

IDENTIFICATION SPECTRALE DE MOLECULES ORGANIQUES

Le but est de réaliser l'analyse de spectres IR ou RMN pour identifier des espèces chimiques.

1. Identifier des molécules à l'aide de spectre IR

On dispose de sept spectres IR à identifier (annexe 1) correspondant à six molécules différentes notées A, B, C, D, E et F. La molécule A possède deux spectres, l'un correspondant à la molécule A à l'état liquide et l'autre à l'état gazeux.

Les six espèces chimiques sont :

- 3-méthylpentan-2-one
- butan-2-ol
- butanamide
- 2-méthylpentanal
- acide propanoïque
- butanoate de méthyle

1.1. Présenter les résultats de l'identification sous la forme d'un tableau récapitulatif contenant les informations suivantes : nom de la molécule, famille, formule semi développée avec groupe fonctionnel repéré, spectre correspondant.

1.2. Expliquer la démarche qui vous a permis d'associer chaque spectre à la molécule correspondante.

Vous trouverez en annexe 2 des exemples de tables de la littérature desquelles on peut s'inspirer pour en construire d'autres avec uniquement les informations nécessaires aux élèves.

1.3. Préciser l'origine des différences entre les deux spectres de la molécule A.

2. Identifier des molécules à l'aide de spectres RMN

On dispose de quatre spectres RMN à identifier (annexe 3) et correspondant à quatre molécules différentes notées A, B, C et D. Voici le nom des quatre espèces chimiques :

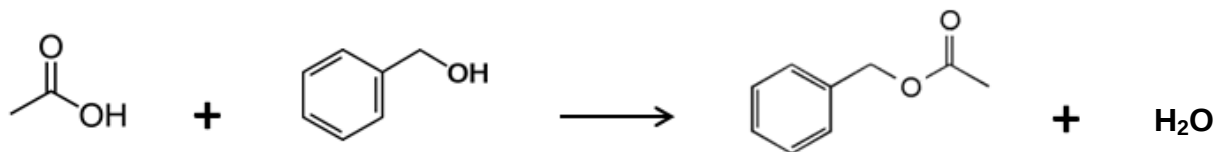
- butan-2-one
- éthanol
- propanal
- acide propanoïque

2.1. Présenter les résultats de l'identification sous la forme d'un tableau récapitulatif contenant les informations suivantes : nom de la molécule, famille, formule semi développée avec groupe fonctionnel repéré, spectre correspondant.

2.2. Expliquer la démarche qui vous a permis d'associer chaque spectre à la molécule correspondante.

3. Analyse spectrale de l'arôme de jasmin

L'intérêt des analyses IR et RMN est l'identification et l'analyse de molécules. On peut aussi les utiliser pour suivre l'évolution d'une transformation chimique. Ici, l'étude porte sur la synthèse de l'éthanoate de benzyle (arôme de jasmin). L'autre produit formé étant de l'eau.



3.1. Identifier les groupes caractéristiques et les fonctions :

3.1.1. des deux réactifs : acide éthanoïque (ou acétique) et phénylméthanol(ou alcool benzylique) ?

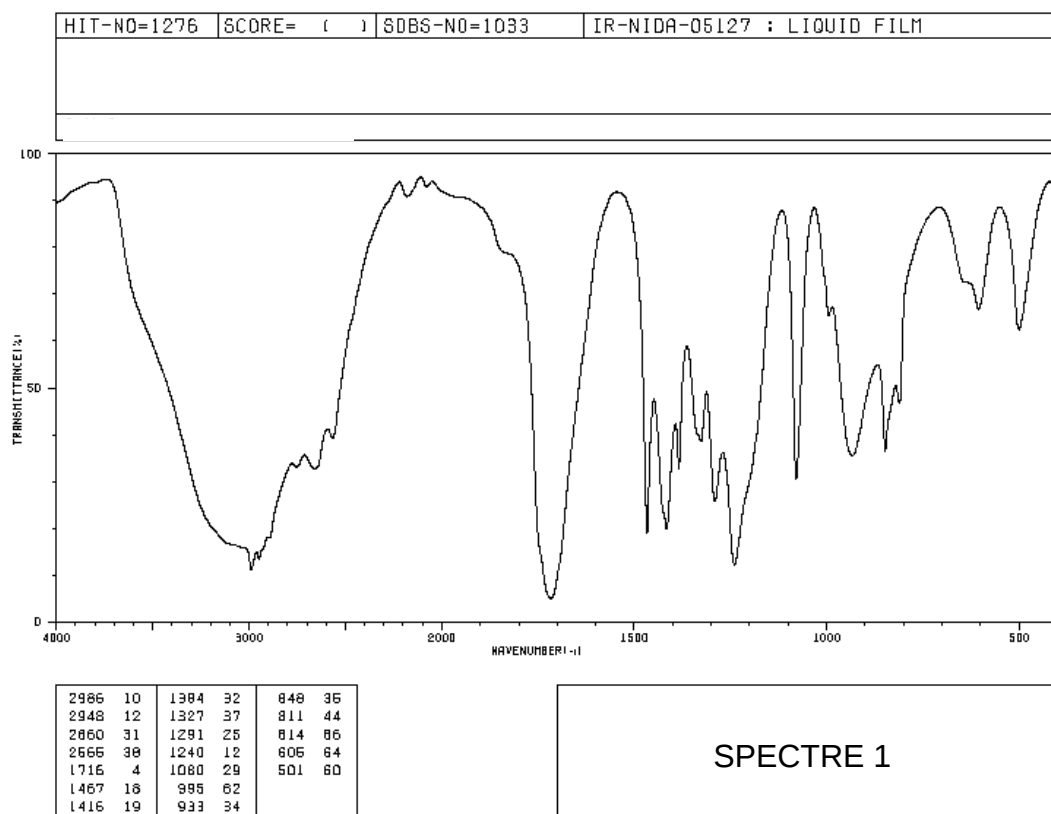
3.1.2. de l'arôme de jasmin ?

