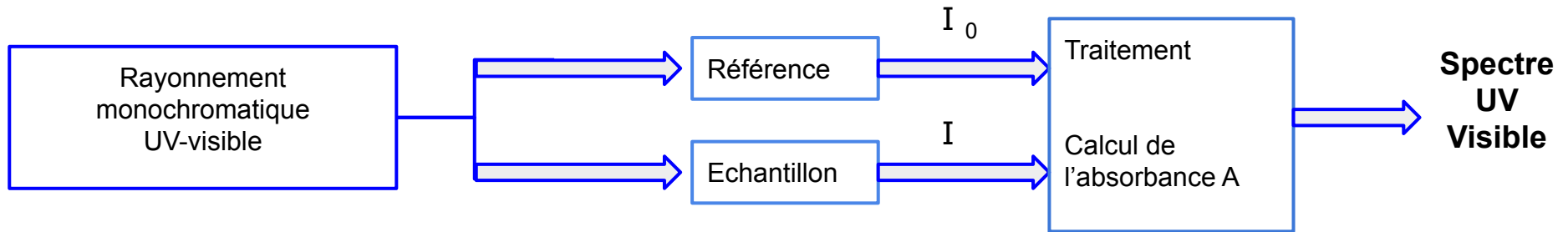
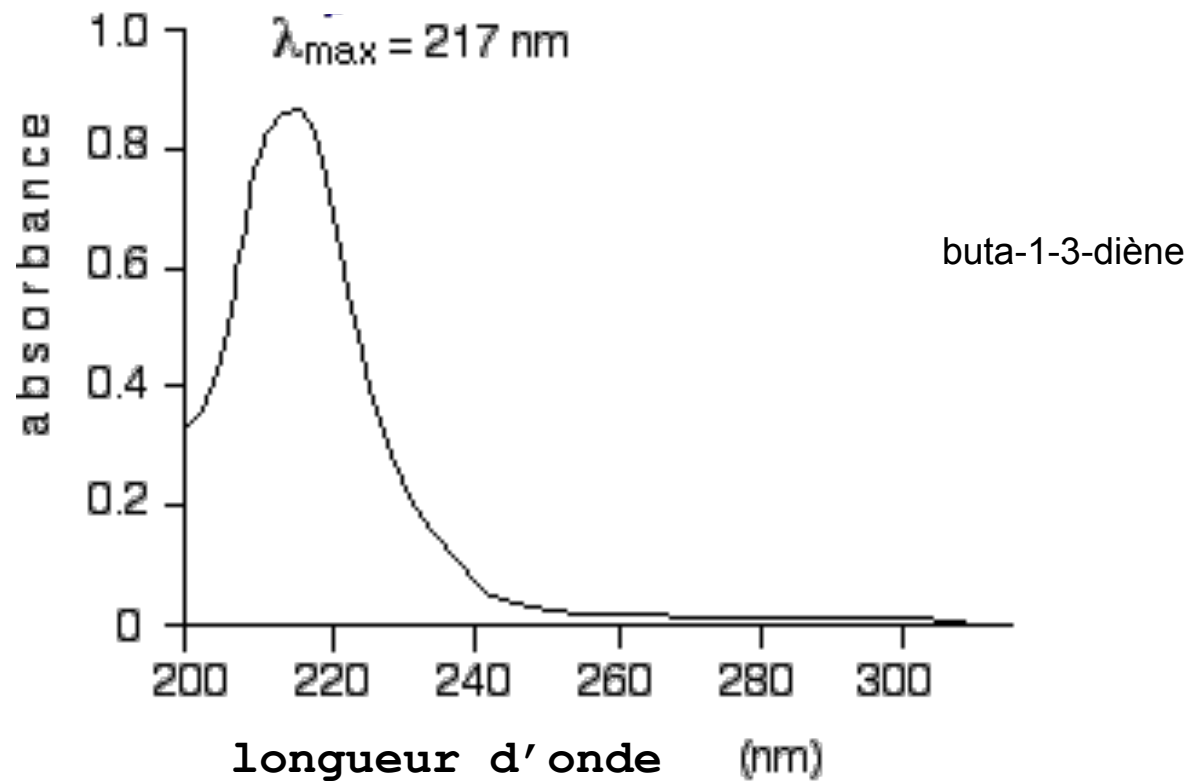


