

UE LC323 Chimie Organique

SO1 Effets électroniques - Spectroscopies d'absorption : IR et UV-visible.

PRE-REQUIS :

- Principe de l'interaction onde électromagnétique-matière
- Répartition de la densité électronique au sein des molécules en fonction des groupes fonctionnels : électronégativité, effets électroniques
- Délocalisation électronique

OBJECTIFS :

- Revoir les notions d'effets électroniques inductifs et mésomères, et les utiliser dans l'interprétation de données spectrales.
- Connaître le principe des spectroscopies d'absorption Infra-Rouge et UV-Visible
- Savoir utiliser les spectres d'absorption IR pour identifier les groupes fonctionnels d'une molécule.
- Savoir utiliser les spectres d'absorption UV-Visible pour évaluer le degré de conjugaison d'une molécule organique.

BILANS DES CONNAISSANCES A ACQUERIR :

1. Effets électroniques
 - L'effet inductif et l'effet mésomère
 - La conjugaison (délocalisation d'électrons)
 - L'influence de ces effets sur les propriétés d'une molécule et d'une liaison
2. La spectroscopie d'absorption Infra-Rouge
 - La liaison chimique vue comme un ressort (constante de raideur, indice de liaison)
 - Les grandeurs physiques qui interviennent en IR (fréquence, nombre d'onde, transmittance, ...)
 - Le spectre IR d'une molécule : zones du spectre caractéristiques de fonctions chimiques.
3. La spectroscopie d'absorption UV-visible
 - Notion de transition électronique et d'excitation (diagramme d'orbitales moléculaires, ...)
 - Domaines d'absorption du spectre électromagnétique de l'UV et du visible, corrélation entre énergie et longueur d'onde
 - Les grandeurs physiques qui interviennent en UV-Visible (longueur d'onde λ , λ max, coefficient d'extinction molaire, ...)
 - Effet de la conjugaison sur le spectre UV-visible (effet bathochrome, ...)

BIBLIOGRAPHIE :

- **Documents de cours de LC323 de L. Julien :**
http://www.edu.upmc.fr/chimie/jullien_LC323/texte.pdf
- **Documents de cours de LC321 de P. Chaquin**
- **Chimie Organique** : G. Solomons ; C. Fryhle, ed Dunod Ref **547 SOL** pp 325-350 (chimie enseignement)
- **Hprépa-Chimie 2ème année PC-PC*** : A. Durupthy et al. Hachette sup Réf. **540 CHI** pp 478-507 (chimie enseignement et L1-L2)

Pour approfondir :

- **Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique**, Manfred Hesse, Herbert Meier, Bernd Zeeh, ed Masson, Réf. **547.308** (chimie enseignement)

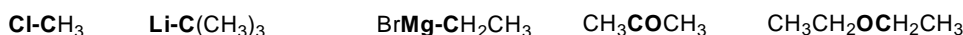
I. Effets électroniques (révisions : cours : 20 minutes ; exercices : 40 minutes)

Notion d'électronégativité et de mésomérie : revoir **540 CHI** p 442-452 et **547 Sol** p 6-14 et 517-520, et Polycopié LC204 partie 1 pp 24-35.

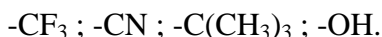
Exercice 1 : Le tableau ci-dessous est un extrait du tableau de classification périodique des éléments avec entre parenthèse l'électronégativité relative de Pauling correspondant à chaque élément.

H (2,2)					
Li (1,0)		C (2,6)	N (3)	O (3,4)	F (4)
Na (0,9)	Mg (1,3)	Si (1,9)		S (2,6)	Cl (3,2)
K (0,8)					Br (3)
					I (2,7)

- a. Commenter l'électronégativité de ces éléments par rapport à leur position dans le tableau.
- b. En vous aidant des électronégativités données dans le tableau ci-dessus, préciser la polarisation des liaisons indiquées en gras dans les molécules suivantes :

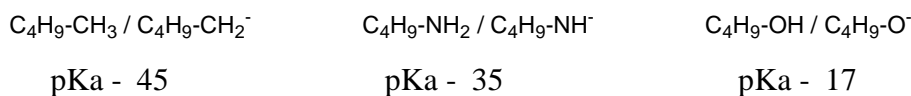


Par rapport au groupe méthyle, déterminer la nature de l'effet inductif des groupements suivants :

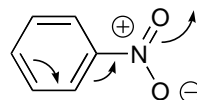
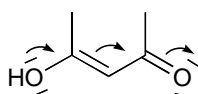
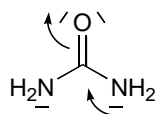


Exercice 2 : La force du caractère acide, selon Brønsted, des composés organiques est liée à l'enthalpie libre standard de dissociation d'un proton avec le reste de la molécule.