3.2. Prévoir les bandes d'absorption principales présentes sur les spectres IR des trois molécules.

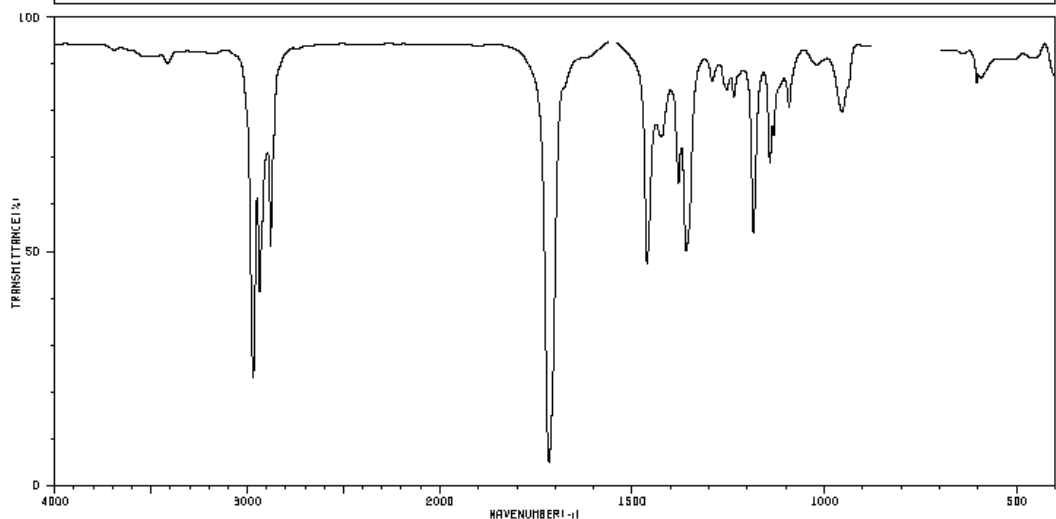
3.3. Quelle(s) bande(s) apparaisse(nt) et disparaisse(nt) lors de la synthèse étudiée ? Pourquoi ?

3.4. Compte-tenu de la structure semi-développée de l'ester formé, prévoir le nombre de pics (et leur multiplicité) présents sur le spectre RMN de cette molécule.

Annexe 1 : spectres IR à identifier



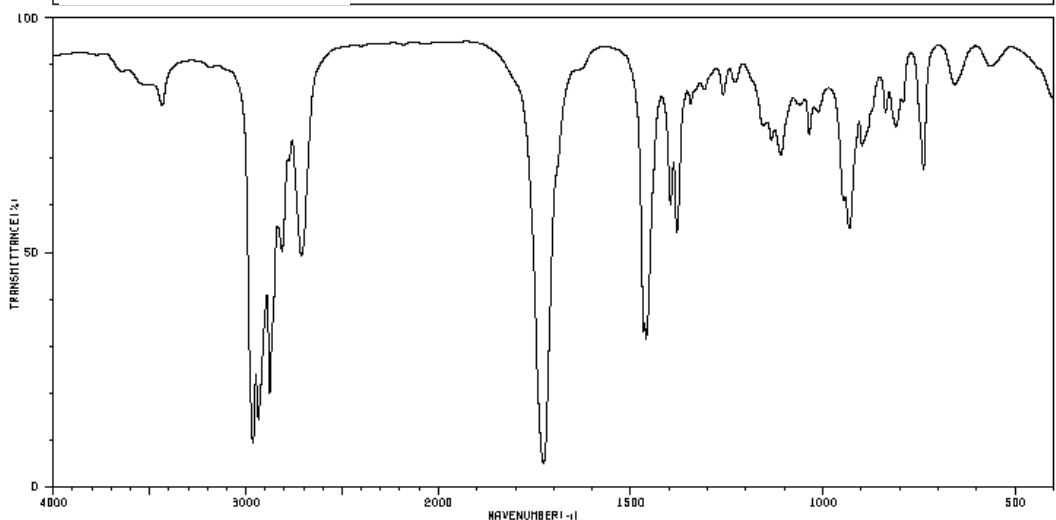
HIT-NO=72	SCORE= ()	SDBS-NO=3795	IR-NIDA-07499 : CCL4 SOLUTION



2969	21	1644	96	1254	81	964	77
2936	39	1539	95	1236	79	604	81
2876	49	1461	44	1185	52	593	64
1716	4	1424	72	1142	66		
1559	95	1380	62	1132	72		
1554	95	1361	47	1092	77		
1649	95	1292	84	1019	86		

SPECTRE 2

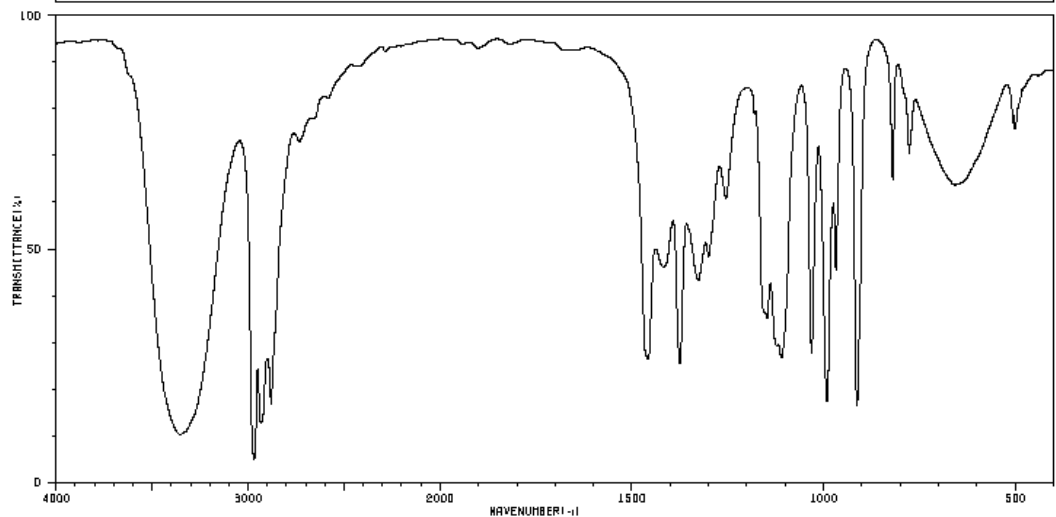
HIT-NO=4042	SCORE= ()	SDBS-NO=10224	IR-NIDA-02541 : LIQUID FILM



3436	79	1467	31	1229	84	931	69	666	86
2963	8	1460	30	1134	70	899	70		
2935	13	1397	58	1109	88	893	70		
2876	19	1380	62	1061	79	838	77		
2811	47	1344	79	1036	72	810	74		
2711	47	1309	61	1023	77	738	64		
1727	4	1260	81	947	68	667	81		

