.

On notera la présence de la courbe dite d'intégration dans laquelle la distance entre deux paliers est proportionnelle à la surface du pic correspondant et donc au nombre de protons.

Cette distance est donc à mesurer à la règle graduée.



- Exercice 9**
- ❶ Écrire la formule semi-développée de l'éthanal.
 - ❷ Attribuer à chaque type de proton les différents pics du spectre de la molécule.



6

Détermination de structures

A

Objectifs

- ▶ Extraire et exploiter des informations sur différents types de spectres et sur leurs utilisations.
- ▶ Déterminer la structure d'une molécule (organique) c'est-à-dire sa formule développée plane à partir de sa formule brute et ce, en exploitant ses spectres IR et/ou UV-visible et/ou RMN.

B

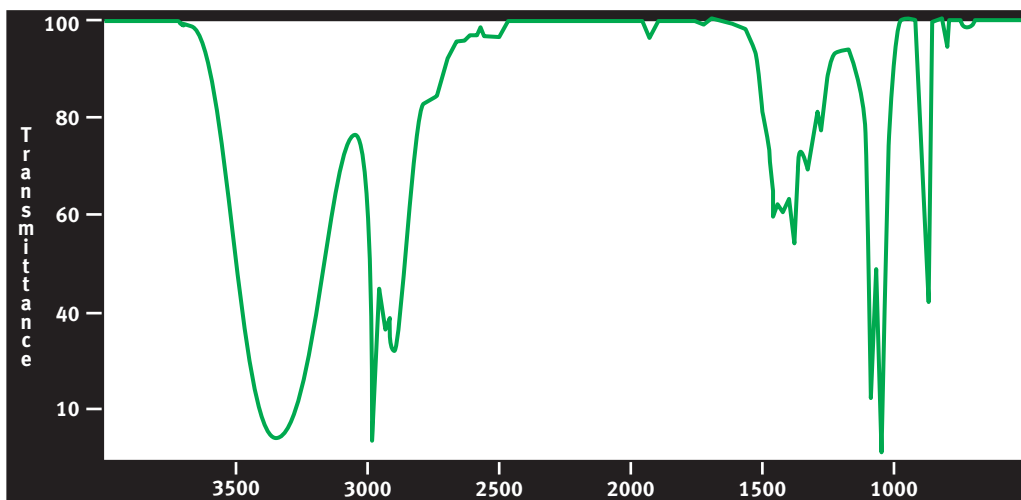
Pour débiter

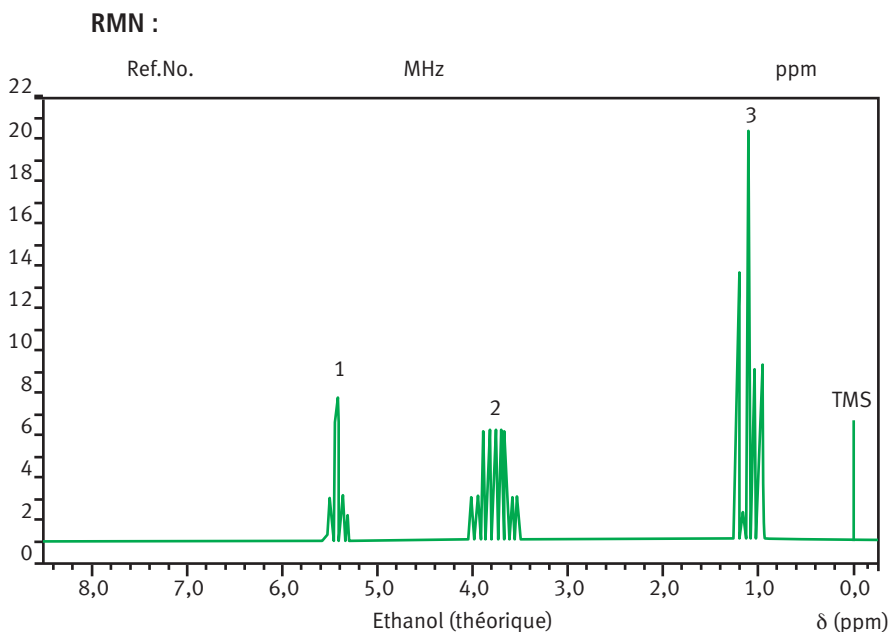
Activité 7



Soit la molécule d'éthanol de formule brute C_2H_6O . Tenter de trouver sa formule développée à l'aide des spectres :

Infrarouge :



