


Matériel:

- logiciel Specamp

## I) spectroscopie infrarouge (IR)

### 1) principe de la spectroscopie IR

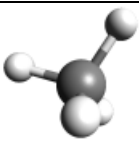
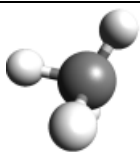
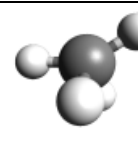
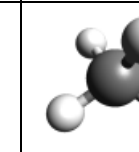
Ouvrir le logiciel specamp. Cliquer sur l'icône

Spectroscopie IR:  qui explique le principe de la spectroscopie IR.

**Q1** Quelles sont les 2 modes de vibration d'une molécule ?

**Q2** Combien de mode de vibration possède la molécule de dioxygène ?

**Q3** Représenter par des flèches le déplacement des atomes de la molécule lors des vibrations suivantes :

Vibration symétrique	Vibration de rotation	Vibration de cisaillement	Vibration de torsion
			

**Q4** Compléter le texte suivant :


Principe de la spectroscopie IR : La spectroscopie IR utilise des \_\_\_\_\_ dont la longueur d'onde est comprise entre **2500 nm et 25000**

**nm** \_\_\_\_\_ de la **molécule**. Lorsque l'énergie des OEM correspond à une énergie de \_\_\_\_\_ de la molécule, elles sont en partie \_\_\_\_\_. Pour cette raison la spectroscopie IR permet de repérer la présence de certaines \_\_\_\_\_ (C-O, C-C, C-H et..) et d'en déduire les \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ **présents dans la** molécule (groupe carboxyle \_\_\_\_\_, hydroxyle \_\_\_\_\_ etc..).

### 2) observation du spectre infrarouge de l'acide éthanoïque

**Q1** Ecrire la formule développée de l'acide éthanoïque. Faire le recensement de toutes les différentes liaisons covalentes existant dans cette molécule. Quelle est le nom du groupe caractéristique de cette molécule ainsi que le nom de sa famille chimique?

**Q2** Cliquer sur l'icône IR scan de spectre . Cliquer sur l'icône charger un spectre IR. Ouvrir le répertoire COOH correspondant aux acides carboxyliques puis cliquer sur le fichier acide acétique (acide éthanoïque). Cliquer sur l'option **longueur d'onde**. Quelles sont les 2 grandeurs, ainsi que leurs unités,

affichées sur les axes horizontaux et verticaux du spectre ?

**Q3** Quelle est la plage de longueur d'onde en **nanomètre** et de nombre d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  utilisée pour construire ce spectre ? Quelle est la relation entre le nombre d'onde et la longueur d'onde ? Les OEM utilisées font-elles partie des IR ?

**Q4** Compléter le texte suivant : le spectre IR d'une espèce chimique représente la \_\_\_\_\_ en ordonnée en fonction du \_\_\_\_\_ en abscisse. Généralement le nombre d'onde \_\_\_\_\_ est exprimé en \_\_\_\_\_. Une transmittance de 100 % indique que l'IR n'est \_\_\_\_\_. Lorsqu'un IR ou une bande d'IR est absorbé alors on observe un \_\_\_\_\_ ou une \_\_\_\_\_ (transmittance \_\_\_\_\_) donc absorbance \_\_\_\_\_ orienté vers le bas. Lorsqu'un IR est absorbé c'est que son énergie correspond à l'énergie de vibration d'une \_\_\_\_\_. A chaque \_\_\_\_\_ ou \_\_\_\_\_ correspond une liaison chimique.

### 3) analyse du spectre infrarouge de l'acide éthanoïque


A l'aide du tableau 1 donné en annexe, écrire sur les bandes d'absorption du spectre IR de l'acide éthanoïque, la liaison correspondante (excepté la liaison C-C qui n'est pas répertoriée dans le tableau).



## II) spectroscopie RMN du proton (résonance magnétique nucléaire du proton)

### 1) principe de la spectroscopie RMN

Ouvrir le logiciel Specamp. Cliquer sur spectroscopie RMN dans la barre de menu puis charger un spectre RMN du proton. Cliquer sur l'icône charger un spectre

RMN . Ouvrir le répertoire alcool puis choisir le fichier HNMR\_1-propanol.jdx qui correspond au propan-1-ol. Pour agrandir une partie du spectre cliquer avec le bouton gauche de la souris puis

déplacer le curseur. Pour annuler le zoom cliquer sur le bouton droit de la souris.

Signal 4				
----------	--	--	--	--

**Principe de la RMN : la résonance magnétique nucléaire (RMN)** est une technique qui permet d'identifier les **atomes d'hydrogène** d'une molécule ainsi que la **nature** et le **nombre d'atomes** de leur environnement proche. L'appareil émet une **OEM** qui **interagit** avec le noyau des atomes d'hydrogène donc avec le **proton** d'où le nom de **RMN du proton**. On place un échantillon de matière dans un champ magnétique  $B_0$ . On envoie une OEM qui fait **entrer en résonance le proton** qui vibre à une fréquence  $f$ . En retournant à son état initial le proton émet une OEM de fréquence  $f$  qui est enregistrée puis traitée afin d'obtenir le spectre RMN. La RMN permet ainsi de distinguer dans la molécule d'éthanol  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$  les protons du groupe  $\text{CH}_3$  ceux du groupe  $\text{CH}_2$  et celui du groupe  $\text{OH}$ .