SPECTRE 3

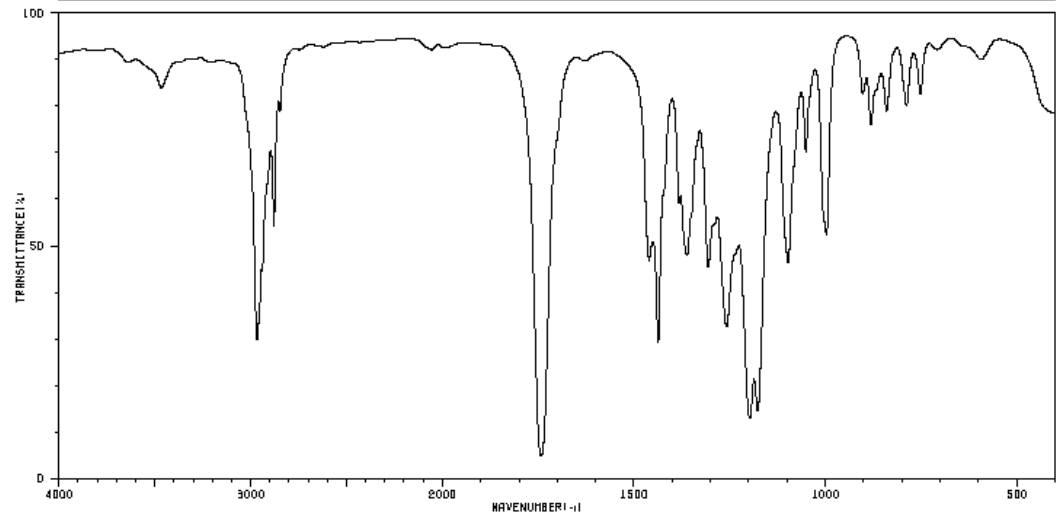
HIT-N0=1035	SCORE= ()	SDBS-N0=507	IR-NIDA-04700 : LIQUID FILM



3353	10	1375	24	1110	25	655	60
2968	4	1327	42	1031	26	651	60
2932	12	1300	46	991	16	501	72
2880	16	1266	68	968	43		
2734	70	1154	35	913	15		
1457	25	1148	54	820	82		
1416	44	1122	28	777	68		

SPECTRE 4

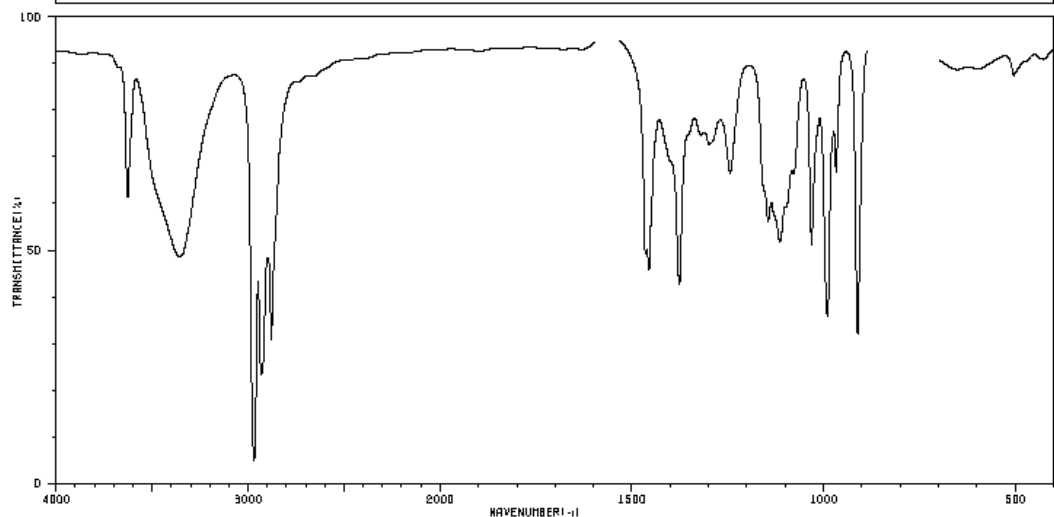
HIT-N0=1977	SCORE= ()	SDBS-N0=2641	IR-NIDA-00387 : LIQUID FILM



3465	81	1450	49	1177	13	840	77
2967	28	1437	28	1097	44	788	77
2940	43	1382	57	1051	88	752	78
2879	62	1362	46	997	50	694	86
2846	77	1306	43	902	79		
1742	4	1258	31	861	72		
1460	44	1198	12	859	79		

SPECTRE 5

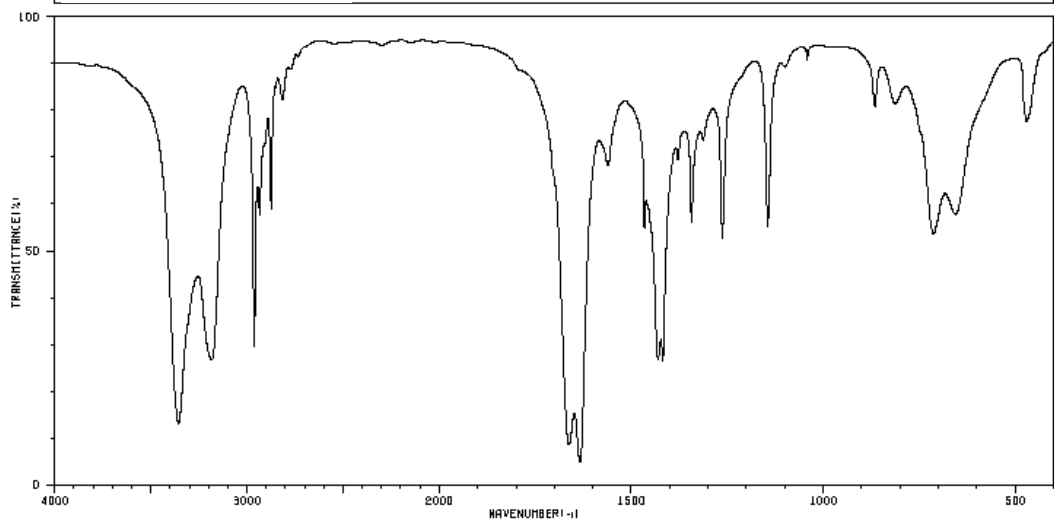
HIT-NO=959	SCORE= ()	SDBS-NO=507	IR-NIDA-06521 : CCL4 SOLUTION



3627	68	1378	41	867	64
3355	47	1300	70	911	31
2969	4	1244	64	505	84
2930	22	1146	69	500	84
2879	30	1114	50		
1466	47	1032	49		
1456	44	990	36		

SPECTRE 6

HIT-NO=2785	SCORE= ()	SDBS-NO=3782	IR-NIDA-03114 : KBR DISC



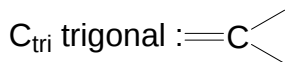
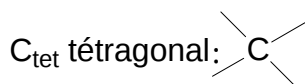
3366	12	1634	4	1313	70	666	66
3184	25	1561	66	1263	50	470	74
2962	26	1468	52	1145	53		
2934	66	1430	26	866	77		
2873	57	1418	25	813	79		
2816	79	1379	66	803	79		
1662	8	1344	63	713	62		