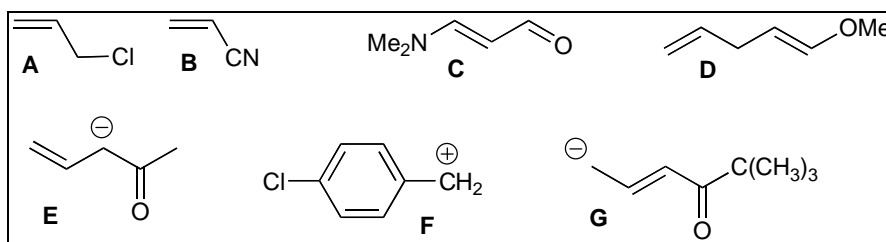
Justifier l'ordre des pKa pour les différents couples acido-basiques suivants :



Exercice 3 : Pour les trois molécules suivantes, écrire les structures limites obtenues en effectuant les déplacements électroniques indiqués. Quelle est la nature des électrons engagés dans la délocalisation ? Que pouvez vous en déduire quant aux indices des liaisons sur lesquelles intervient la délocalisation ?



Exercice 4 : Ecrire, s'il y en a, les structures limites permettant de rendre compte de la densité électronique dans les composés suivants :

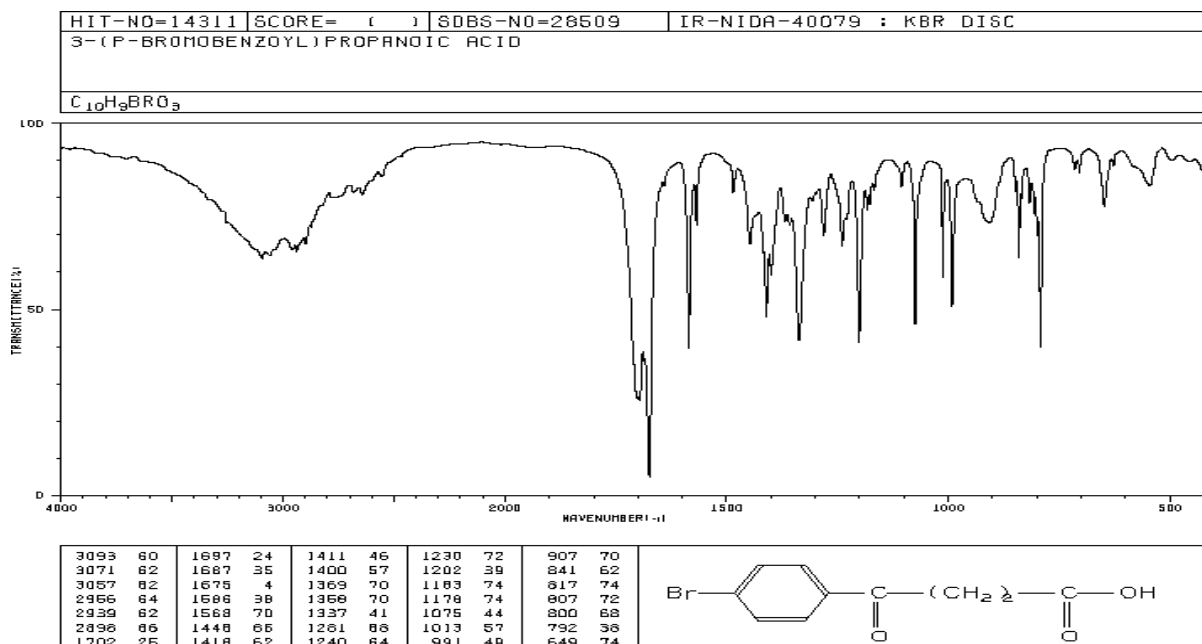


II. Spectroscopie IR (cours : 30 minutes ; exercices : 90 minutes)

Notions de spectroscopie IR : voir **540 CHI** p 465-478 et **547 Sol** p 66-77, Document de cours de LC321 et Polycopié LC323 pp 15-19.