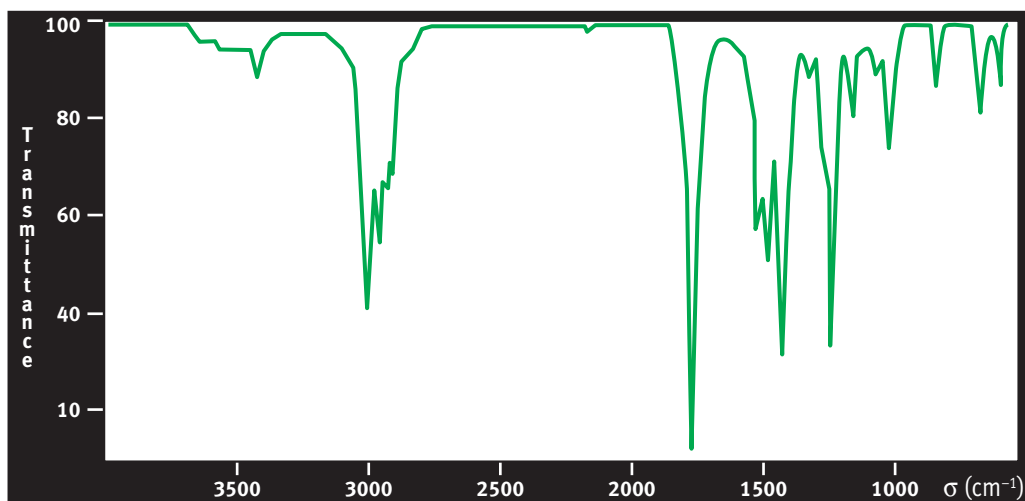


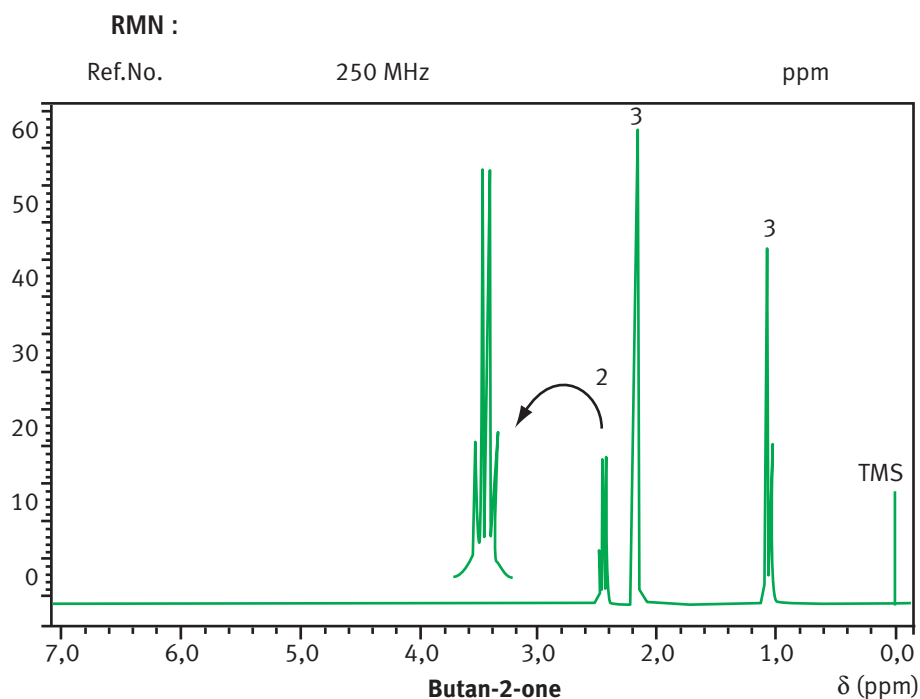
Activité 8

De la même manière, quelle est la structure de la butanone de formule brute C_4H_8O ?



Infrarouge :





Pour apprendre

Les méthodes spectroscopiques permettent de déterminer la structure d'une molécule organique.

La spectroscopie UV-visible peut nous renseigner sur la présence de cycle benzénique et plus généralement de liaisons conjuguées engageant des atomes de carbones ou des atomes ayant des doublets non liants (O, S, N...).

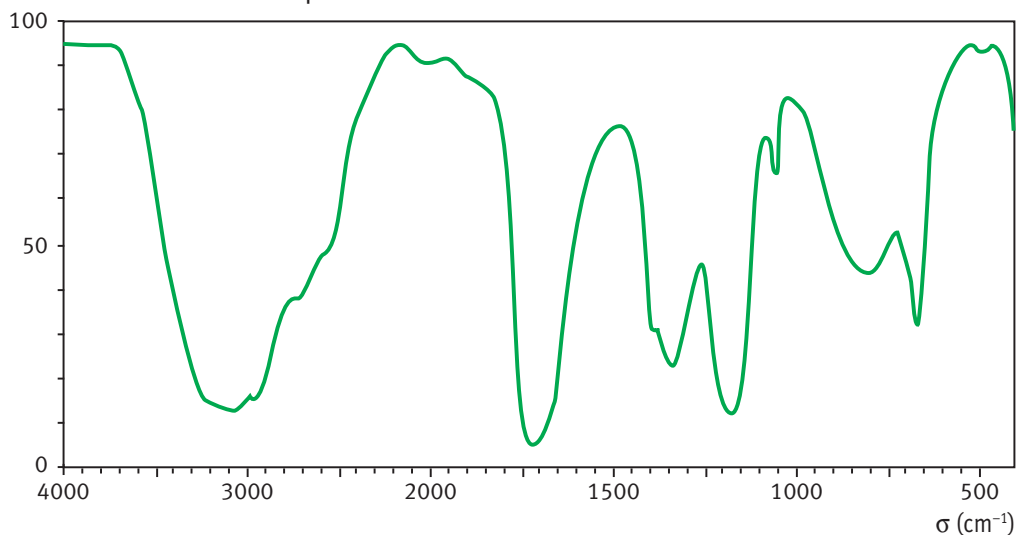
La zone entre 1 400 et 4 000 cm^{-1} d'un spectre IR permet d'obtenir davantage d'indications sur la nature des groupes caractéristiques et donc sur les fonctions chimiques.