SPECTRE 7

SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

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

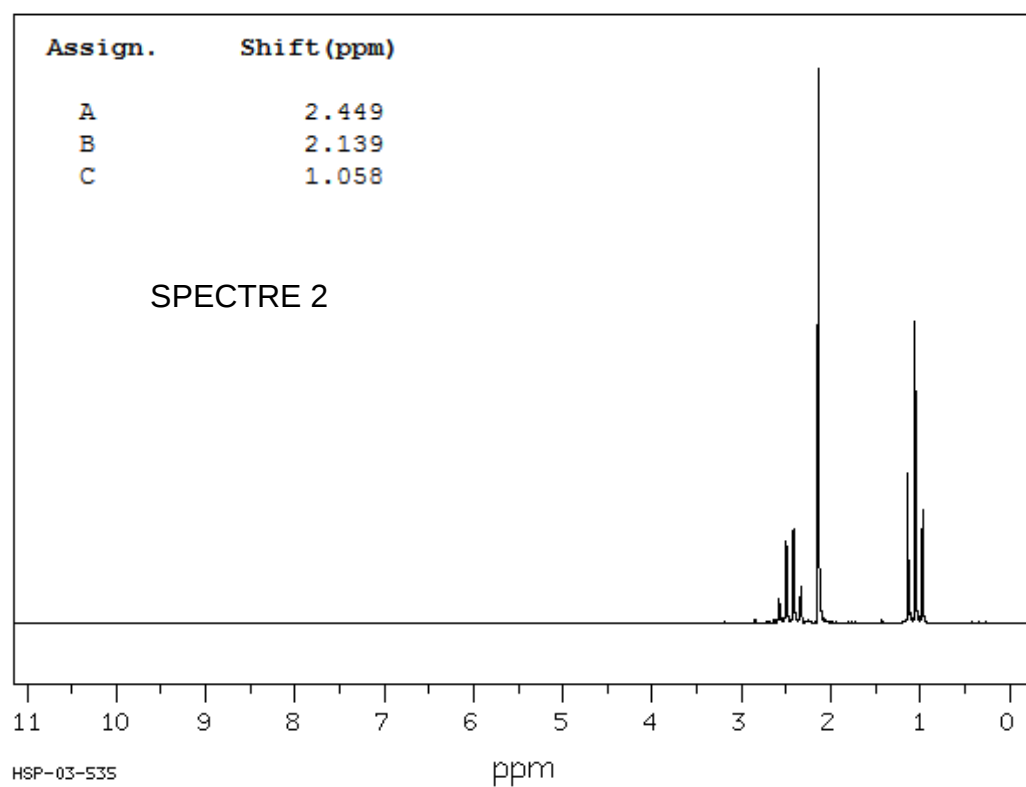
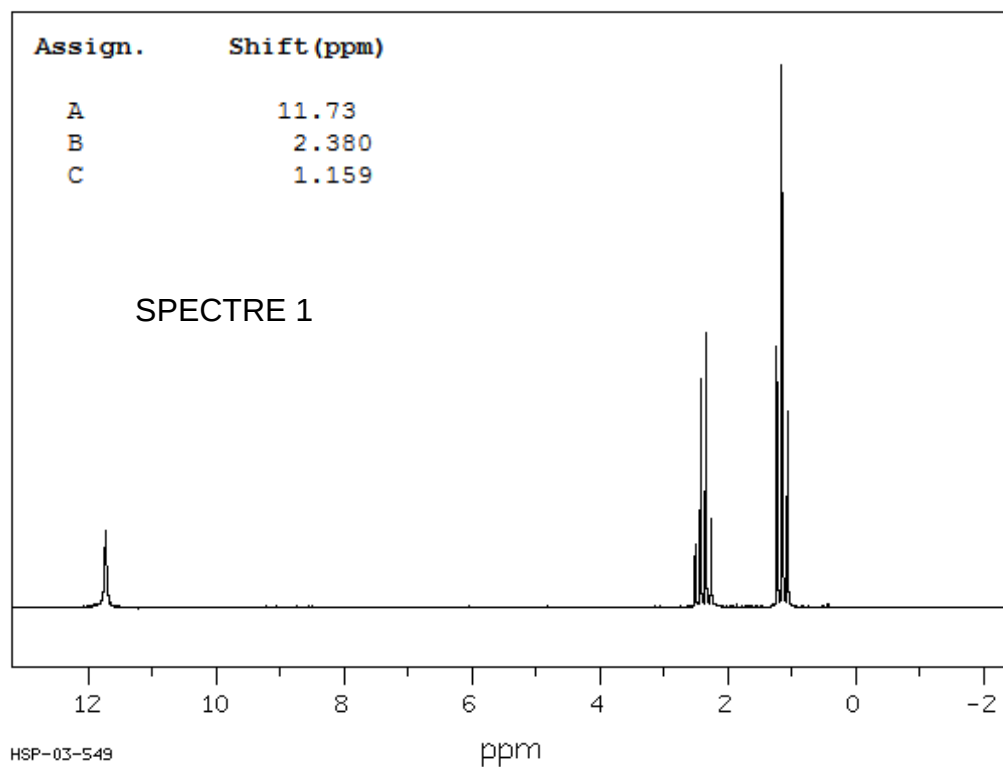
Liaison	Espèce	Nature des vibrations	Nombre d'onde cm^{-1}	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H	Alcool libre	Valence	3590-3650	F (fine)
O-H	Alcool lié	Valence	3200-3600	F (large)
N-H	Amine primaire	Valence	3300-3500	m (2 bandes)
N-H	Amine secondaire	Valence		m (1 bande)
N-H	Amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Alcyne	Valence	≈ 3300	m ou f
C _{tri} -H	Alcène	Valence	3030-3100	m
C _{tri} -H	Aromatique	Valence	3000-3100	m
C _{tet} -H	Alcane	Valence	2850-3000	F
C _{tri} -H	Aldéhyde	Valence	2700-2900	m (2 bandes)
OH	Acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Alcyne	Valence	2100-2260	f
C _{tri} =O	Aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730 abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison	F
C _{tri} =O	Acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C _{tri} =O	Ester	Valence	1735-1750	F
C _{tri} =O	Amide	Valence	1630-1700	F
C _{tri} =C _{tri}	Alcène	Valence	1620-1690	m
C _{tri} =C _{tri}	Aromatique	Valence	1450-1600	Variable (3 ou 4 bandes)
N-H amine	Amine	Déformation	1560-1640	F ou m
-NO ₂	Groupe nitro	Valence	1540-1570 et 1340-1390	F (2 bandes)
C _{tet} -H	Alcane	Déformation	1430-1480	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Alcane	Déformation	1370-1390	F (2 bandes)
C _{tet} -O	Alcool	Valence	1010-1200	F
C _{tet} -N	Amine	Valence	1020-1250	m
C _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Alcène	Déformation	960-970	F
		Déformation	670-730	m
C _{tri} -H	Aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 680-720	F (2 bandes)
C _{tri} -H	Aromatique 1,2-disubstitué	Déformation	735-770	F
	Aromatique 1,3-disubstitué	Déformation	750-800 et 680-720	F et m (2 bandes)
	Aromatique 1,4-disubstitué	Déformation	800-860	F
C-Cl	Chlorure d'alkyle ou d'aryle	Valence	600-800	F
C-Br	Bromure d'alkyle ou d'aryle	Valence	500-750	F
C-I	Iodure d'alkyle ou d'aryle	Valence	≈ 500	F