Exercice 1 : Principe de l'absorption du rayonnement Infra-Rouge

- Quel type d'excitation est utilisé en IR ?
- Le spectre d'IR, permet-il de déterminer une formule chimique ? Justifier.
- Tout spectre d'IR peut être partagé en 2 grandes régions ; quelles sont-elles ? Laquelle est principalement utilisée pour l'analyse chimique ?
- Lorsqu'une molécule est soumise à une radiation électromagnétique, elle absorbe une certaine quantité d'énergie, ce qui entraîne des modifications atomiques ou moléculaires. La spectroscopie infrarouge appliquée à la chimie organique s'étend entre 2,5 μm $\langle \lambda \rangle$ 15 μm . Pour des raisons pratiques, on caractérise les radiations infrarouges par leurs fréquences en nombres d'ondes : ν (cm^{-1}). On rappelle que ν (cm^{-1}) = $1/\lambda$; donner le domaine IR en ν (cm^{-1}).
- Le spectre IR suivant est celui de l'acide 3-(p-bromobenzoyl)-propanoïque.

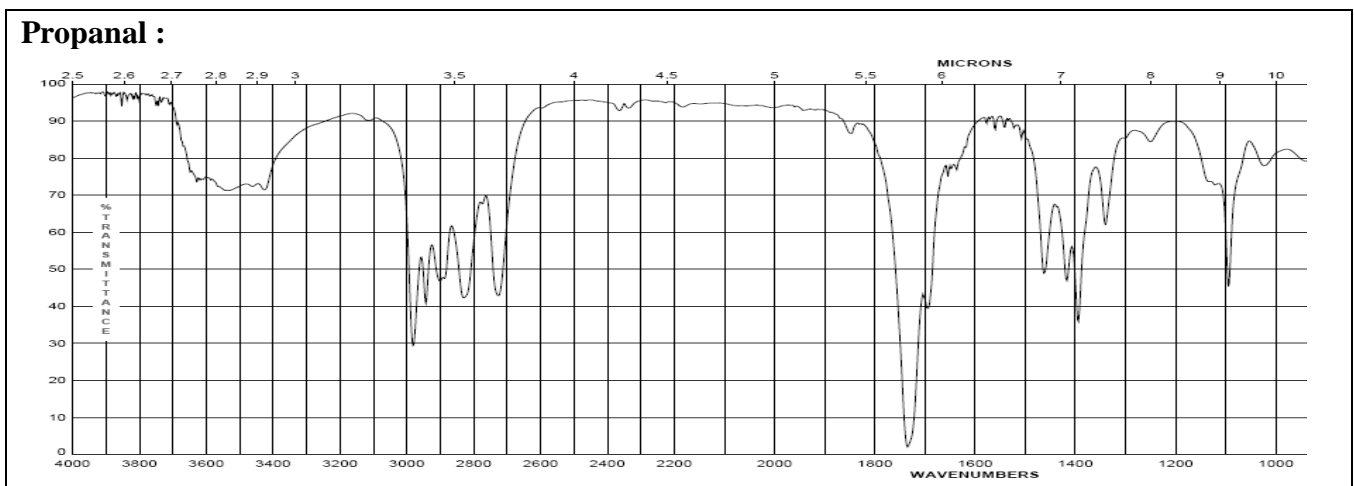
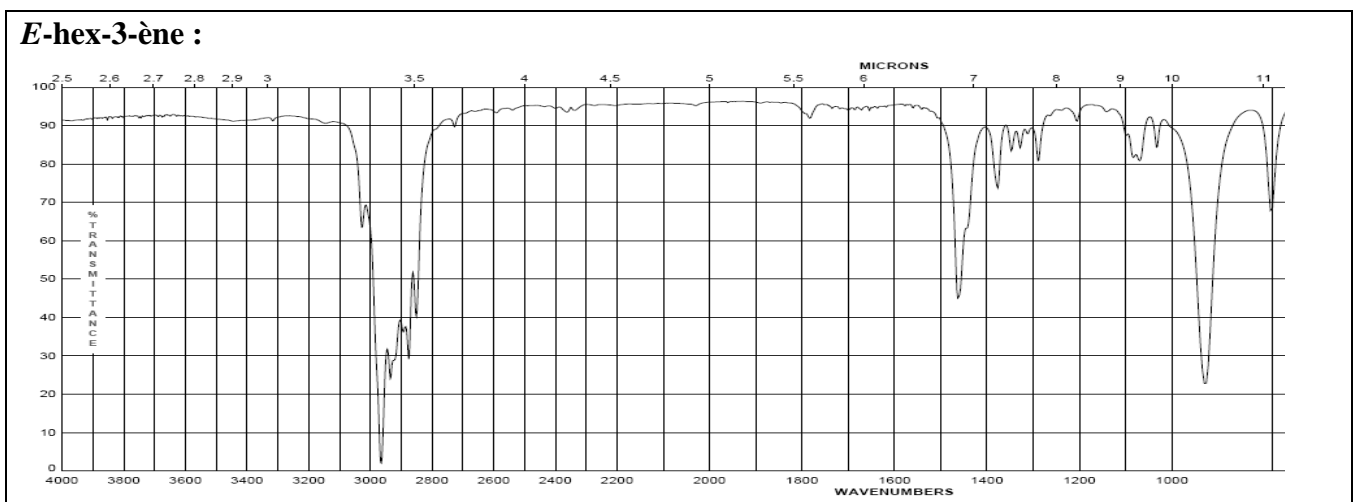
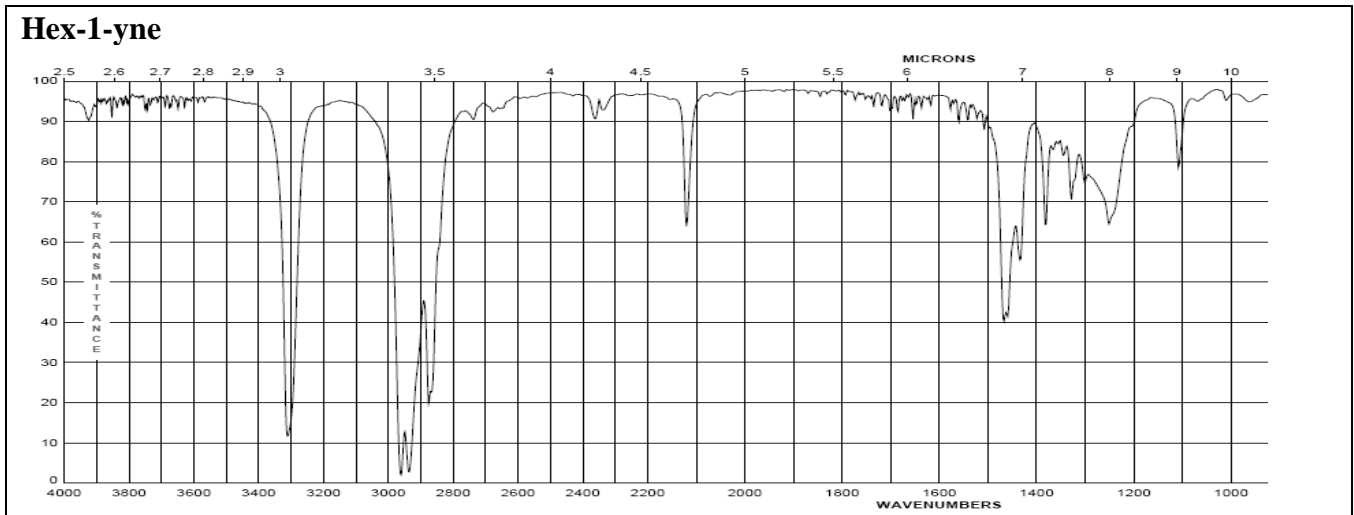


- Qu'appelle-t-on transmittance ? Pour T=100 observe-t-on une absorption ?
- Sur le spectre donner la valeur de la bande correspondant à la plus forte absorption ; donner la valeur de la transmittance.