LC 8 : Caractérisations spectroscopiques en synthèse organique

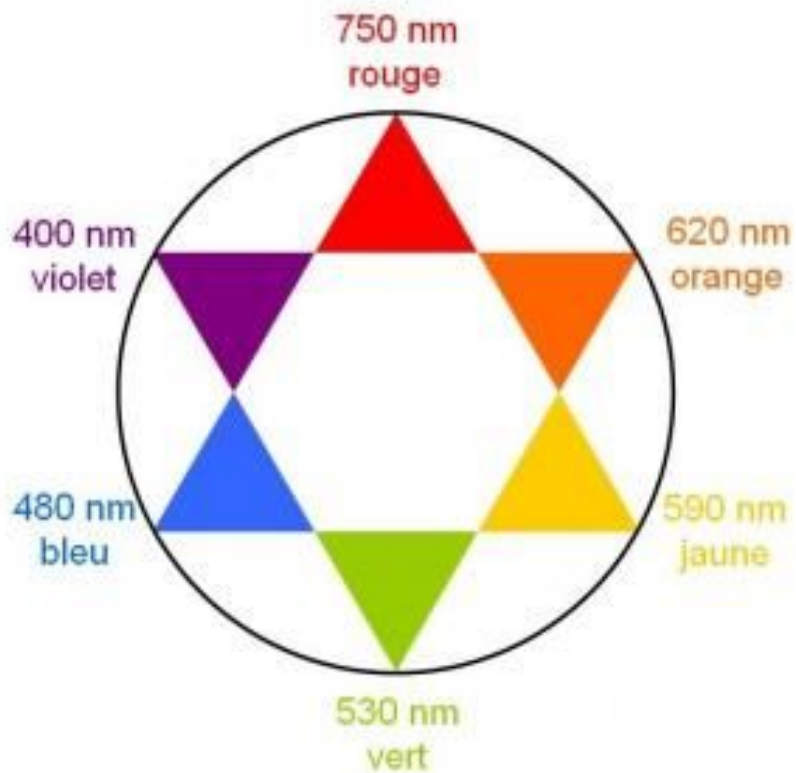
I/ 1) Principe



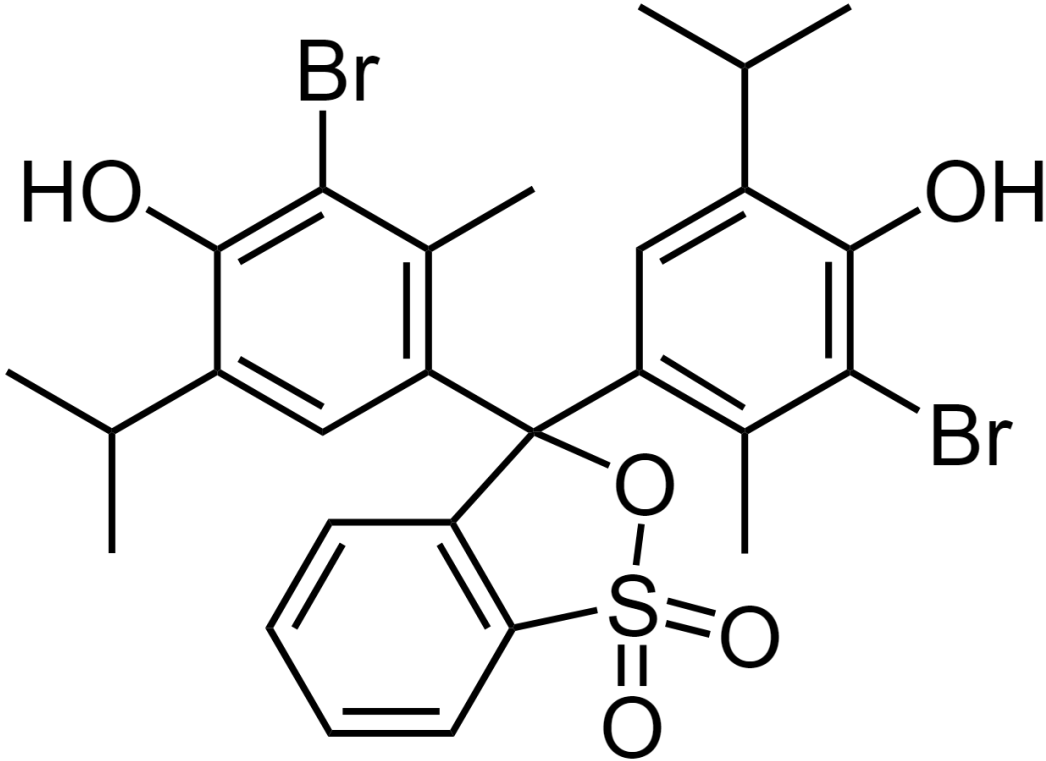
I/ 3) Spectre UV-Visible



Cercle chromatique

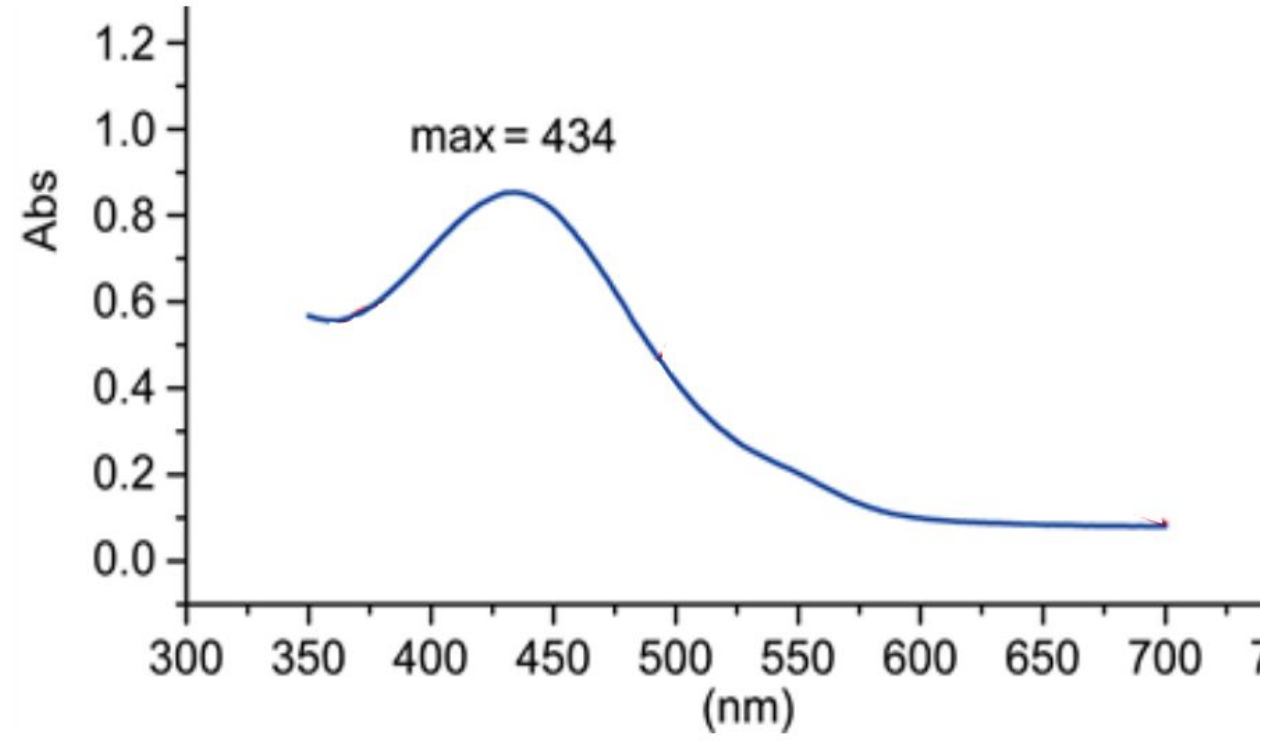


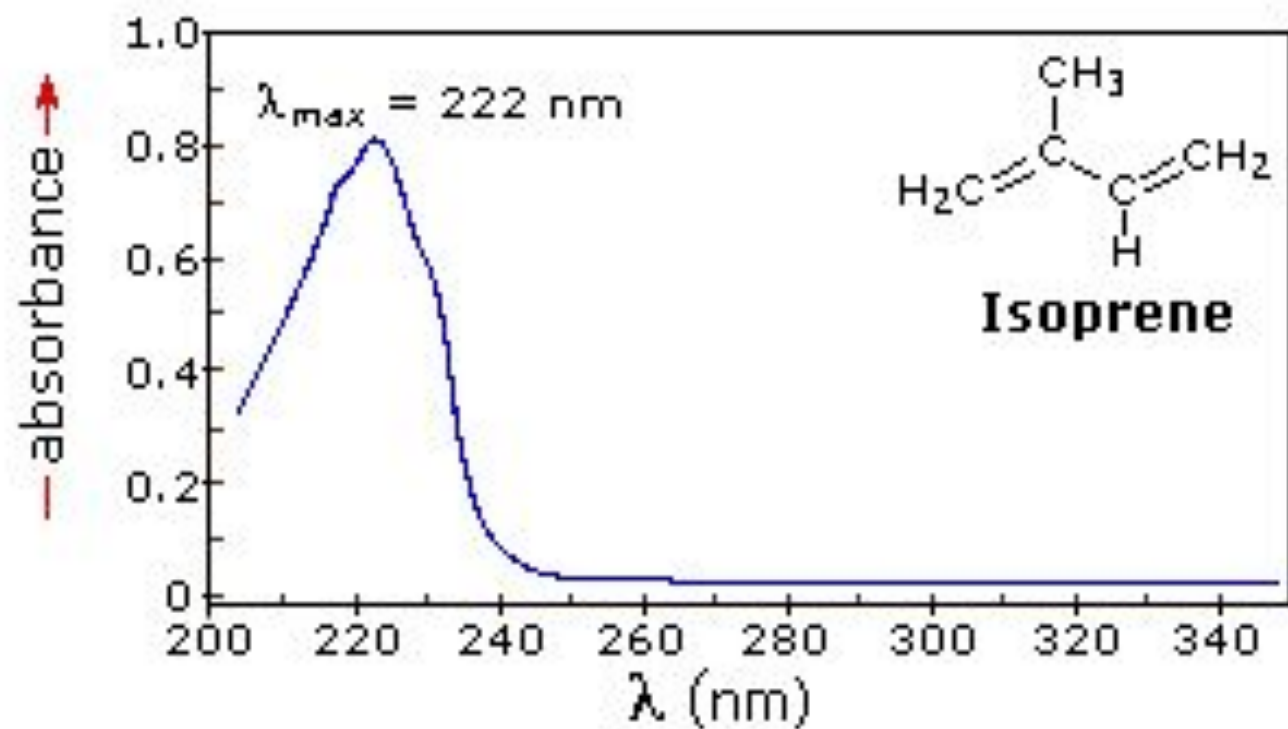
Forme acide du bleu de bromothymol




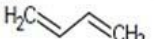
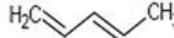
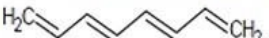

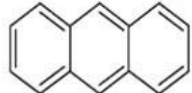

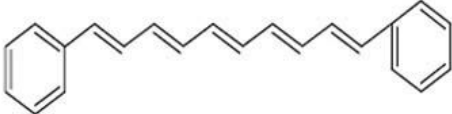

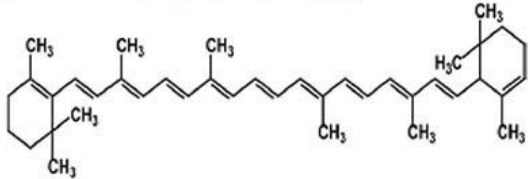

9 liaisons doubles
conjuguées

Spectre UV-Visible du bleu de bromothymol (forme acide)

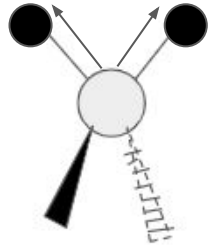




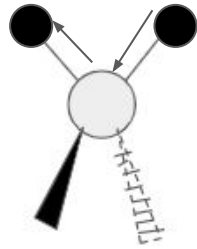
Influence des liaisons doubles conjuguées sur l'absorption

Molécule	λ . absorbée (nm)	Couleur
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$  penta-1,4-diène	165	incolore
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  buta-1,3-diène	220	incolore
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$  penta-1,3-diène	220	incolore
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$  octatétra-1,3,5,7-ène	305	incolore
 naphtalène	315	incolore
 anthracène	380	
 1,10-diphényldécapenta-1,3,5,7,9-ène	425	
 β -carotène	450	