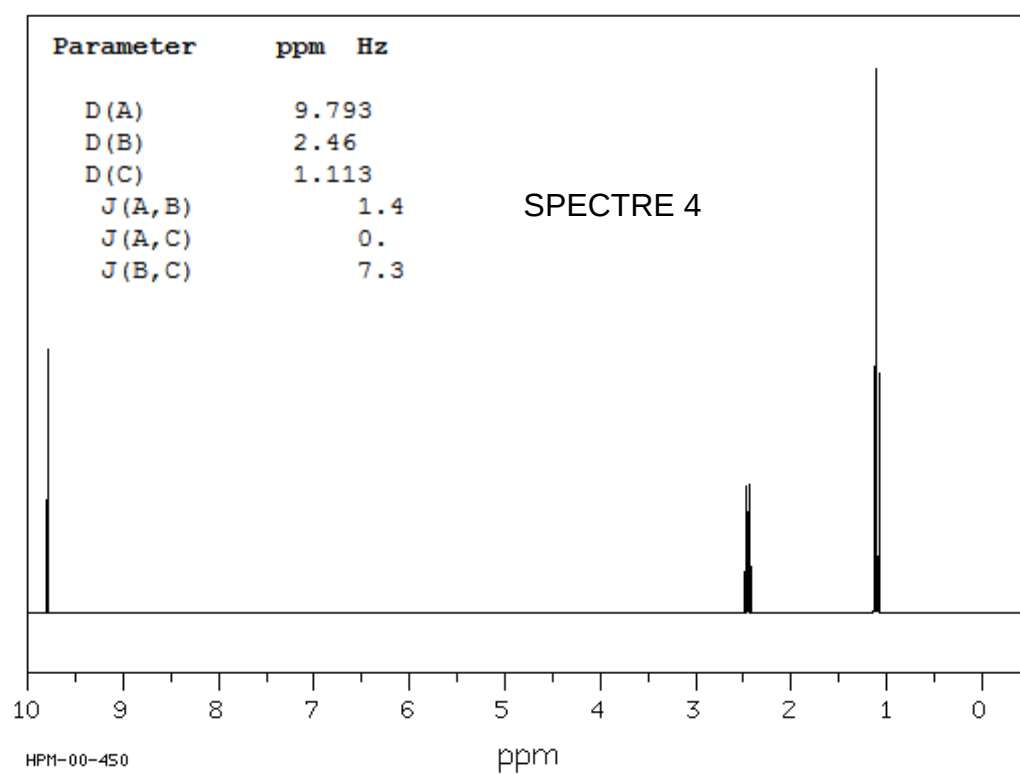
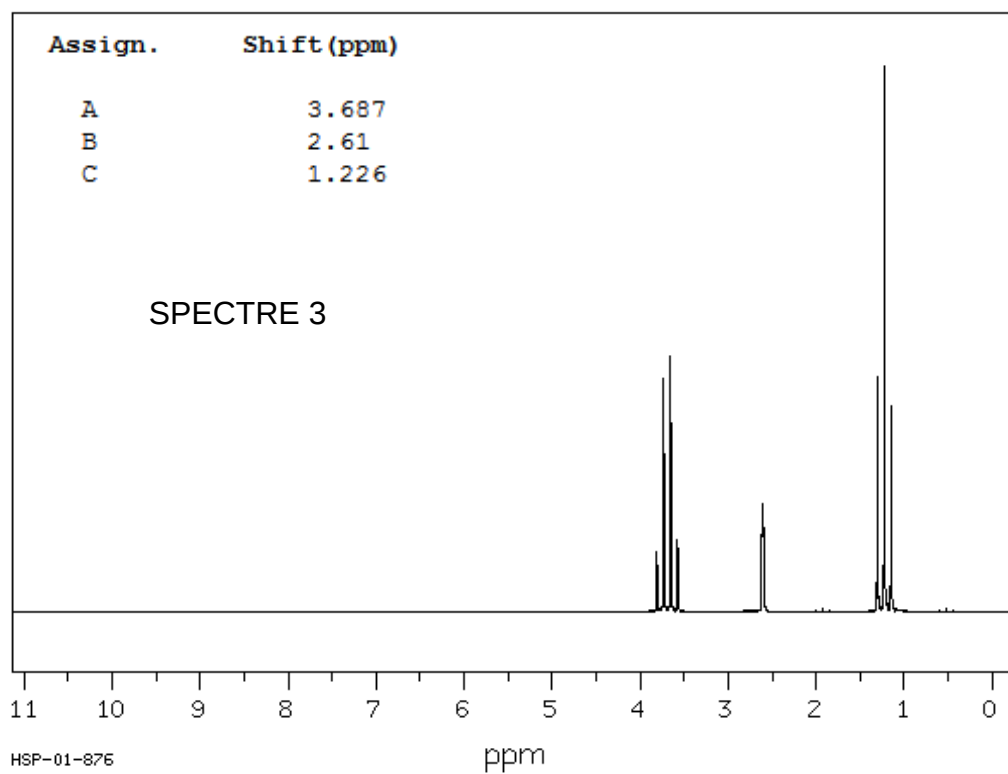


Base de données IR par fréquence :

http://www.unice.fr/cdiac/animations/spectroscopie/infra_rouge/infra_rouge.htm

Annexe 3 : spectres RMN à identifier



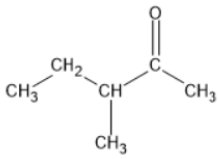
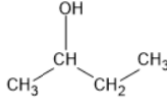
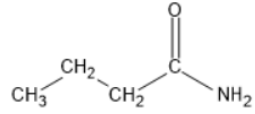
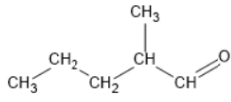
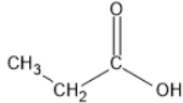
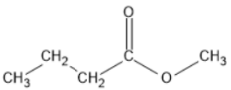