La spectroscopie RMN permet d'avoir des informations sur la chaîne carbonée des molécules.

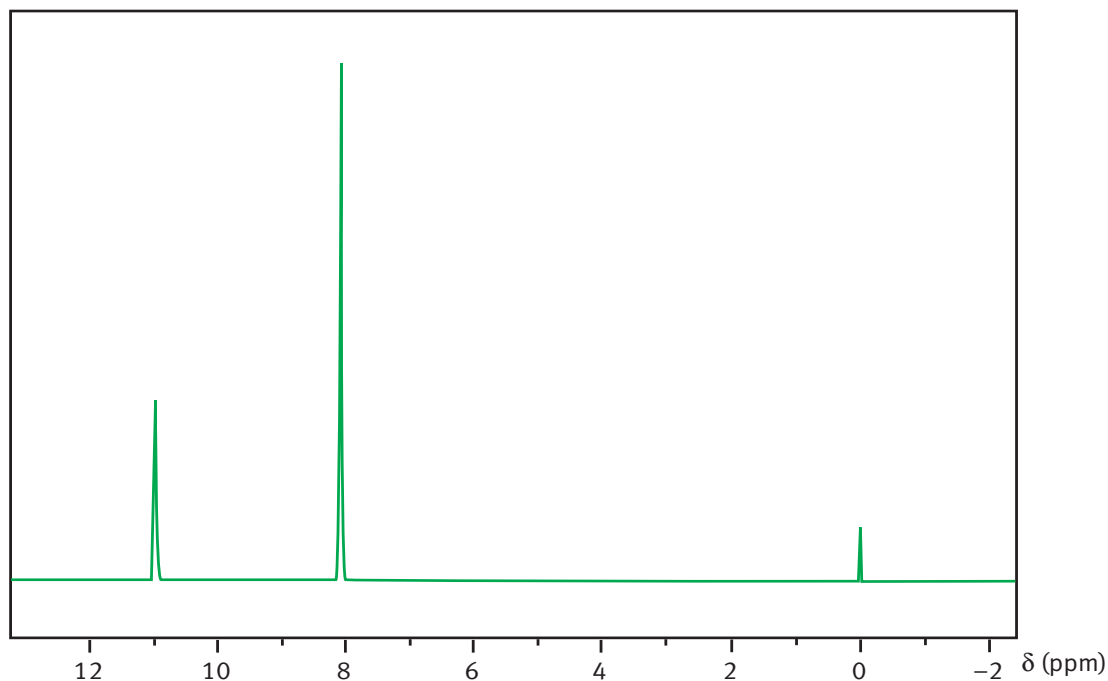


Pour conclure : exercice d'apprentissage

Exercice 10 On considère la molécule d'acide méthanoïque.
Son spectre IR est le suivant :



Son spectre RMN est :



- 1 Écrire sa formule semi-développée.
- 2 Montrer que chaque spectre corrobore cette formule.

7

De nouvelles familles de composés organiques

A

Objectif

- Connaître le groupe fonctionnel et la nomenclature des composés organiques appartenant à la famille des esters, des amines et des amides.

B

Pour débiter

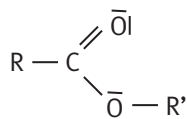
Lors de l'étude des différents spectres, nous avons rencontré quelques molécules simples appartenant à la famille des esters, des amines ou des amides. Dans ce chapitre, nous allons apprendre à les nommer.

C

Pour apprendre

1. Les esters

Les esters constituent une famille de composés organiques qui possèdent les mêmes propriétés chimiques et, par conséquent, le même groupe fonctionnel :



R et R' sont deux radicaux quelconques (identiques ou différents).

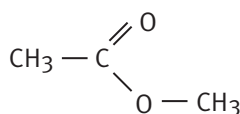
La formule d'un ester dérive de celle d'un acide carboxylique RCOOH par le remplacement de l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle par un radical R'. On dit alors que les esters sont des dérivés d'acide.

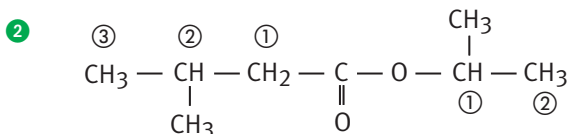
Le nom de l'ester s'obtient à partir du nom de l'acide carboxylique correspondant ainsi que de celui du groupe R'. Les numérotations des deux termes commencent à partir du groupe fonctionnel.

À partir du nom de l'acide, on supprime le mot « acide », on remplace la terminaison « oïque » par « oate » et on ajoute « de » suivi du nom du radical R'.