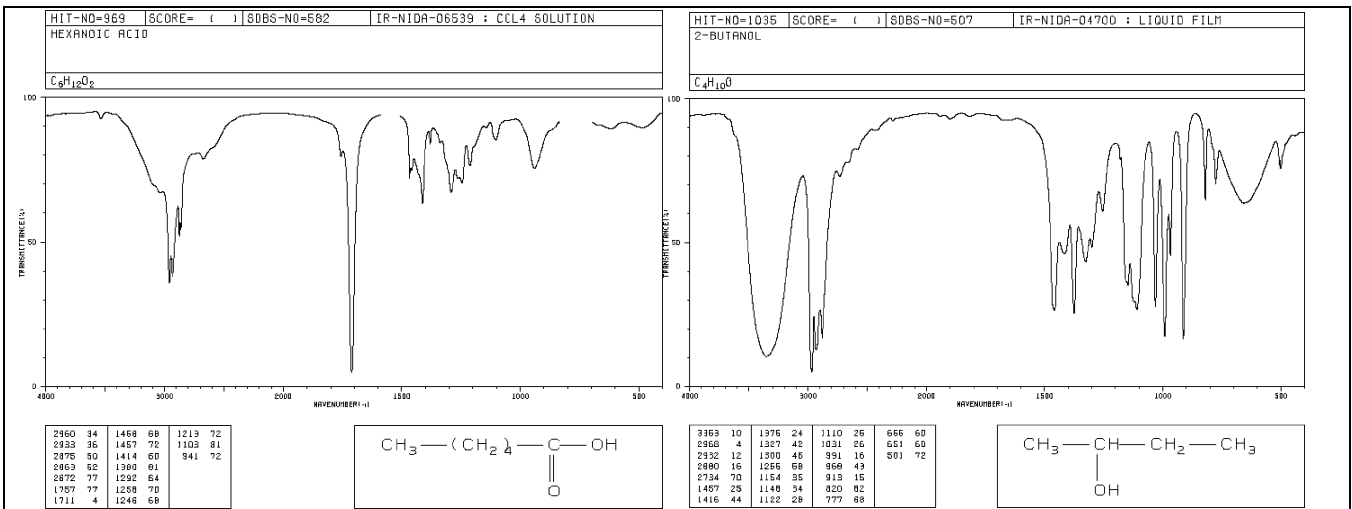
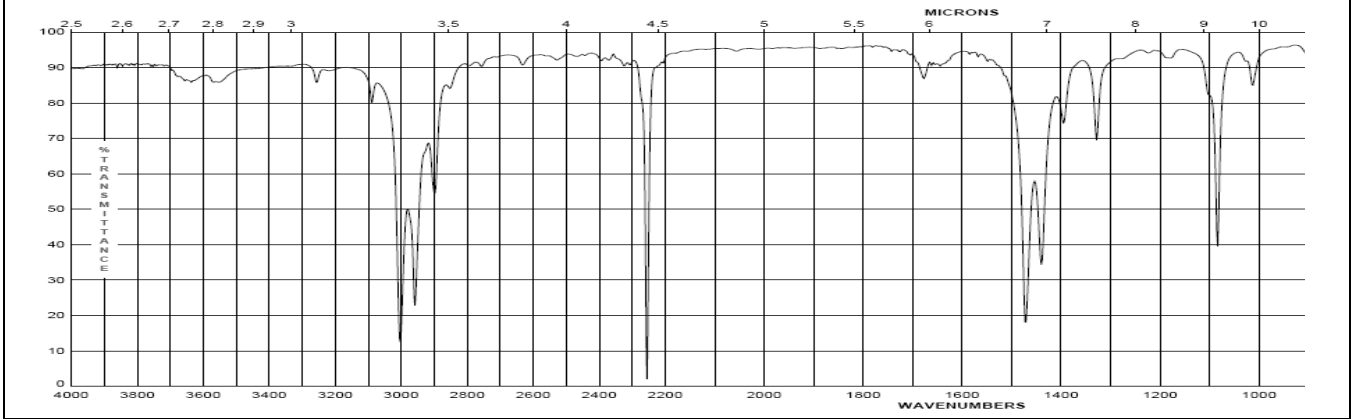
- Identifier à l'aide d'un tableau les bandes de vibration de valence correspondant aux principales fonctions de l'acide-3-benzoyl-propanoïque.

Exercice 2 : Exemples de spectres : où identifier les fonctions d'une molécule ?