Annexe 4 : exemple de table de la littérature

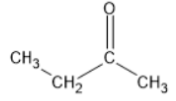
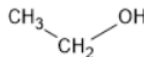
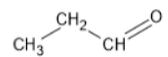
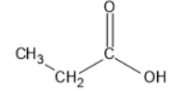
Protons CH ₃	δ	Protons CH ₂	δ	Protons CH
Lié à un C AX₃ :		Lié à un C AX₃ :		Lié à un C AX₃ :
CH ₃ -C	0,9	CH ₂ -C	1,3	CH-C
CH ₃ -C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,15	CH ₂ -C-NH ₂ (ou NR ₂)	1,3	CH-C-OH(ou OR)
CH ₃ -C-Ar	1,25	CH ₂ -C-Ar	1,6	CH-C-Cl
CH ₃ -C-OH(ou OR)	1,15-1,3	CH ₂ -C-OH(ou OR)	1,8	
En α d'une insaturation:		En α d'une insaturation:		En α d'une insaturation:
CH ₃ -C=C	1,6	CH ₂ -C=C	2,1-2,3	CH-C=C
CH ₃ -CO-OR	2,0	CH ₂ -C≡C	2,6	CH-C≡N
CH ₃ -CO-OH	2,1	CH ₂ -CO-OR	2,2	CH-CO-OH
CH ₃ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2-2,1	CH ₂ -CO-OH	2,35	CH-CO-R
CH ₃ -C=C-C=O		CH ₂ -CO-NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,2	CH-Ar
CH ₃ -CO-R	2,0	CH ₂ -C=C-C=O		CH-CO-Ar
CH ₃ -Ar	2,1-2,2	CH ₂ -CO-R	2,4	
CH ₃ -CO-Ar	2,3-2,4	CH ₂ -Ar	2,4	
	2,6	CH ₂ -CO-Ar	2,7	
			2,9	
Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome		Lié à un hétéroatome
CH ₃ -NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,3	CH ₂ -NH ₂ (ou NR ₂)	2,5	CH-NH ₂ (ou NR ₂)
CH ₃ -NH-COR	2,8-2,9	CH ₂ -NH-COR	3,3	CH-NH-COR
CH ₃ -OR	3,3	CH ₂ -OR	3,4	CH-OR
CH ₃ -OH	3,4	CH ₂ -OH	3,6	CH-OH
CH ₃ -OCOR	3,7	CH ₂ -OCOR	4,2	CH-OCOR
CH ₃ -OAr	3,8	CH ₂ -OAr	4,0	CH-OAr
CH ₃ -NO ₂	4,3	CH ₂ -NO ₂	4,4	CH-NO ₂
Protons liés à un C insaturé:	δ	Protons portés par un hétéroatome. Leur position dépend considérablement du solvant et de la concentration.		
-C≡CH	1,8-3,1	OH	NH	
-C=CH-	4,5-6,0	Alcool (ROH) : 0,7-5,5	Amine aliphatique (RNH ₂ , RNH-) :	
		Phénol (ArOH) : 4,5-7,1	Amine aromatique (ArNH ₂ , ArNH-) :	
		Amides (R-CO-NH ₂ , R'-CO-NH ₂) : 6,0-8,5		

Correction :

Ex 1 :

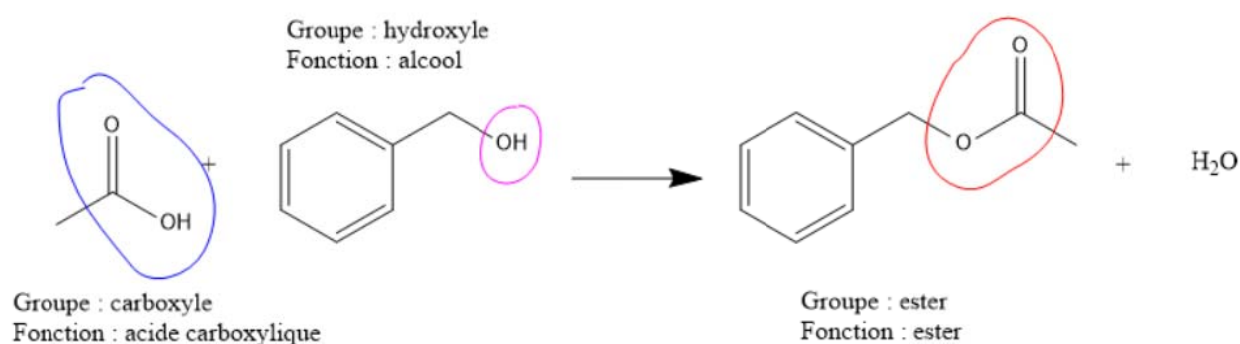
Nom	Famille	Formule SD	Groupe	Spectre
3-méthylpentan-2-one	Cétone		Carbonyle	2 (C=O à 1700cm ⁻¹)
butan-2-ol	Alcool		Hydroxyle	4 liquide (fortes liaisons H OH 3200-3500 cm ⁻¹) 6 gaz (faibles liaisons H OH fin vers 3700 cm ⁻¹ et large 3200-3500 cm ⁻¹)
butanamide	Amide		Amide	7 (bande double NH 3200-3500 cm ⁻¹ , C=O double vers 1650 cm ⁻¹)
2-méthylpentanal	Aldéhyde		Carbonyle	3 (C=O forte 1730 cm ⁻¹ Remarquer CH aldéhyde vers 2700 cm ⁻¹)
acide propanoïque	Acide carboxylique		Carboxyle	1 (OH déformé 2800-3700 cm ⁻¹ et C=O large 1700 cm ⁻¹)
butanoate de méthyle	Ester		Ester	5 (C=O vers 1740 cm ⁻¹ Remarquer C-O forte car double vers 1190 cm ⁻¹)

Ex 2 :

Nom	Famille	Formule SD	Groupe	Spectre
butan-2-one	Cétone		Carbonyle	2 (singulet 3H du CH ₃ -C=O triplet CH ₃ et quadruplet CH ₂)
éthanol	Alcool		Hydroxyle	3 (singulet OH à 2,5ppm imprévisible triplet CH ₃ et quadruplet CH ₂)
propanal	Aldéhyde		Carbonyle	4 (triplet 9,7ppm CH=O triplet CH ₃ et quintuplet CH ₂)
acide propanoïque	Acide carboxylique		Carboxyle	1 (singulet 11,7ppm OH acide triplet CH ₃ et quadruplet CH ₂)