Exemples

①





Le premier ester est dérivé de l'acide éthanoïque encore appelé acide acétique CH_3COOH et de R' : radical méthyle. Son nom est donc : éthanoate de méthyle ou : acétate de méthyle. Le second ester s'appelle le 2-méthylpropanoate de 1-méthyléthyle.

2. Les amines (amines primaires)

Les amines primaires sont des composés **azotés** qui dérivent formellement de l'ammoniac NH_3 par remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe carboné (groupe alkyle par exemple).

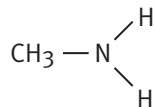
Les amines primaires possèdent donc le groupe caractéristique suivant : $\text{—N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$

Leur formule générale est la suivante : $\text{R —N} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$

La chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le groupe azoté. La numérotation de la chaîne est choisie de façon que le carbone lié au groupe azoté ait le numéro le plus petit.

Les amines primaires se nomment à partir du nom de l'alcane correspondant suivi du suffixe « **amine** ».

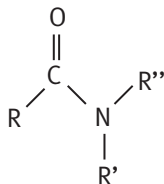
Exemple L'amine primaire la plus simple s'appelle la méthanamine :



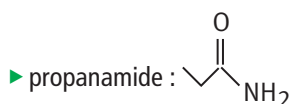
L'amine primaire à 2 carbones est l'éthanamine : $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$.

3. Les amides

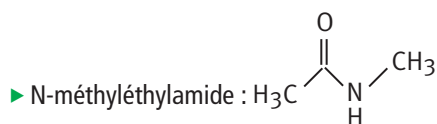
Les amides sont des composés organiques issus de la réaction entre un acide carboxylique et une amine. Leur groupe caractéristique est :



Le nom des amides primaires non substitués est celui de l'acide carboxylique correspondant en substituant la terminaison oïque par la terminaison amide (et en enlevant le terme acide) :



Les amides primaires substitués sur l'atome d'azote sont nommés en faisant précéder le nom de l'amide de la lettre N suivie du nom du groupe substituant. S'il y en a plusieurs, chacun est précédé de N et ils sont énoncés dans l'ordre alphabétique :



Pour conclure : exercices d'apprentissage

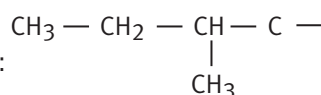
Exercice 11 La molécule de formule : $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$

- a) est un acide carboxylique
- b) est un alcool
- d) est une amine primaire
- e) s'appelle la propanamine
- f) s'appelle l'acide butanoïque

Exercice 12 Nommer les esters :

- a) HCOOC_2H_5
- b) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$
- c) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOCH}_3$
- d) $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$

Exercice 13 a) Nommer l'amine primaire de formule :



b) Donner la formule semi-développée de la 2-méthylbutan-1-amine.

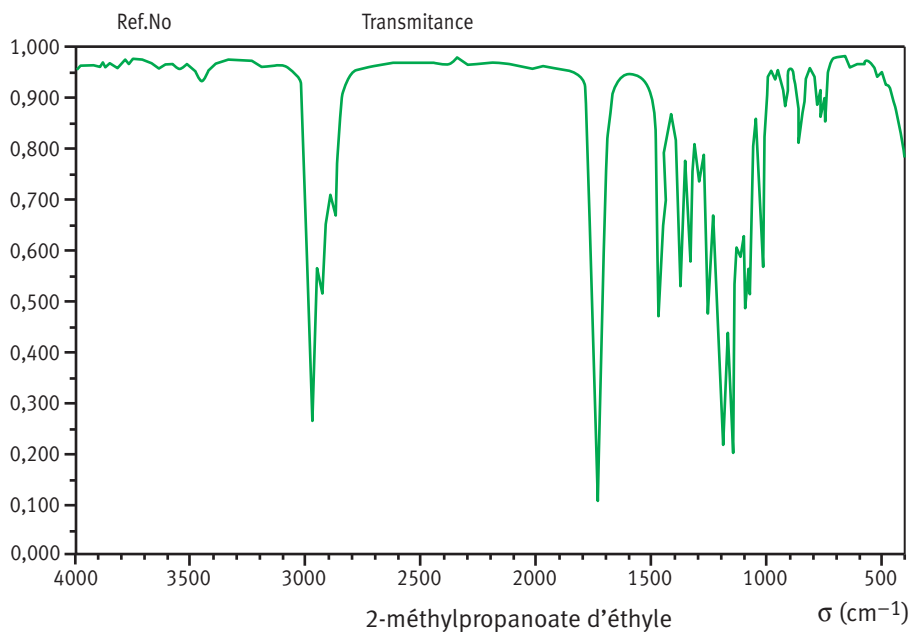
Exercice 14 a) Nommer l'amide de formule : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{NH}_2$