Vibrations d'élongation

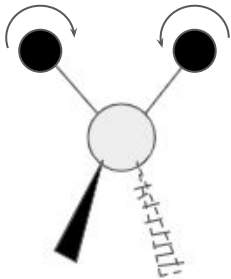


Symétrique

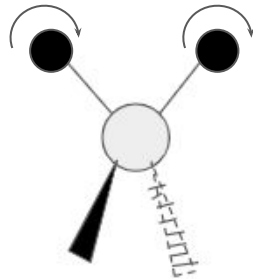


Antisymétrique

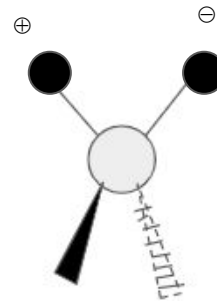
Vibrations de déformation



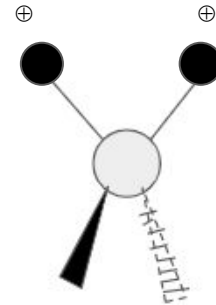
Cisaillement



Rotation

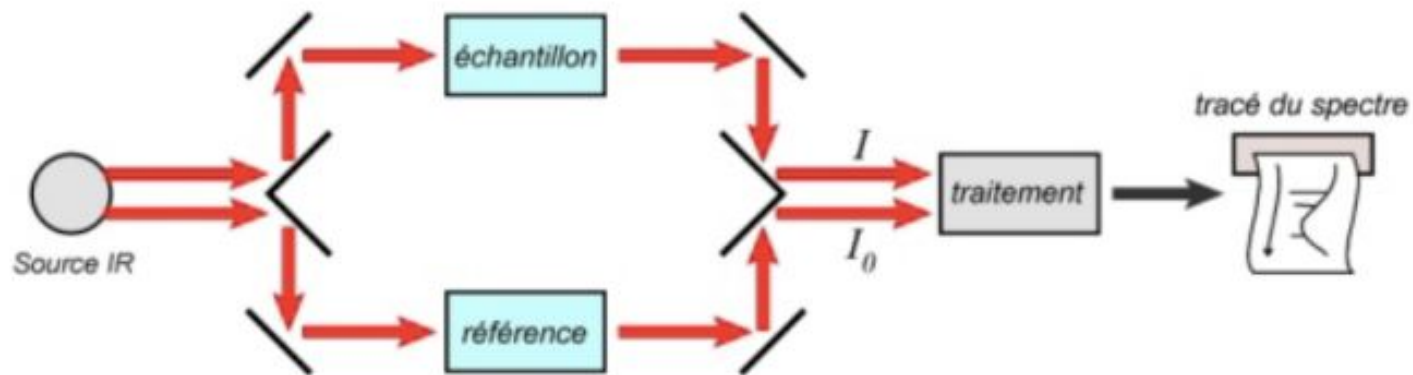


Torsion

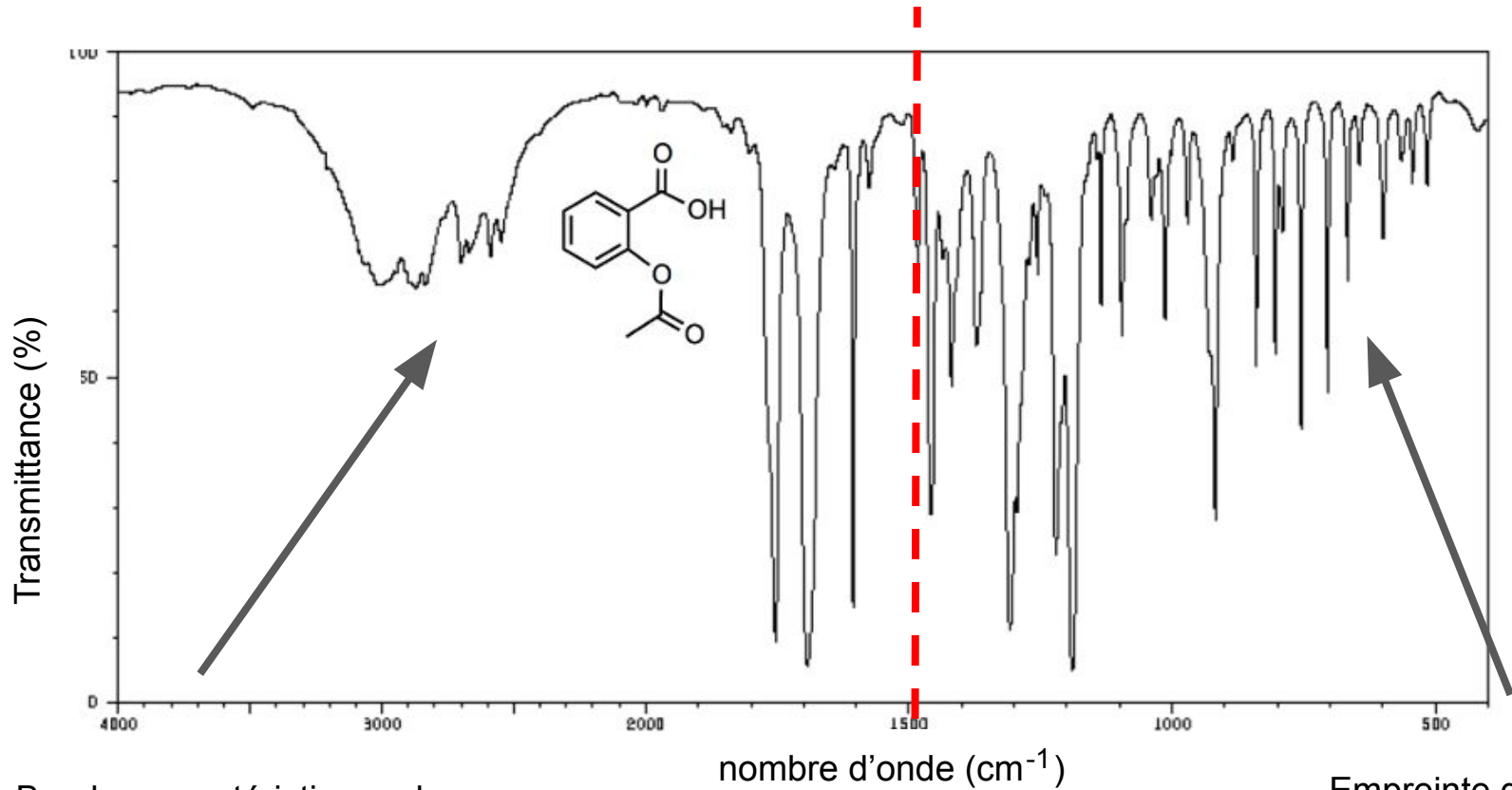


Balancement

II/ 1) Principe



Spectre IR de l'aspirine

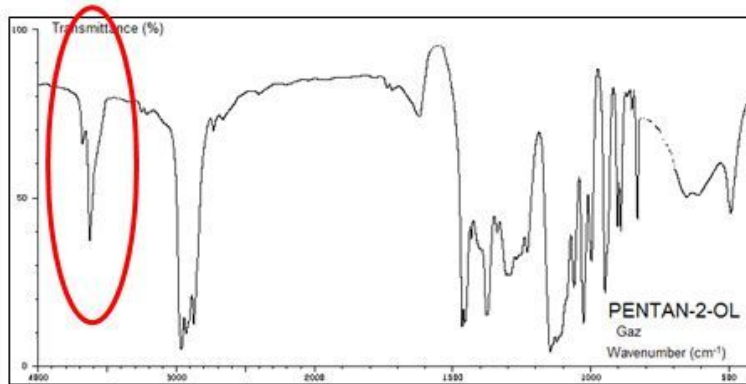
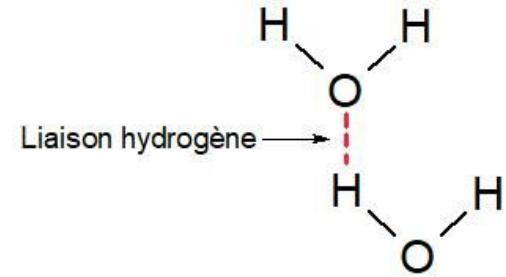


Bandes caractéristiques des différents types de liaison

Empreinte digitale

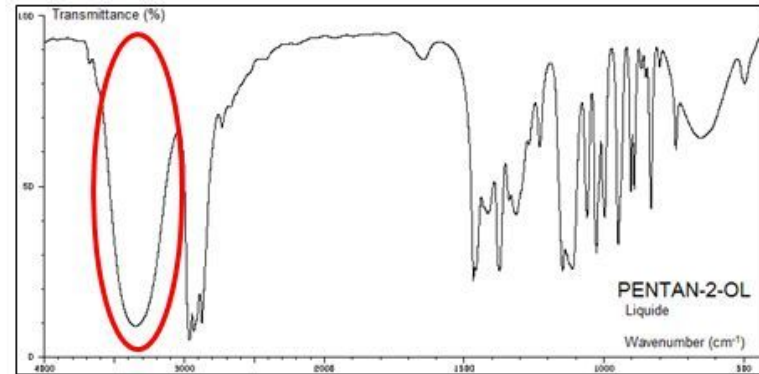
liaison	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité
O-H alcool libre	3580-3670	F ; fine
O-H alcool lié	3200-3400	F ; large
N-H amine	3100-3500	m
N-H amide	3100-3500	F
C _{tri} -H	3000-3100	m
C _{tét} -H	2800-3000	F
C _{tri} -H aldéhyde	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	2500-3200	F à m ; large
C=O ester	1700-1740	F
C=O amide	1650-1740	
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730	F
C=O acide	1680-1710	F
N-H amine ou amide	1560-1640	F ou m

Cas particuliers : les liaisons hydrogènes



Spectre du pentan-2-ol en phase gazeuse (absence de liaisons H)