Ex3

3.1



3.2 Spectres en dessous

Molécule	Liaison	Bandes d'absorption attendues
Acide éthanoïque	C _{tri} =O (acide carb.)	Forte à 1700-1725 cm ⁻¹
	O-H (acide carb.)	Forte et large à 2500-3200 cm ⁻¹
	C _{tét} -H	Forte à 2850-3000 cm ⁻¹ ,
Alcool benzylique	O-H (alcool lié)	Forte et large à 3200-3600 cm ⁻¹
	C _{tét} -H	Forte à 2850-3000 cm ⁻¹ ,
	C _{tri} -H (aromatique)	moyenne à 3000-3100 cm ⁻¹ ,
Arôme de jasmin : Ethanoate de benzyle	C _{tét} -H	Forte à 2850-3000 cm ⁻¹ ,
	C _{tri} -H (aromatique)	moyenne à 3000-3100 cm ⁻¹ ,
	C _{tri} =O (ester.)	Forte à 1735-1750 cm ⁻¹

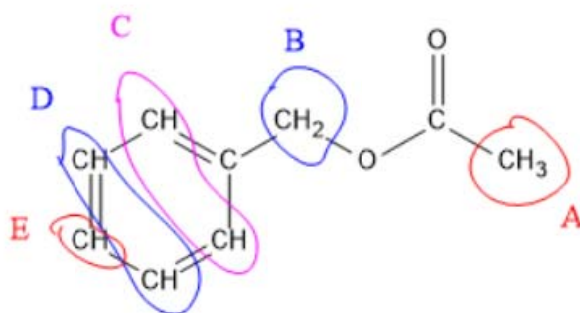
3.3

En **rouge** les bandes qui disparaissent (consommation des réactifs), en **vert** celles qui apparaissent dans l'ester. C'est surtout la disparition des bandes d'absorption des liaisons O-H de l'acide et de l'alcool qui permettent de valider la formation de l'ester.

On aurait pu repérer d'autres bandes dans l'empreinte digitale, en particulier la liaison C-O très forte dans l'ester à 1220 cm⁻¹.

3.4

En se rapportant à la formule semi-développée de l'ester, on trouve 5 groupes de protons équivalents :

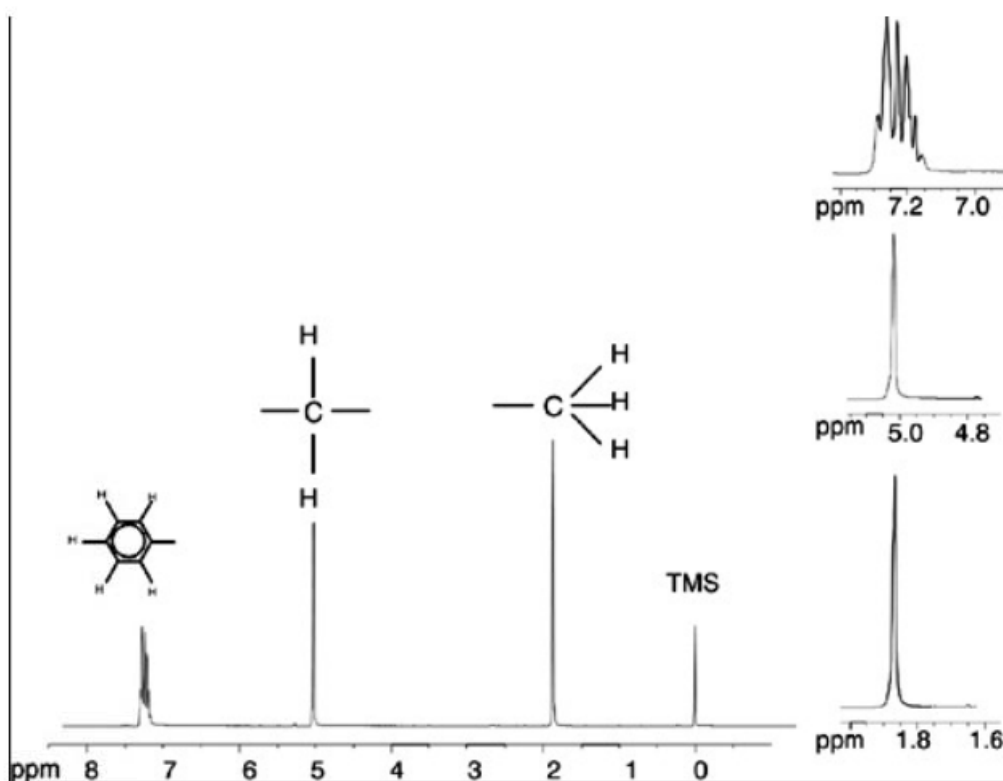


On reprend pour chaque groupe ce qu'on attend :

Groupe	Nb d'hydrogènes	Multiplicité attendue (nb de voisins)	Déplacement chimique attendu (ppm)
A	3	Singlet (0)	2,0
B	2	Singlet (0)	4,2 (ou plus à cause du phényle)
C	2	Doublet (chaque H n'a qu'un voisin)	7,27 environ
D	2	Triplet (chaque H a 2 voisins)	7,27 environ
E	1	Triplet (2)	7,27 environ

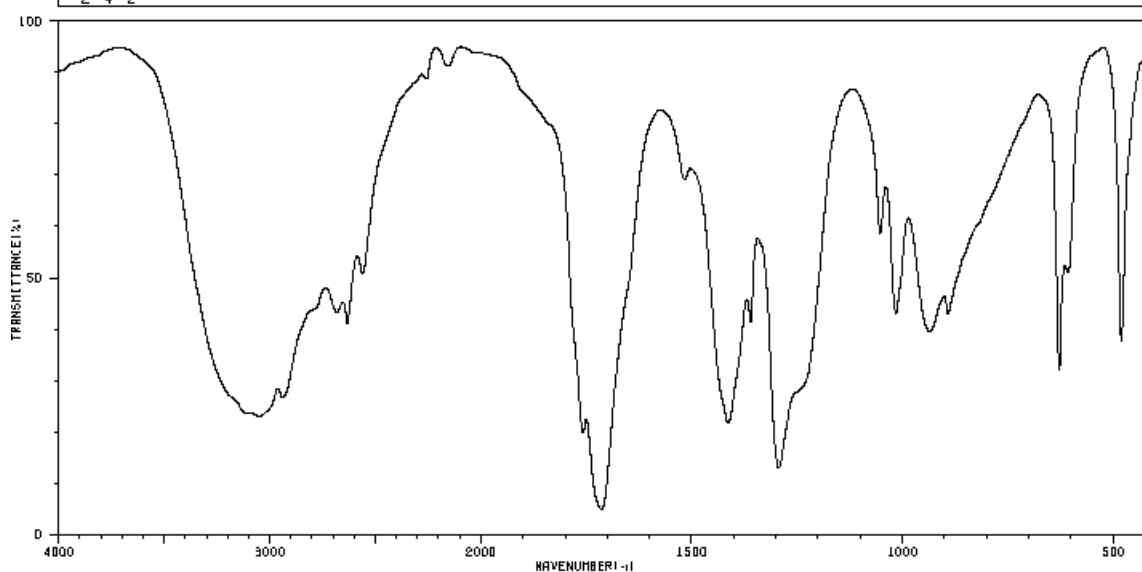
On remarque que les groupes C, D, E vont apparaître sous forme d'une forêt de pics vers 7,27 ppm. Ils ne sont pas tout à fait équivalents car le cycle comporte un substituant et il n'y a donc pas de symétrie centrale.