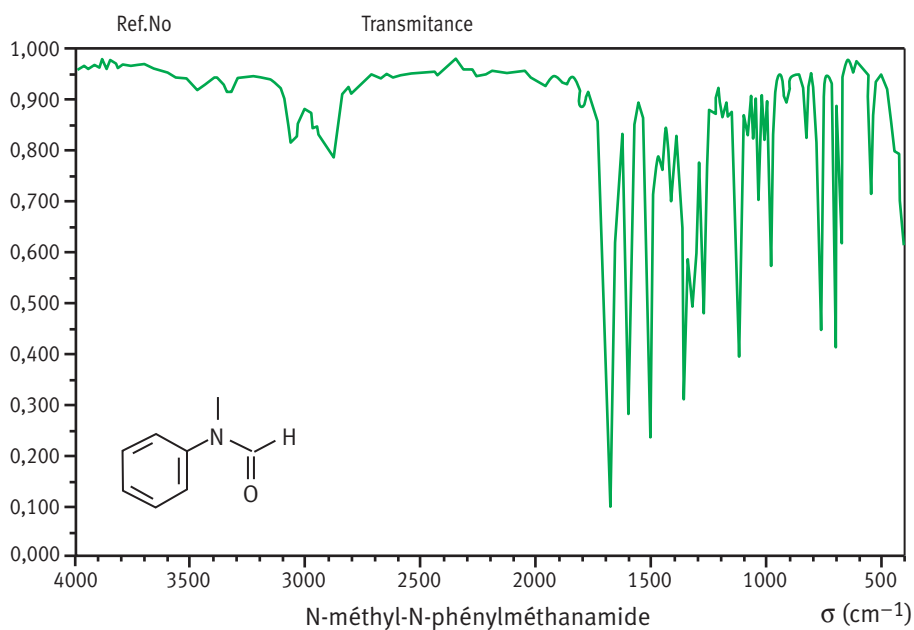
b) Donner la formule semi-développée de la 3-méthylbutanamide.

Exercice 15

- 1 Écrire la formule semi-développée du 2-méthylpropanoate d'éthyle. À quelle famille appartient-il ?
- 2 Retrouver dans son spectre IR les principales liaisons chimiques présentes dans la molécule.



- Exercice 16**
- ❶ À quelle famille appartient la N-méthyl-N-phénylméthanamide dont la formule est indiquée ci-dessous ?
 - ❷ Retrouver le pic correspondant à la fonction carbonyle.
 - ❸ Voit-on la liaison C-N vibrant vers 1450 cm⁻¹ ?



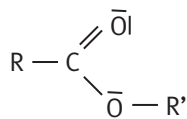
8

Pour clore la séquence

A

Fiche de synthèse

Les **esters** constituent une famille de composés organiques qui possèdent les mêmes propriétés chimiques et, par conséquent, le même groupe fonctionnel :



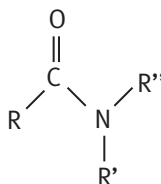
Le nom de l'ester s'obtient à partir du nom de l'acide carboxylique correspondant ainsi que de celui du groupe R'.

Les **amines primaires** sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniac NH_3 par remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe carboné (groupe alkyle par exemple).

Leur formule générale est la suivante : $\text{R} - \text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{H} \end{array}$

Les amines primaires se nomment à partir du nom de l'alcane correspondant suivi du suffixe « **amine** ».

Les **amides** sont des composés organiques issus de la réaction entre un acide carboxylique et une amine. Leur groupe caractéristique est :



Le nom des amides primaires non substitués est celui de l'acide carboxylique correspondant en substituant la terminaison *oïque* par la terminaison amide (et en enlevant le terme « acide »).

La spectroscopie UV-visible est une spectroscopie d'absorption mettant en jeu des radiations dont le domaine de longueur d'onde est compris entre 200 nm et 400 nm pour l'ultraviolet et entre 400 nm et 800 nm pour le visible.

L'absorption de radiations par une molécule entraîne des transitions électroniques, c'est-à-dire le passage des électrons d'un niveau de basse énergie vers un niveau de plus haute énergie. Un spectre UV-visible est un graphique représentant les variations d'absorbance de la molécule en fonction de la longueur d'onde.

Ce type de spectre nous renseigne essentiellement sur la **présence d'insaturations** dans la molécule (liaisons multiples) mais aussi d'une éventuelle **conjugaison** (alternance(s) liaison simple-liaison multiple).

Un **spectre IR** consiste en la variation de la transmittance T de l'espèce en fonction du nombre d'onde σ de la radiation (en cm^{-1}).

Chacune de ces vibrations se produit pour un domaine de longueur d'onde différent ; ainsi, à chaque groupe d'atomes susceptibles d'entrer en vibration correspond une bande d'absorption à une longueur d'onde caractéristique.

Un spectre IR est donc complexe puisque toutes les liaisons d'une molécule sont susceptibles d'entrer en vibration dans le domaine de longueurs d'onde balayé.

Le spectre est constitué de creux appelés **pics** (plus ou moins larges) correspondant à la vibration des différents groupements d'atomes présents dans la molécule.

On constate alors l'existence de deux zones différentes :

- La zone de gauche de nombre d'onde compris entre 4 000 et 1 500 cm^{-1} : c'est la zone la plus facilement exploitable car correspondant aux vibrations des principaux groupements d'atomes de la molécule.
- La zone de droite de nombre d'onde compris entre 500 et 1 500 cm^{-1} : zone plus complexe appelée : *empreinte digitale de la molécule* car elle permet d'identifier une molécule.