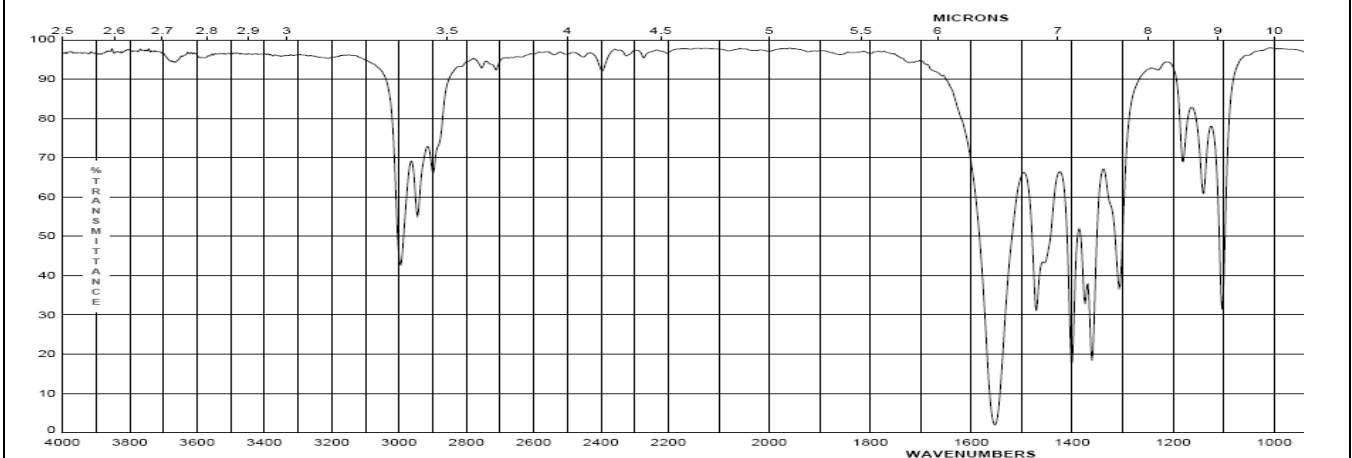
- Analyser les spectres suivants, en repérant les bandes caractéristiques de chaque molécule. Seule la zone ($4000-1400\text{ cm}^{-1}$) est à prendre en compte.



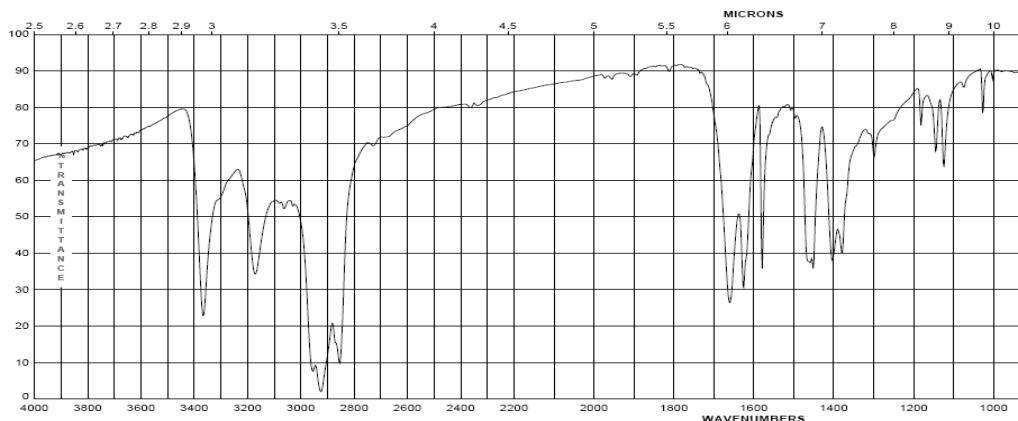
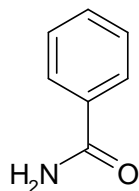
Propionitrile : CH₃CH₂CN