Un spectre RMN est constitué d'un ensemble de **signaux, constitués d'un ou plusieurs pics fins**. Chaque signal correspond à un atome ou groupe d'atomes d'hydrogène. L'environnement de l'atome ou du groupe d'atome influe sur:

- la **position du signal**, repérée en abscisse par une valeur appelée le déplacement chimique  $\delta$ .

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

- sa **multiplicité** (nombre de pics le composant)

Une **courbe d'intégration** se superpose au spectre. Elle est constituée de paliers successifs. La hauteur des paliers ou hauteur des sauts est inscrite à côté des paliers.

**Q1** Ecrire la formule semi-développée du **propan-1-ol**.

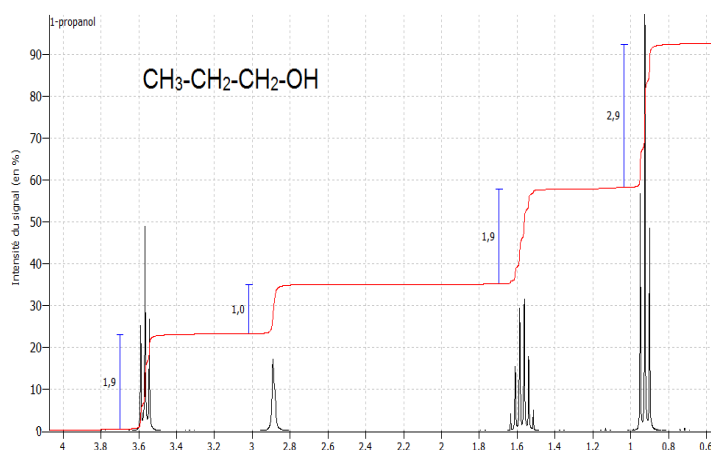
**Q2** Quelles sont les unités et les grandeurs physiques inscrites sur les axes du spectre RMN de la molécule ?

**Q3** Compléter le tableau suivant correspondant aux déplacements chimiques croissants.

	Nombre de pics	Déplacement chimique des pics $\delta$ (ppm)		Hauteur des sauts ou paliers
Signal 1	3			
Signal 2				
Signal 3				

## 2) attribution des protons ou groupe de protons aux différents signaux

A l'aide du tableau 2 en annexe attribuer à chaque signal le groupe de proton correspondant dans la molécule. Vous indiquerez sur le graphique la valeur du déplacement chimique correspondant au proton ou groupe de proton quand cela est possible (si la valeur n'apparaît pas dans le tableau essayer de déduire de vos autres réponses la valeur du déplacement chimique).



## 3) les protons équivalents / multiplicité du signal

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

a) les protons sont portés par un même atome de carbone.

b) si la molécule présente une **symétrie**, les protons qui se correspondent sont **équivalents**.

Dans une molécule les protons liés à un atome de carbone **interagissent** avec les protons portés par les atomes de carbone voisins : il y a **couplage** entre les atomes (les protons équivalents ne se couplent pas). Un proton ou un groupe de protons équivalents ayant **n protons équivalents voisins** (porté par des carbone voisins) donne un signal constitué de **(n+1) pics** appelé **multiplet**. Les protons non liés à des atomes de carbone ne donnent qu'un seul pic (**1 singulet**). Ils ne peuvent se coupler à d'autres atomes d'hydrogène. Il s'agit des protons des groupes hydroxyle **-OH**, carboxyle **-CO<sub>2</sub>H**, amine **-NH<sub>2</sub>** ou **NH**.

Expliquer pourquoi le spectre de la molécule comporte 4 signaux. Expliquer la multiplicité de chaque signal.

## 4) signification des hauteurs h des paliers

On superpose parfois sur les spectres une **courbe d'intégration**. Elle est constituée de **paliers successifs**. La hauteur séparant deux paliers

successifs est **proportionnelle** aux nombre de **protons** qui **résonnent**.

A l'aide de vos résultats précédent expliquer la hauteur des paliers associée à chaque signal.

### III) exercices

#### 1) spectre IR

Cliquer sur l'option **spectre IR** puis **organigramme de détermination**, effectuer les exercices proposés.

Attention certain comporte des erreurs !

Pour consulter les nombres d'onde correspondants aux liaisons cliquer sur **spectre IR** du menu puis **étude par fonction**.

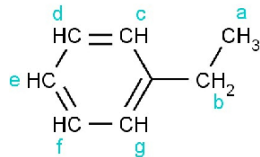
Pour résoudre d'autres exercices, cliquer sur **spectre IR** puis attribution **spectre formule**.