La spectroscopie de **RMN (résonance magnétique nucléaire)** est basée sur les propriétés magnétiques de certains noyaux atomiques.

L'absorption d'une radiation électromagnétique par un noyau d'atome d'hydrogène ^1H en présence d'un champ magnétique peut provoquer une transition, le noyau passant alors du niveau d'énergie le plus faible vers le niveau d'énergie le plus élevé : il y a **résonance**.

La résonance se traduit par l'apparition d'un **pic** sur le spectre.

Des protons de même environnement résonneront pour la même fréquence : on dit qu'ils sont **équivalents**.

La grandeur exprimée en abscisse du spectre est le **déplacement chimique δ** exprimée en ppm (parties par million).

Le pic du TMS constitue l'origine du spectre : son déplacement chimique est donc nul. Les valeurs usuelles de δ vont de 0 à 15 ppm.

Les différents signaux du spectre ne sont pas identiques : ils nous renseignent sur le nombre de protons voisins du proton étudié. Un signal peut être constitué d'un ou plusieurs pics. Ce phénomène est lié à la présence des **protons voisins (c'est-à-dire de protons éloignés de 3 liaisons)** (et est appelé **couplage spin-spin**). C'est la **règle des (n+1) uplets** : un proton ou un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins donnera un signal constitué de $(n+1)$ pics, appelé multiplet (singulet : 1 pic ; doublet : 2 pics ; triplet : 3 pics ; quadruplet : 4 pics ; quintuplet : 5 pics...).

L'existence d'une courbe superposée aux signaux appelée **courbe d'intégration** donne le nombre de protons de chaque type.

Ainsi la **multiplicité** des signaux, leur intégration ainsi que leur déplacement chimique permettent, la plupart du temps, d'identifier les différents atomes d'hydrogène de la molécule étudiée.

B

Exercices de synthèse

Exercice 1

Soit le diméthylpropane de formule :

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

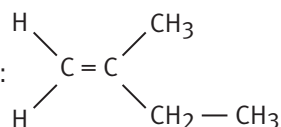
❶ Combien de signaux le spectre RMN du composé ci-dessus présente-t-il ?

❷ Quelle est sa (leur) multiplicité ?

Justifier les réponses.

Exercice 2

Soit le 2-méthylbut-1-ène de formule :



❶ Combien de signaux le spectre RMN du composé ci-dessus présente-t-il ?

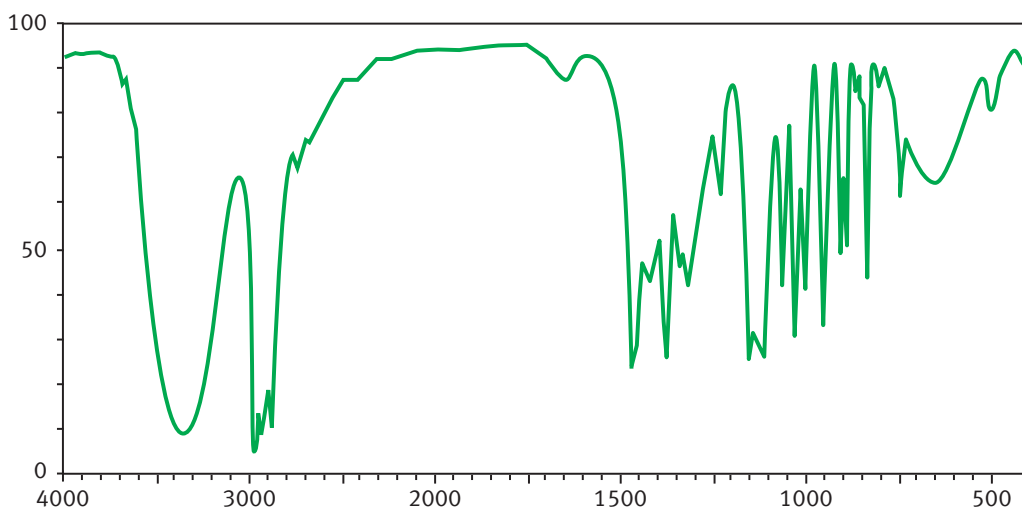
❷ Quelle est sa (leur) multiplicité ?

Justifier les réponses.

Exercice 3

On considère la molécule de pentan-2-ol de formule : $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$.