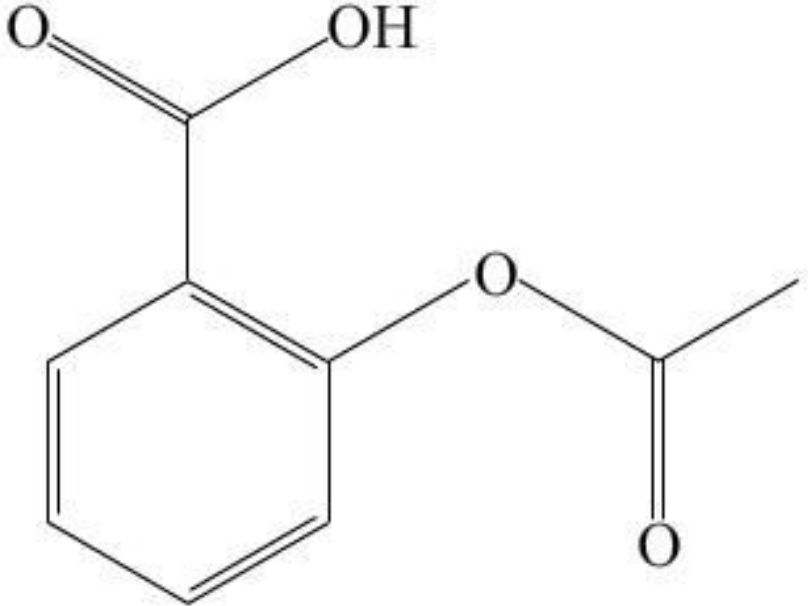
Bande fine vers 3600 cm⁻¹



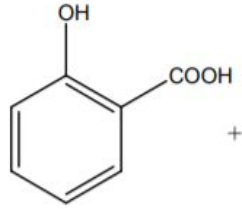
Spectre du pentan-2-ol en phase condensée (présence de liaisons H)

Bande large vers 3300 cm⁻¹

Molécule d'aspirine

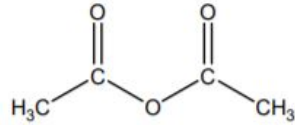


Synthèse de l'aspirine : Equation de la réaction

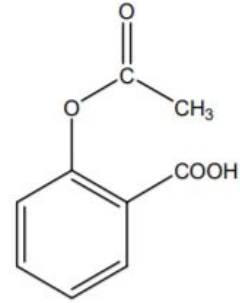
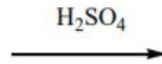


acide salicylique

+

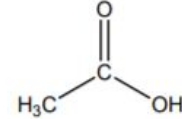


anhydride éthanoïque



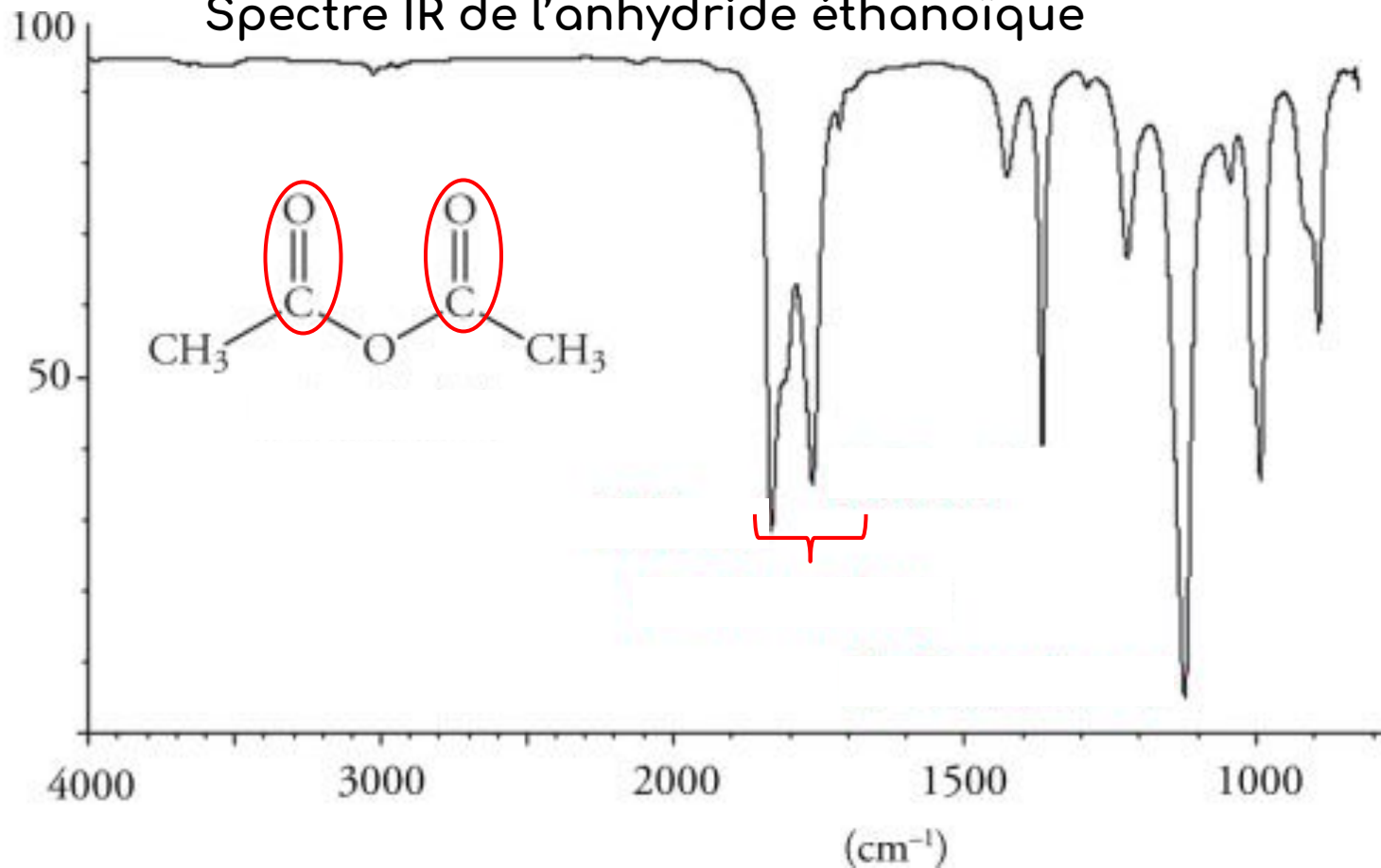
aspirine
(acide acétylsalicylique)