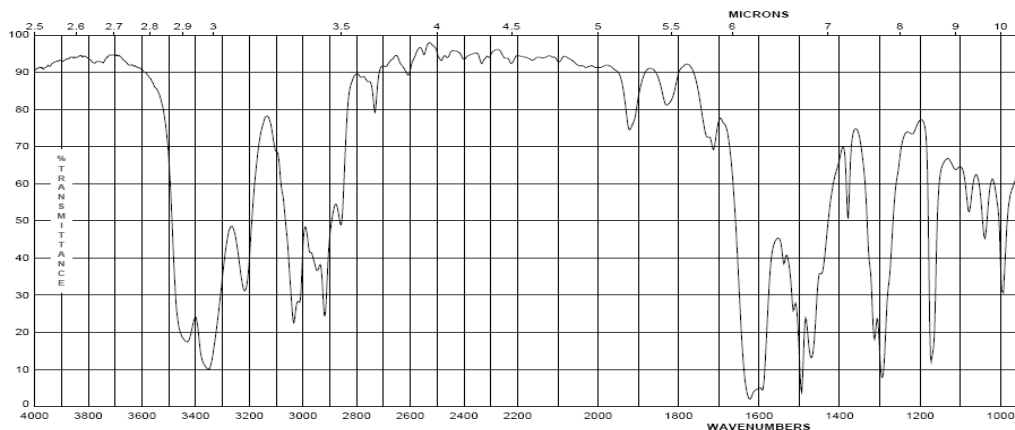
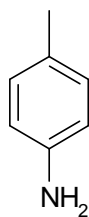
2-méthylnitropropane :



Benzamide :



m-toluidine :



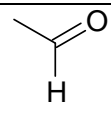
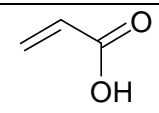
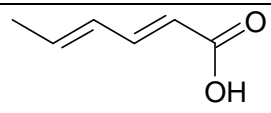
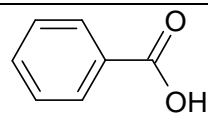
b. Dans le cadre d'une liaison entre un atome de carbone et un atome d'oxygène, établir les zones délimitant la liaison simple, la liaison double et la liaison triple.

Faire de même pour : - une liaison entre un atome de carbone et un atome d'azote.
- une liaison entre 2 atomes de carbone.

Pouvez-vous justifier la corrélation que l'on peut faire entre ces trois cas ?


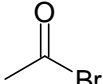
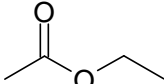
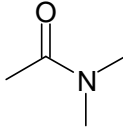
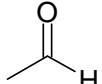
Exercice 3 : Effet de la conjugaison sur la position de la bande d'absorption.

Justifier la position des bandes de vibration des liaisons double, C=O et C=C, des composés suivants en fonction de la structure des molécules.

				
ν (C=O) cm^{-1}	1715	1705	1694	1696
ν (C=C) cm^{-1}		1637	1638 et 1613	1621 et 1606

Exercice 4 : Influence de l'effet mésomère sur la position de la bande d'absorption

On analyse les spectres IR des composés suivants qui possèdent toutes une double liaison C=O. Justifier les différences observées pour la position de la bande de vibration de cette liaison par l'étude des effets électroniques des substituants du carbonyle.

					
ν C=O (cm ⁻¹)	1715	1811	1742	1662	1727

III. Spectroscopie UV-Visible (cours : 30 minutes ; exercices : 90 minutes)

Notion de spectroscopie UV-visible : 547 Sol p 525-532 et Polycopié LC323 pp 15-19

Exercice 1 : Principe de l'absorption

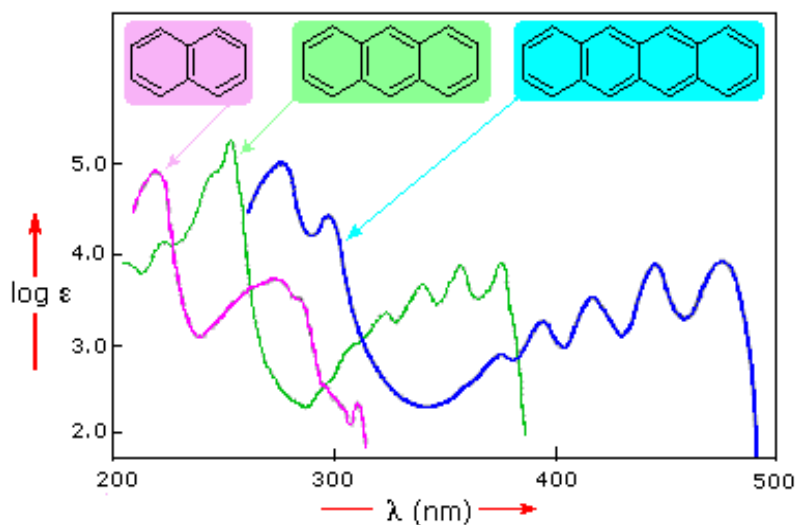
- Quel type d'excitation est utilisé en UV-Visible ?
- Le domaine de spectroscopie UV-Visible correspond à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. Préciser les valeurs des longueurs d'onde limitant les domaines de l'UV et du visible.
- Quelles informations apportent le spectre UV-visible d'une molécule ?
- D'après l'allure du diagramme des orbitales frontières d'un chromophore C=C (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$) et celui d'un chromophore C=O (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$). Classer ces transitions par longueur d'onde croissante.