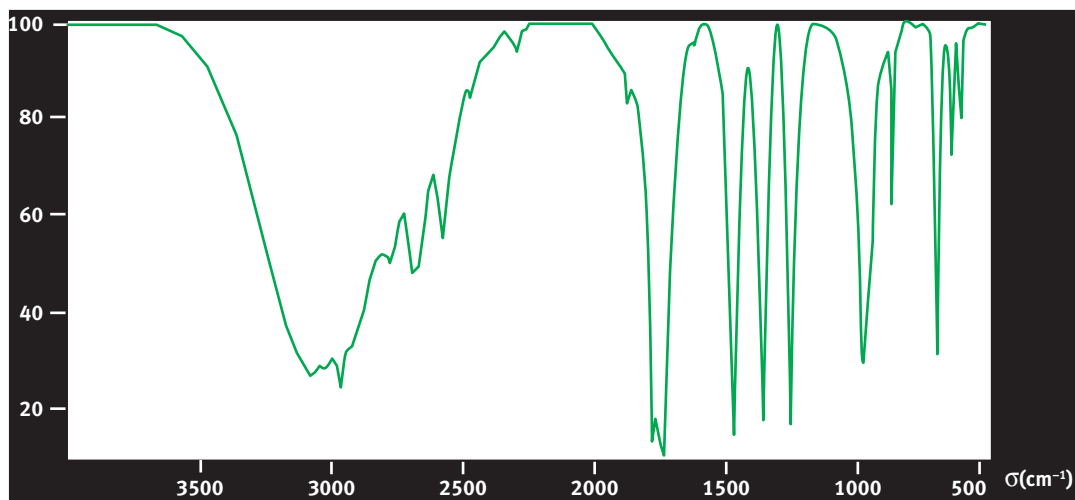
Son spectre IR est le suivant :



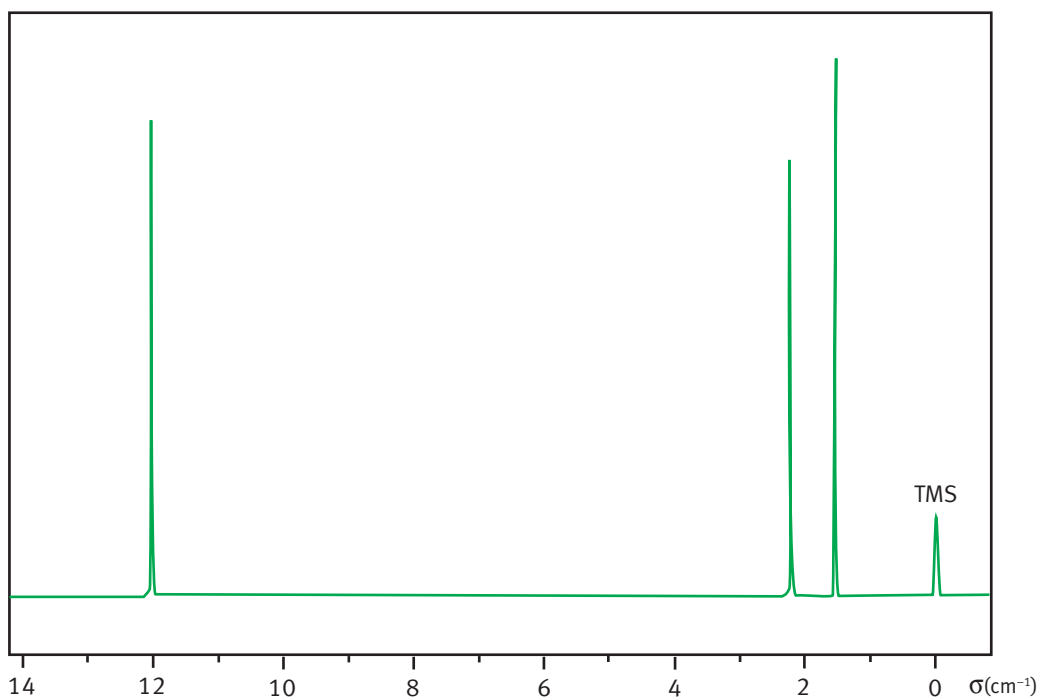
Justifier le spectre obtenu.

Exercice 4 L'acide adipique a pour formule brute : $C_6H_{10}O_4$.

- ① Identifier, grâce au tableau fourni dans le cours, les bandes IR vers 1700 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} qui caractérisent le groupement fonctionnel présent.



- ② Trouver la structure de la molécule en exploitant le spectre RMN ci-dessous.



Notes : signal à 12 ppm : singulet

• signal à 2,2 ppm : triplet

• signal à 1,7 ppm : multiplet complexe.

Exercice 5

Le jasmin est un petit buisson à fleurs blanches originaire des Indes et d'Égypte. Il est cultivé en France, en Espagne, en Algérie, au Maroc, en Inde et en Égypte. Il existe deux sortes de jasmin utilisées dans la fabrication d'huile essentielle : le jasmin cultivé dans la région de Grasse et le jasmin cultivé en Égypte et en Inde. L'huile essentielle de jasmin est une huile très chère dans la mesure où il faut un très grand nombre de fleurs pour obtenir une petite quantité d'huile essentielle. Elle contient plus de 200 constituants mais un des constituants principaux, que l'on appellera X, est utilisé dans la parfumerie, dans l'agroalimentaire comme arôme et dans l'industrie chimique. Pour le synthétiser à partir de molécules plus simples, il est nécessaire de connaître le plus précisément possible sa structure chimique. Dans un premier temps, il convient de l'extraire puis de le purifier par des méthodes telles que l'extraction par solvant, la distillation, la chromatographie... Ensuite, le composé chimique pur est envoyé dans un laboratoire d'analyse chimique qui va d'abord déterminer sa composition massique en éléments simples, principalement en C, H, N, O, S, Cl, Br, I pour un composé organique, puis sa masse molaire et enfin sa structure moléculaire par des méthodes spectroscopiques.