D'où le spectre :

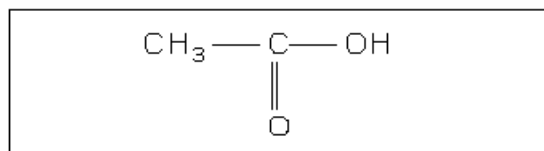


Spectres IR :

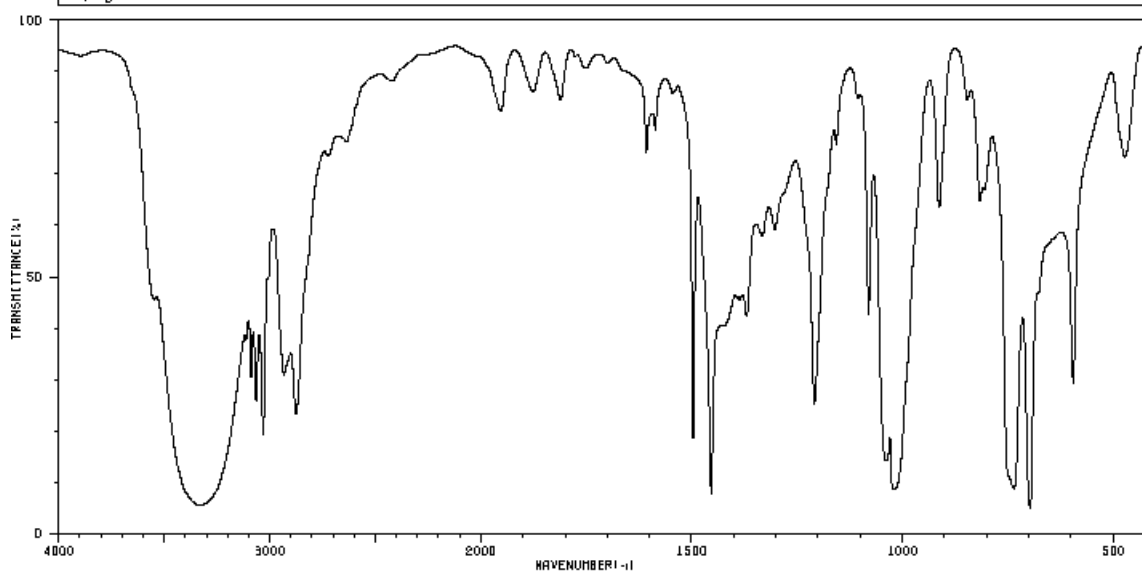
HIT-NO=950	SCORE= ()	SDBS-NO=306	IR-NIDA-60820 : LIQUID FILM
ACETIC ACID			
$C_2H_4O_2$			



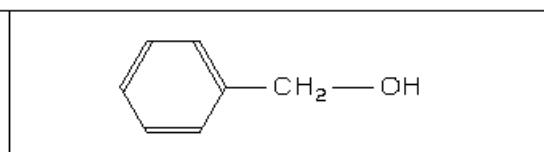
2937	25	1414	20	629	31
2884	41	1360	39	607	49
2831	39	1294	12	481	36
2659	49	1063	67	473	62
1758	19	1016	41		
1714	4	935	37		
1617	66	892	41		



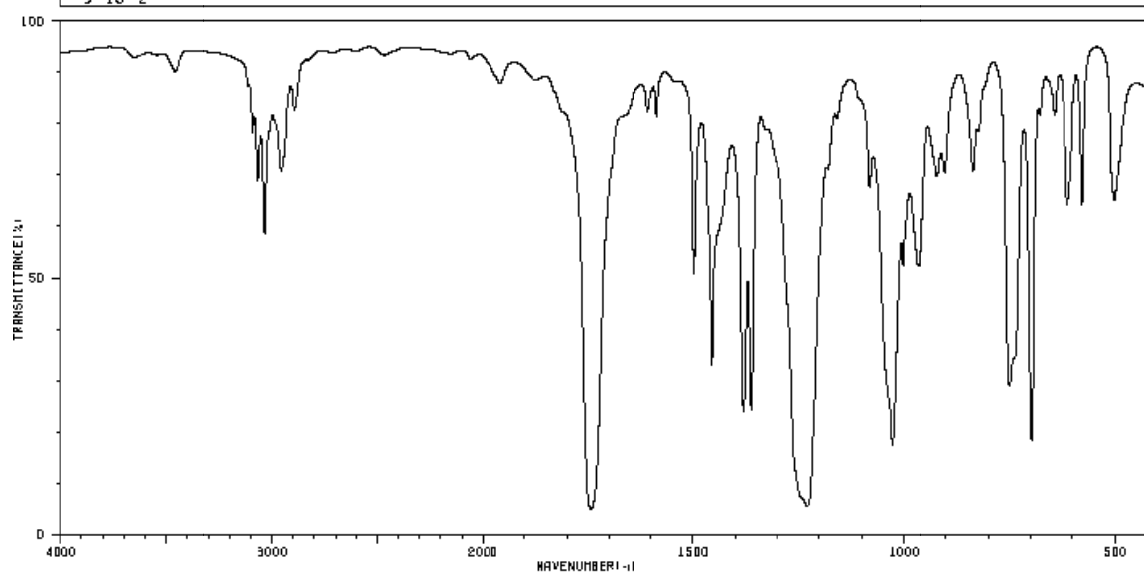
HIT-NO=1125	SCORE= ()	SDBS-NO=685	IR-NIDA-05226 : LIQUID FILM
BENZYL ALCOHOL			
C_7H_8O			



3325	5	1952	79	1497	18	1080	41	806	54
3088	29	1876	84	1454	7	1039	13	736	8
3065	24	1811	81	1370	41	1018	8	698	4
3031	18	1607	72	1332	56	913	60	596	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=1196	SCORE= ()	SDBS-NO=810	IR-NIDA-04583 : LIQUID FILM
BENZYL ACETATE			
$C_9H_{10}O_2$			



3091	74	1608	79	1081	64	824	74	578	62
3067	66	1587	79	1027	16	751	27	502	62
3035	57	1498	49	1003	50	739	33	467	72
2966	68	1466	31	966	50	698	17		
2895	79	1381	23	922	66	679	79		
1956	84	1363	23	903	66	644	79		
1743	4	1229	6	837	68	614	62		