+

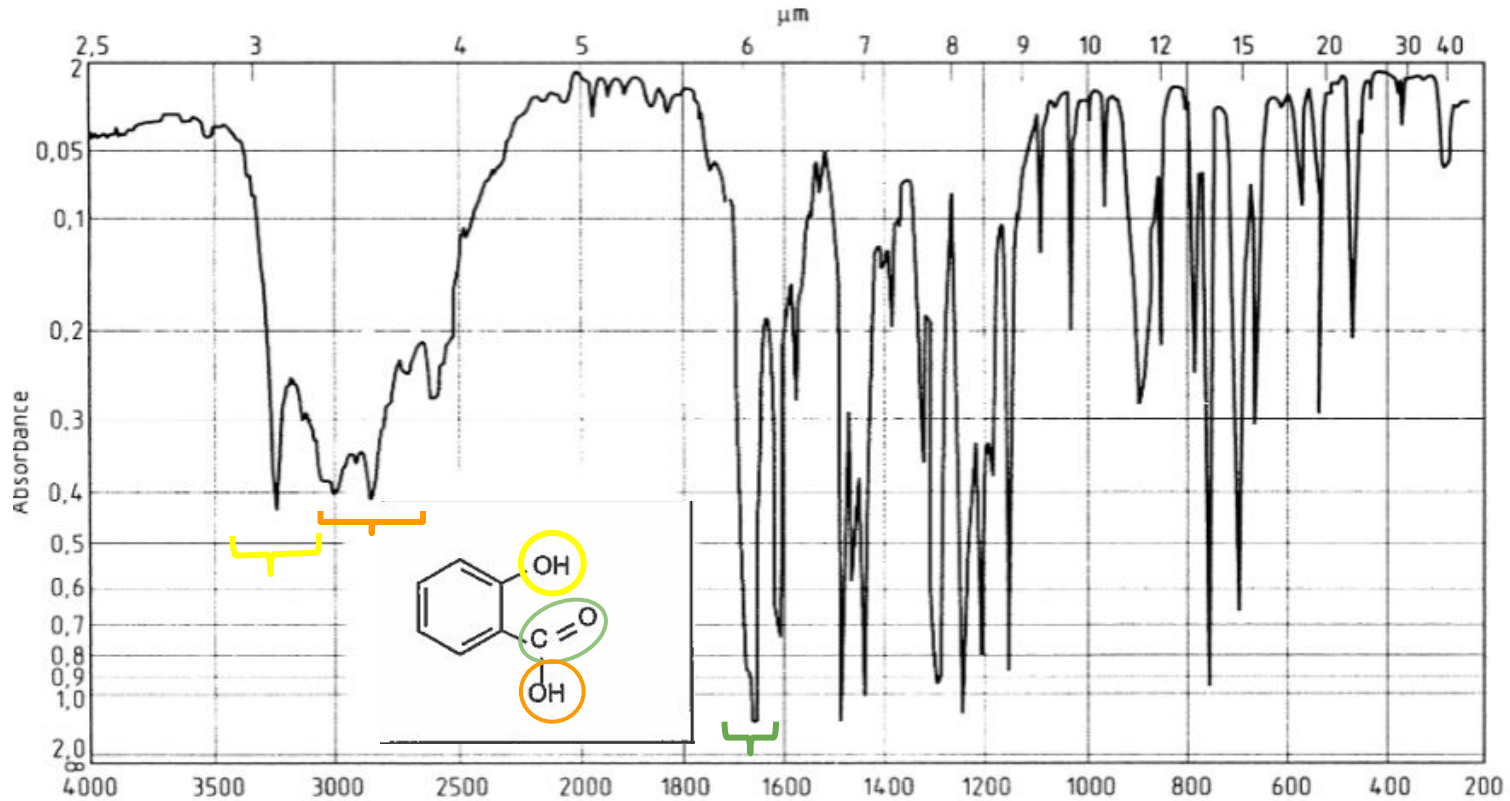


acide éthanoïque

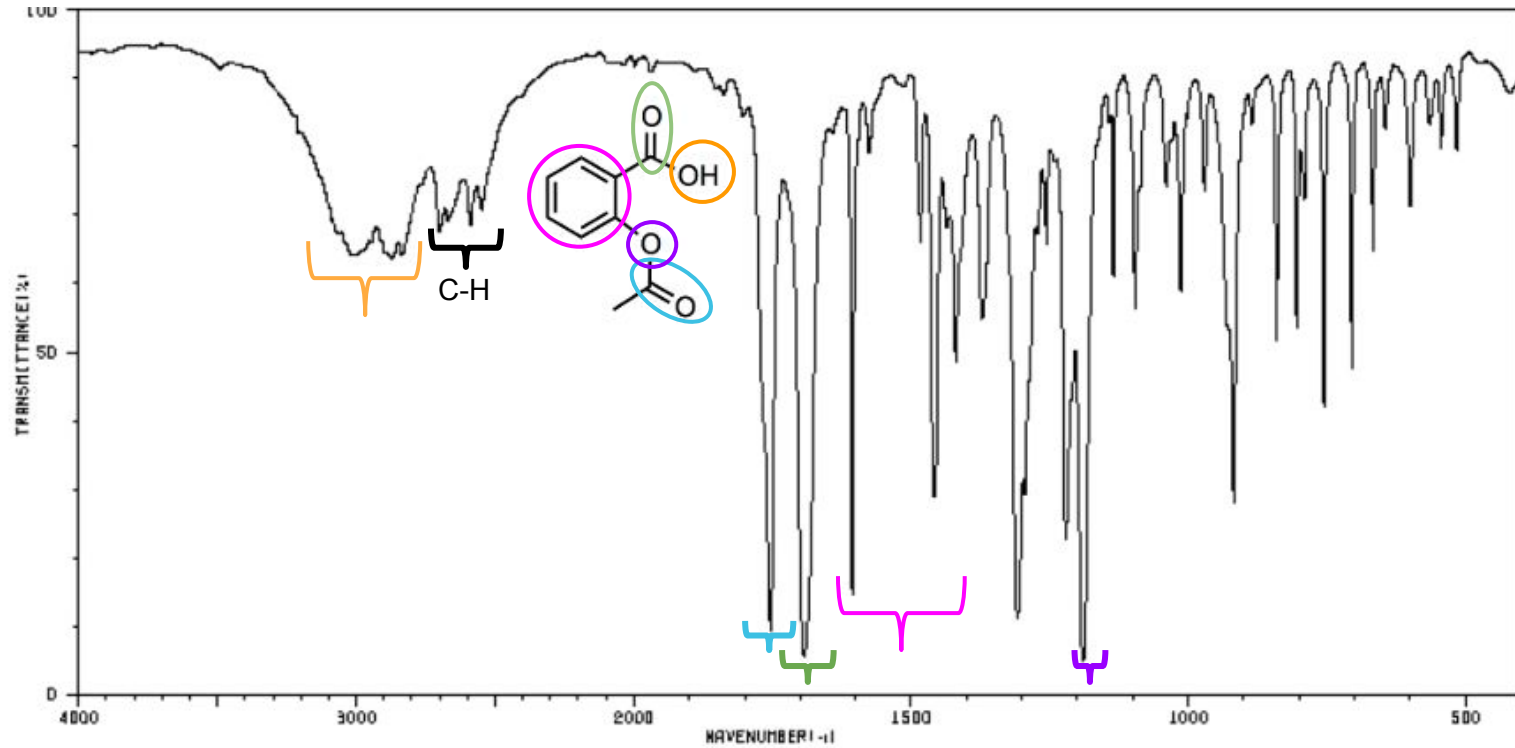
Spectre IR de l'anhydride éthanoïque



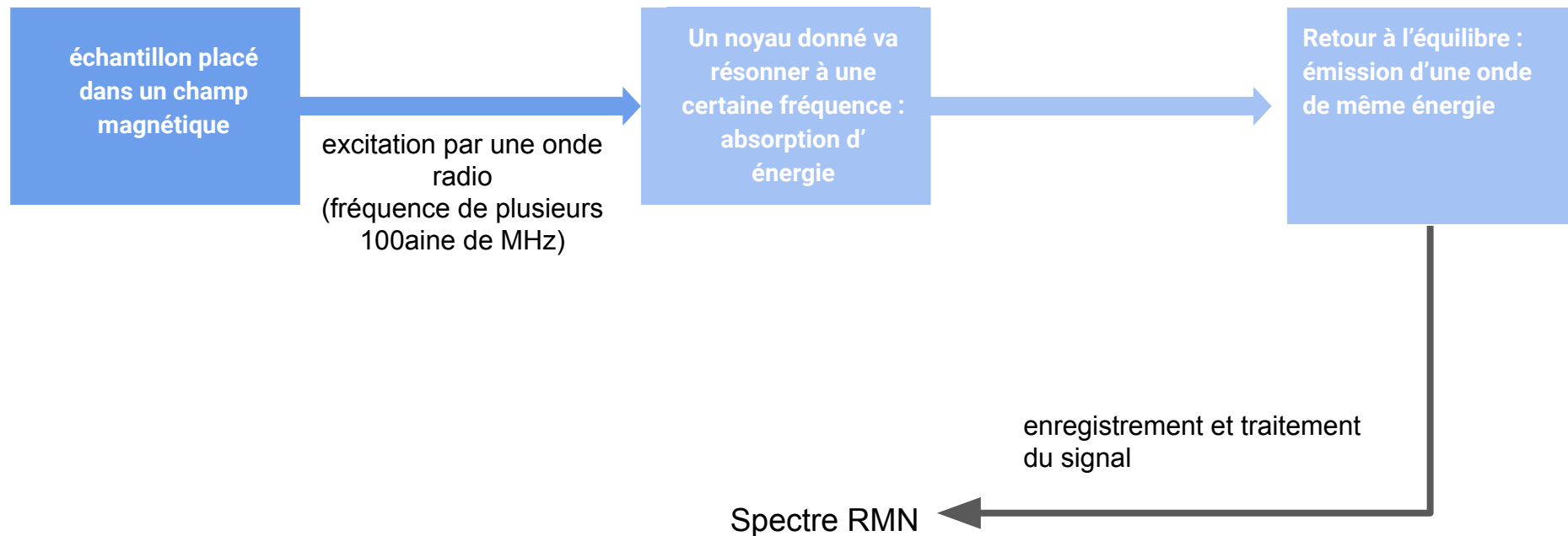
Spectre IR de l'acide salicylique



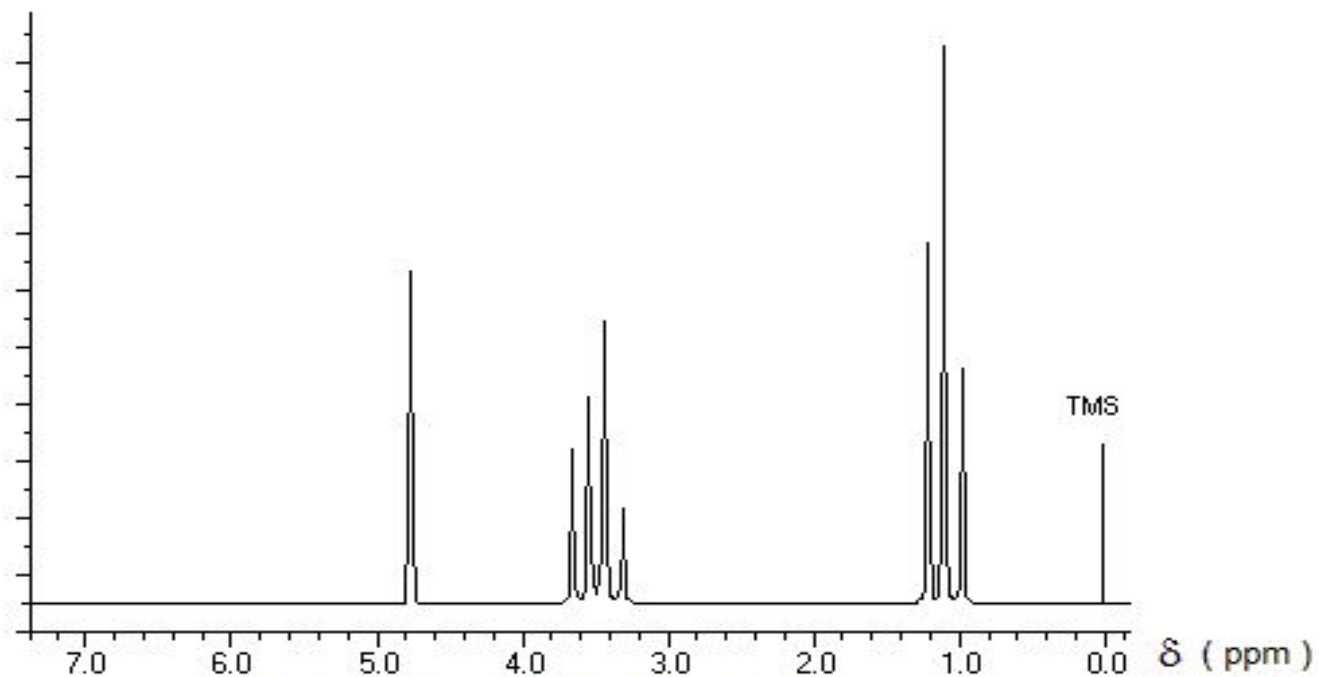
Spectre IR de l'aspirine



III/ 1) Principe




Spectre RMN



Spectre de RMN de l'éthanol

Méthyle -CH ₃		Méthylène -CH ₂ -		Méthine -CH-	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ -C	0,9	C-CH ₂ -C	1,3	C-CH-C	1,5
CH ₃ -C-O	1,4	C-CH ₂ -C (cycle)	1,5	C-CH-C-O	2,0
CH ₃ -C=C	1,6	C-CH ₂ -C-O	1,9	C-CH-Ar	3,0
CH ₃ -Ar ⁽¹⁾	2,3	C-CH ₂ -C=C	2,3	C-CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-R ⁽²⁾⁽³⁾	2,2	C-CH ₂ -Ar	2,7	C-CH-O-R	3,7
CH ₃ -CO-Ar	2,6	C-CH ₂ -CO-R	2,4	C-CH-O-H	3,9
CH ₃ -CO-O-R	2,0	C-CH ₂ -CO-O-R	2,2	C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4	C-CH ₂ -O-R	3,4	C-CH-N	2,8
CH ₃ -CO-N-R	2,0	C-CH ₂ -O-H	3,6	C-CH-Cl	4,0