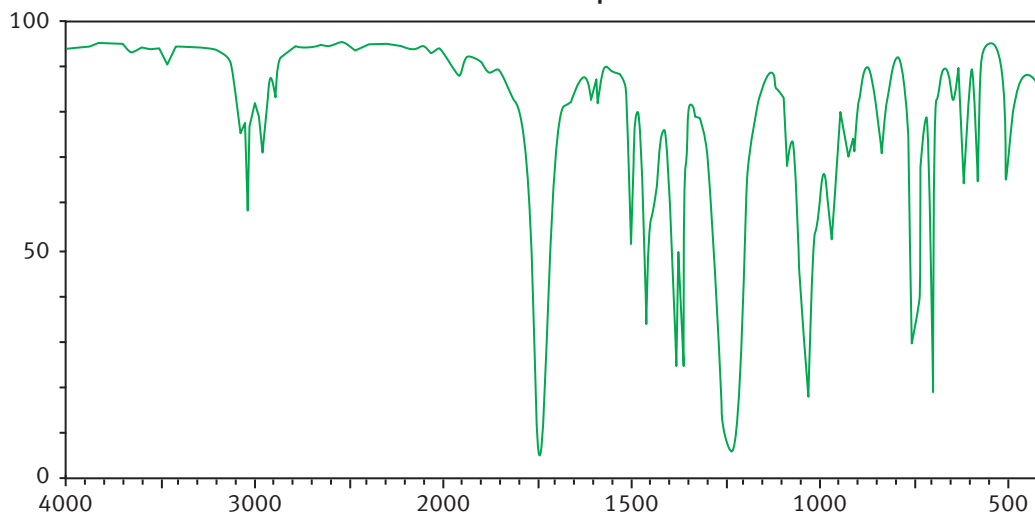
Votre mission est de trouver la formule semi-développée du composé X à partir des résultats du laboratoire d'analyse :

Analyse élémentaire en % massique (avec l'imprécision de mesure)

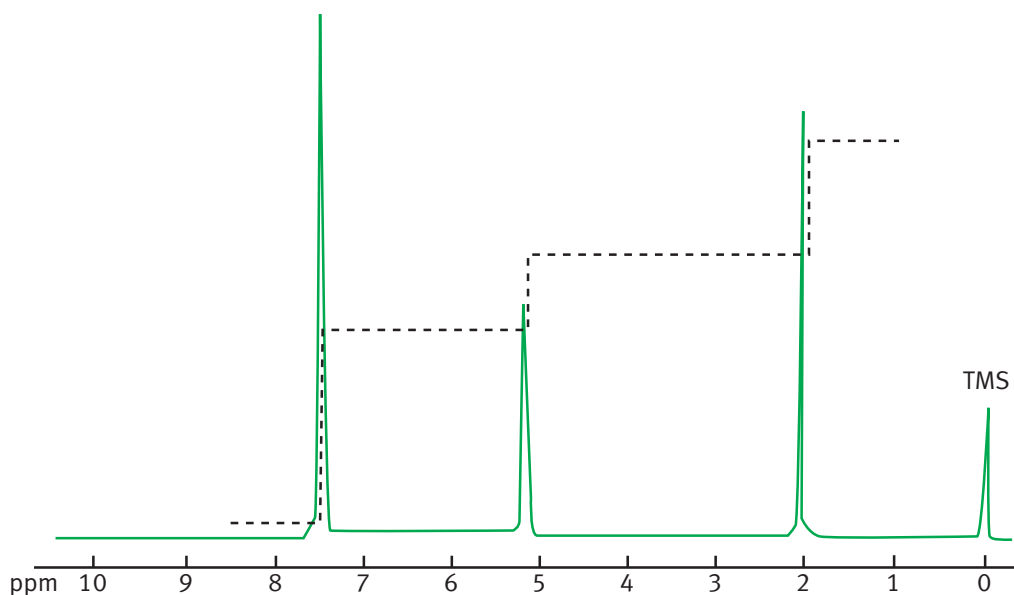
Élément	% C	% H	% O	Autres éléments
% massique	73,3 +/- 0,4	6,3 +/- 0,4	20,5 +/- 1	traces

Masse molaire de X : $150 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Spectre IR



Spectre RMN



Gérard Gomez, *Abécédaire de chimie organique*.

<http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/ORGANIQUE.htm>

- 1 Montrer que les résultats obtenus en analyse élémentaire sont compatibles avec une formule brute de X égale à $C_9H_{10}O_2$. Les incertitudes de mesure en analyse élémentaire autorisent-elles une autre formule brute ?
- 2 À l'aide du spectre IR, trouver le groupe fonctionnel présent dans X.
- 3 À l'aide du spectre RMN, trouver la formule semi-développée de X. ■