#### 2) spectre RMN

- Cliquer sur **spectre RMN** puis **attribution spectre formule**. **A vous de jouer ! Attention aux cycles benzénique (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-) hors programme** comme :

- Cliquer sur **spectre RMN** puis **attribution protons signaux**. Après chaque

molécule appuyer sur **quitter module** puis à nouveau cliquer sur **spectre RMN** puis **attribution protons signaux**. Ne pas effectuer d'exercice ou la molécule contient des cycles benzéniques



## Annexe

## Spectroscopie infrarouge Tableau 1.

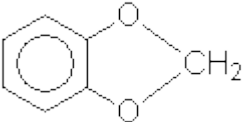


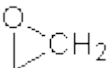

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Classes fonctionnelles	Nombre d'onde (cm-1)	Intensité	Attribution	Classes fonctionnelles	Nombre d'onde (cm-1)	Intensité	Attribution
Alcanes (vibrations d'élongation)	2850-3000	forte	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> & CH ; 2 ou 3 bandes	Aldéhydes & cétones (vibrations d'élongation)	2690-2840 (2 bandes)	moyenne	C-H (aldéhyde C-H)
Alcanes (vibrations de déformation)	1350-1470	moyenne	CH <sub>2</sub> & CH <sub>3</sub> déformation	Aldéhydes & cétones (vibrations d'élongation)	1720-1740	forte	C=O (aldéhyde saturé)
Alcanes (vibrations de déformation)	1370-1390	moyenne	CH <sub>3</sub> déformation	Aldéhydes & cétones (vibrations d'élongation)	1710-1720	forte	C=O (cétone saturée)
Alcanes (vibrations de déformation)	720-725	faible	CH <sub>2</sub> balancement	Aldéhydes & cétones (vibrations d'élongation)	1675	forte	α, β-insaturation
Alcanes (vibrations de déformation)	880-995	forte	=C-H & =CH <sub>2</sub>	Aldéhydes & cétones (vibrations de déformation)	1350-1360	forte	α-CH <sub>3</sub> déformation
Alcènes (vibrations d'élongation)	3020-3100	moyenne	=C-H & =CH <sub>2</sub> (bande généralement fine)	Aldéhydes & cétones (vibrations de déformation)	1400-1450	forte	α-CH <sub>2</sub> déformation
Alcènes (vibrations d'élongation)	1630-1680	variable	C=C (la symétrie réduit l'intensité)	Aldéhydes & cétones (vibrations de déformation)	1100	moyenne	C-C-C déformation
Alcènes (vibrations d'élongation)	1900-2000	forte	C=C vibration d'élongation assymétrique	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	2500-3300 (acides) superposition avec les C-H	forte	O-H (bande très large)
Alcènes (vibrations de déformation)	780-850	moyenne	(déformation hors du plan)	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1705-1720 (acides)	forte	C=O (avec liaison H)
Alcènes (vibrations de déformation)	675-730	moyenne	cis-RCH=CHR	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1210-1320 (acides)	moyenne-forte	O-C (quelquefois 2 pics)
Alcools & Phénols (vibrations d'élongation)	3580-3650	variable	O-H (libre), bande généralement fine	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1785-1815 (halogénures d'acides)	forte	C=O
Alcools & Phénols (vibrations d'élongation)	3200-3550	forte	O-H (avec liaison H), bande généralement large	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1750 & 1820 (anhydrides)	forte	C=O (2-bandes)
Alcools & Phénols (vibrations d'élongation)	970-1250	forte	C-O	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1040-1100	forte	O-C
Alcools & Phénols (vibrations de déformation)	1330-1430	moyenne	O-H déformation dans le plan	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1735-1750 (esters)	forte	C=O
Alcools & Phénols (vibrations de déformation)	650-770	variable-faible	O-H déformation hors du plan	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1000-1300	forte	O-C (2-bandes)
Amines (vibrations d'élongation)	3400-3500	faible	N-H (1°-amines), 2 bandes	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations d'élongation)	1630-1695 (amides)	forte	C=O (amide I bande)
Amines (vibrations d'élongation)	3300-3400	faible	N-H (2°-amines)	Acides carboxyliques & dérivés (vibrations de déformation)	1395-1440	moyenne	C-O-H déformation
Amines (vibrations d'élongation)	1000-1250	moyenne	C-N	Amide	1590-1650	moyenne	N-H (1i-amide) II bande
Amines (vibrations de déformation)	1550-1650	moyenne-forte	NH <sub>2</sub> cisaillement (1°-amines)	Amide	1500-1560	moyenne	N-H (2i-amide) II bande
Amines (vibrations de déformation)	660-900	variable	NH <sub>2</sub> & N-H oscillation (déplacement sur les liaisons H)	Esters	700-900	forte	S-ou
				Esters	900-1050	forte	P-OR

## Tableau 2

Déplacements chimiques de protons en RMN

C-OH déplacement chimique d = 2,9 ppm

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