CH ₃ -O-R	3,3	C-CH ₂ -O-Ar	4,3	C-CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -OH	3,4	C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	C-CH-Br	3,6
CH ₃ -O-Ar	3,8	C-CH ₂ -N	2,5	C-CH-C-Br	1,7
CH ₃ -O-CO-R	3,7	C-CH ₂ -C=C-CO	2,4	C-CH-I	4,2
CH ₃ -N	2,3	C-CH ₂ -Cl	3,4	C-CH-C-I	1,9
CH ₃ -C=C-CO	2,0	C-CH ₂ -C-Cl	1,7	C-CH-C≡N	2,7
CH ₃ -Cl	3,0	C-CH ₂ -Br	3,3		
CH ₃ -C-Cl	1,5	C-CH ₂ -C-Br	1,7		
CH ₃ -Br	2,7	C-CH ₂ -I	3,1		
CH ₃ -C-Br	1,7	C-CH ₂ -C-I	1,8		
CH ₃ -I	2,2	-CH ₂ -C≡N	2,3		
CH ₃ -C-I	1,9	C-CH ₂ -C=C	1,5		
CH ₃ -C≡N	2,0	-CO-CH ₂ -Ar	3,8		

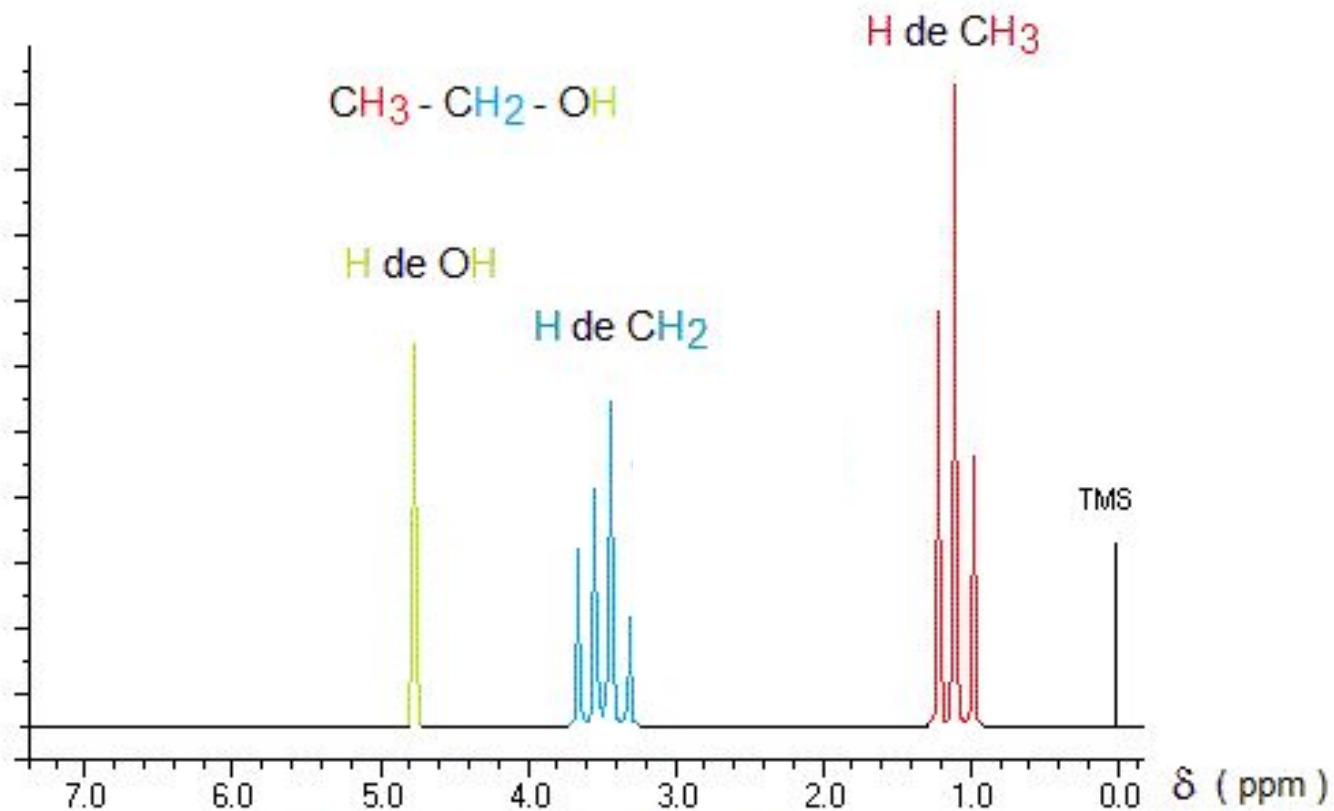
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
-C=CH ₂	5,3	R-CO-H	9,9	-C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	Ar-CO-H	9,9	R-OH	0,5-5,5
C ₆ H ₆	7,2	H-CO-O	8,0	Ar-OH	4,2-7,1
Ar-H	7,0-9,0	H-CO-N	8,0	R-NH-	0,6-5
R-C≡C-H	3,1	-CO-OH	8,5-13	R-CO-NH-	5-8,5

(1) Ar : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène  ou ses dérivés.

(2) R : désigne un radical alkyle comme les radicaux méthyle -CH₃, éthyle -C₂H₅, etc.