Exercice 2 : Effet de la conjugaison sur la valeur des λ_{max}

Les spectres d'absorption UV-Visible de solutions de : naphthalène, anthracène et naphtacène sont représentées sur la figure suivante.

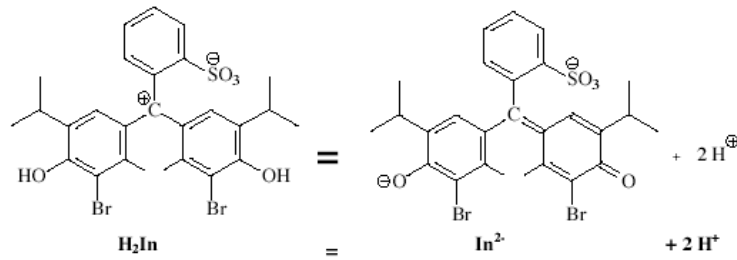
Pour chaque composé, on ne considérera que la bande d'absorption la moins énergétique.

- Quelle est la nature de la transition observée ?
- Comment justifier le déplacement vers les grandes longueurs d'onde, lorsque le nombre de cycles de ces composés aromatiques augmente ?

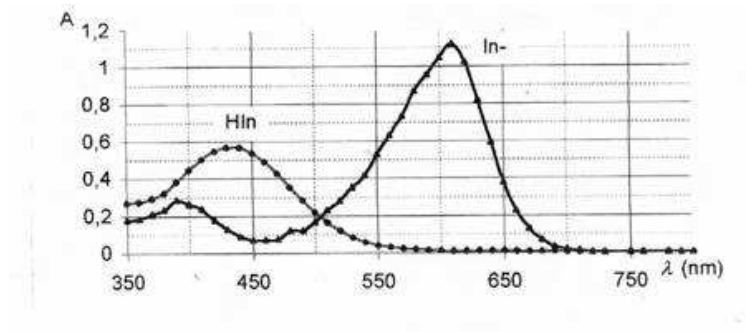


Exercice 3 : Application : étude d'un indicateur coloré

Le bleu de bromothymol, indicateur coloré acido-basique existe principalement sous 2 formes (InH_2 et In^{2-}), en fonction du pH de la solution. La formule développée de chacune est donnée ci-dessous, ainsi que les spectres d'absorption correspondants.



3.1 Justifier la différence de longueur d'onde absorbée à l'aide des structures limites des deux composés : H_2In et In^{2-}



1.2 La solution aqueuse de l'une de ces formes est jaune, celle de l'autre est bleue. Attribuer à chacune des espèces H_2In et In^{2-} la couleur de sa solution.

Annexe : Données spectroscopiques IR, résumé non exhaustif

Fréquences ν cm^{-1}	liaisons	caractéristiques
3600	O-H alcool libre	bande fine
vers 3300	N-H amine secondaire N-H amine primaire	1 bande 2 bandes
3400-3200	O-H alcool lié	bande large
3200-2500	O-H acide	bande très large
3300	C-H acétylénique vrai	bande petite et fine
3000-2900	C-H des CH_3 , CH_2 , CH des alcanes , alcènes, arènes. Bandes peu caractéristiques	
2750	C-H aldéhyde	
2250	$\text{C}\equiv\text{N}$ nitrile	bande très fine, pas toujours visible
2200-2100	$\text{C}\equiv\text{C}$ acétylénique	bande peu visible, sauf en cas de forte dissymétrie (alcynes vrais,...)
2100	$-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ azoture	
1870-1660	C=O	(et $1300-1100 \text{ cm}^{-1} \nu_{\text{C-O}}$, bande intense)
1870-1820	anhydride	"
1815-1770	carbonate	"
1760-1695	acide	"
1740	ester	"
1735-1715	aldéhyde	
1720-1710	cétone	

Une conjugaison abaisse la fréquence d'environ 20 cm^{-1} .

1670-1620	C=C alcène
1600-1500	C=C aromatique
800-600	C-Cl halogénure
600-500	C-Br halogénure