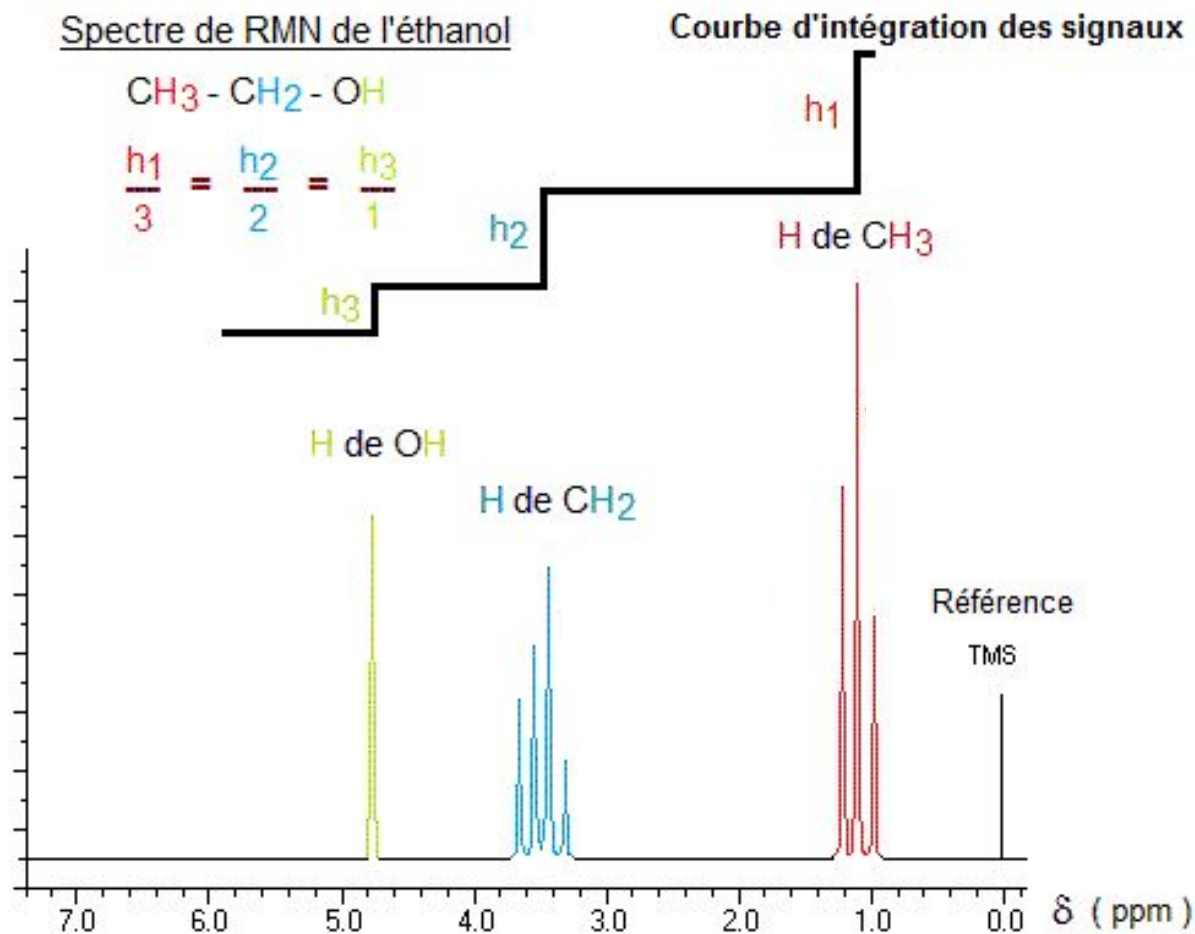
(3) -CO- : désigne le groupe C=O, présent dans les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les amides, les anhydrides d'acides, etc.

III- 2- b) Protons équivalents

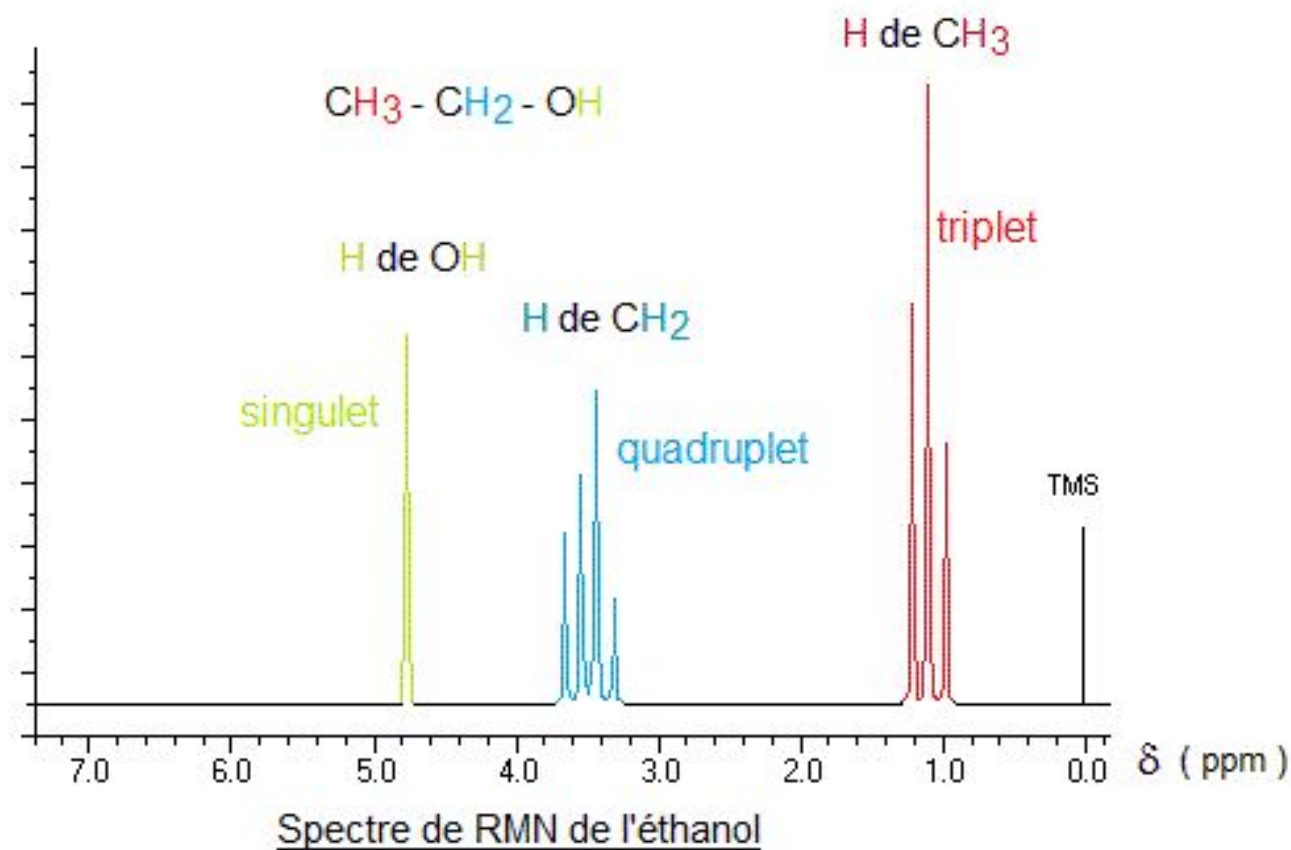


Spectre de RMN de l'éthanol


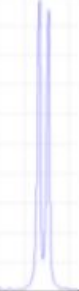
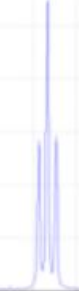
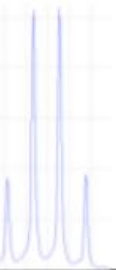



III- 2- c) Courbe d'intégration



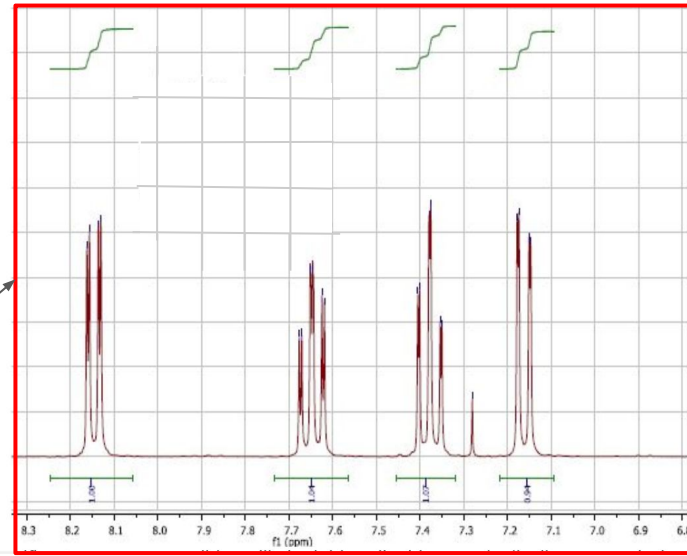
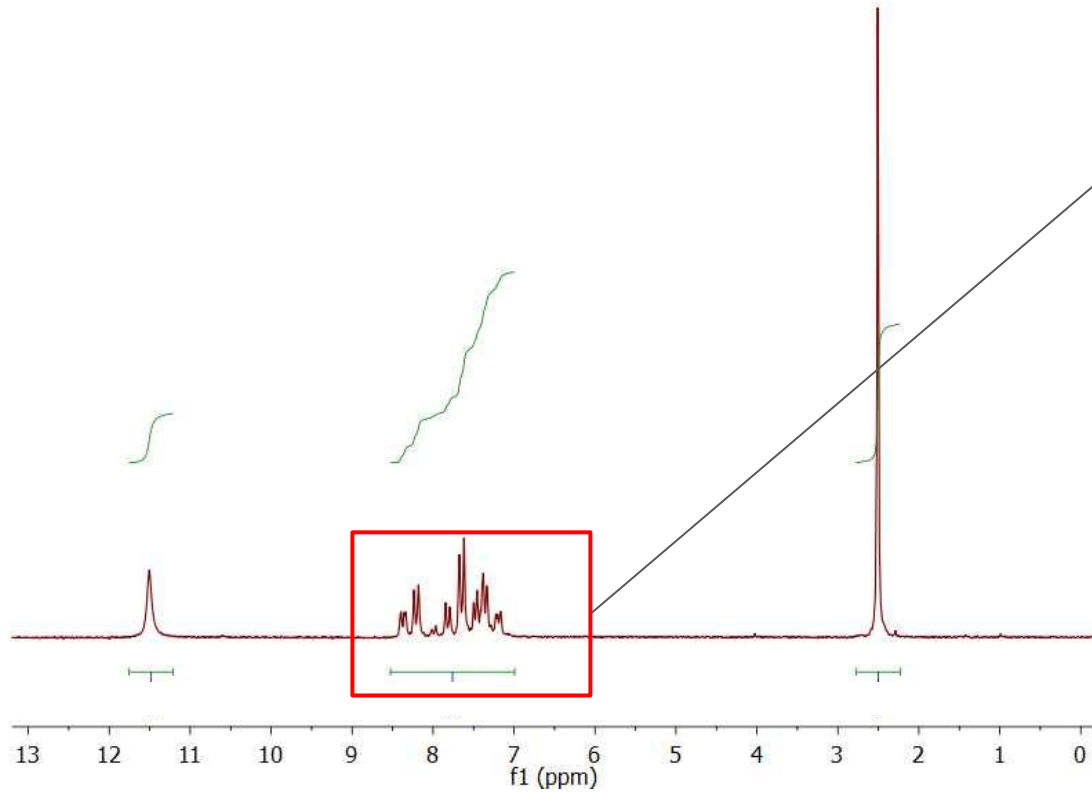
III- 2- d) Multiplicité



III- 2- d) Multiplicité

n protons voisins équivalents	0	1	2	3	4	5	+
Signal	Singulet	Doublet	Triplet	Quadruplet	Quintuplet	Sextuplet	Massif
Allure du massif							
Exemples	$\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$	$\text{CH}_3 - \text{CHCl}_2$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{NH}_2$	/

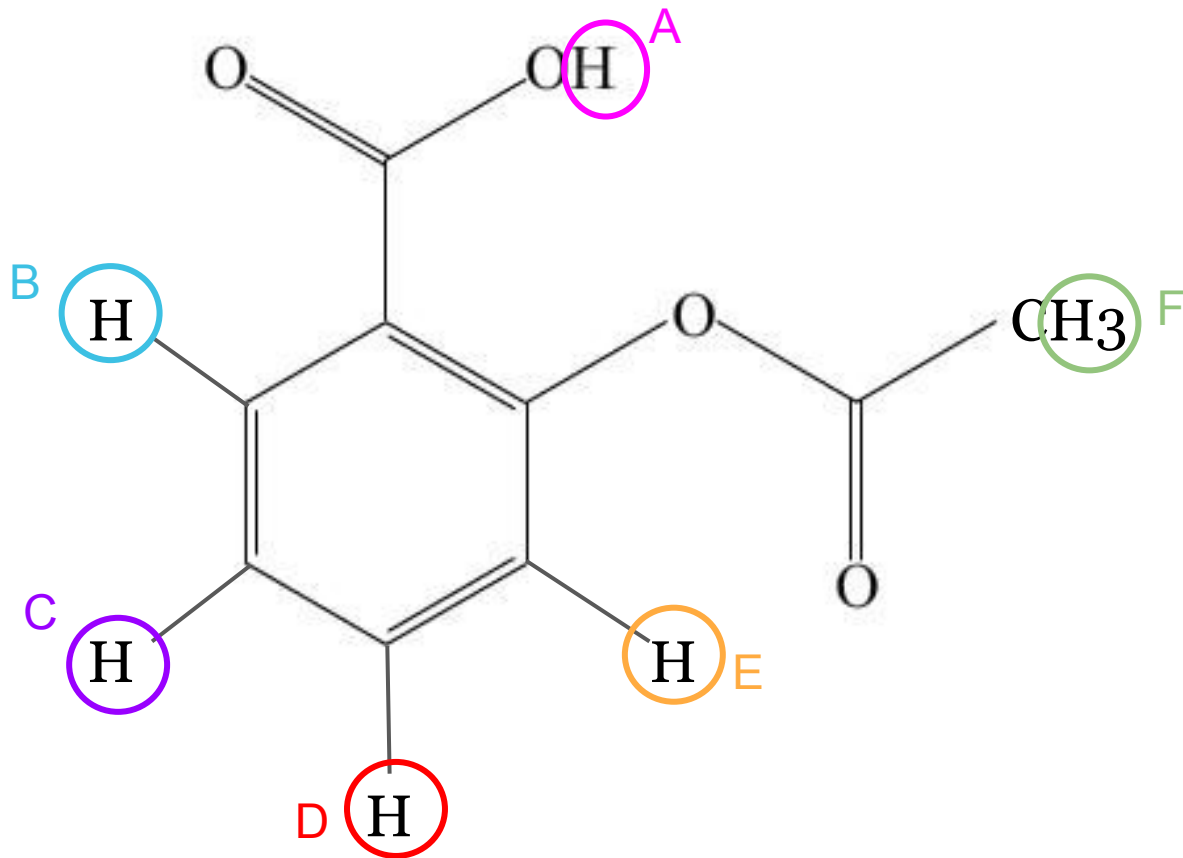
Spectre RMN de l'aspirine

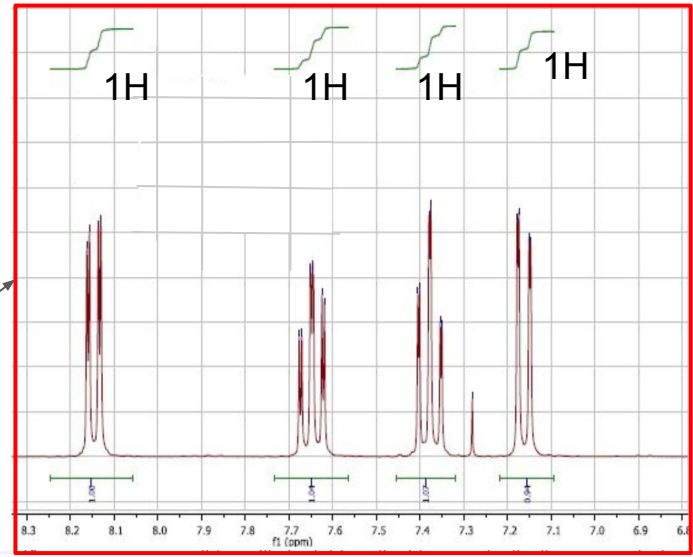
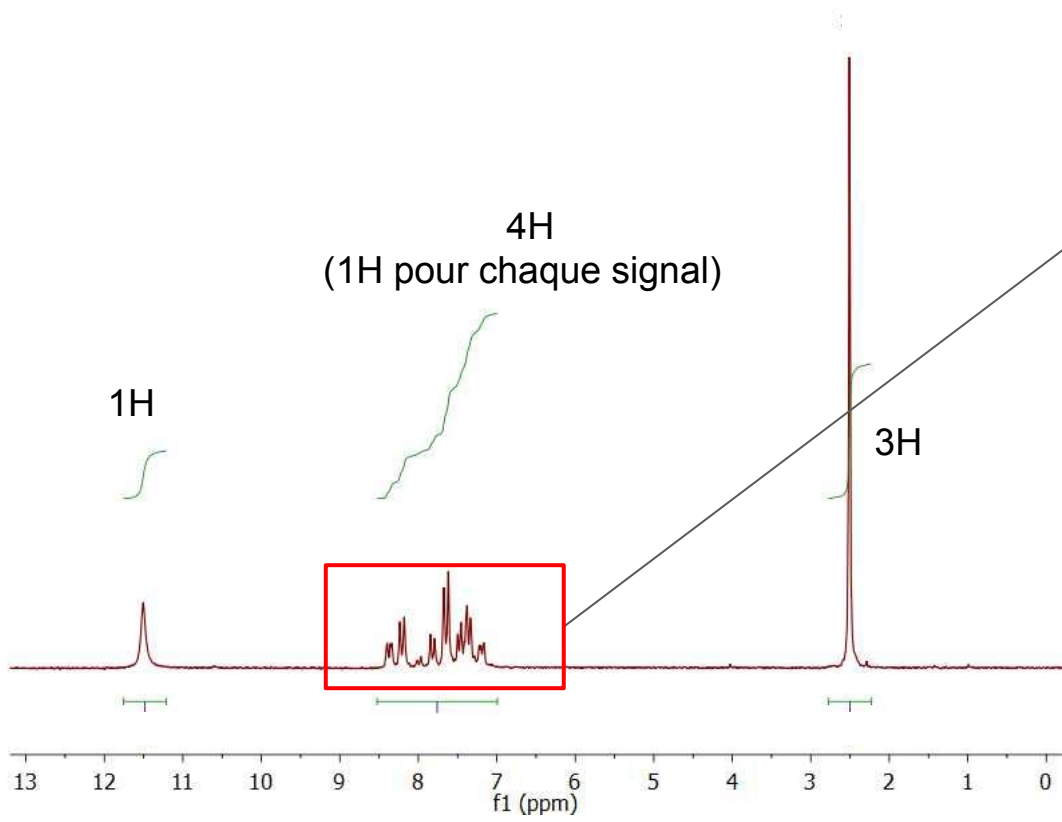


1- Compter le nombre de signaux : 6

D'où 6 groupes de protons équivalents

2- Identification des protons équivalents



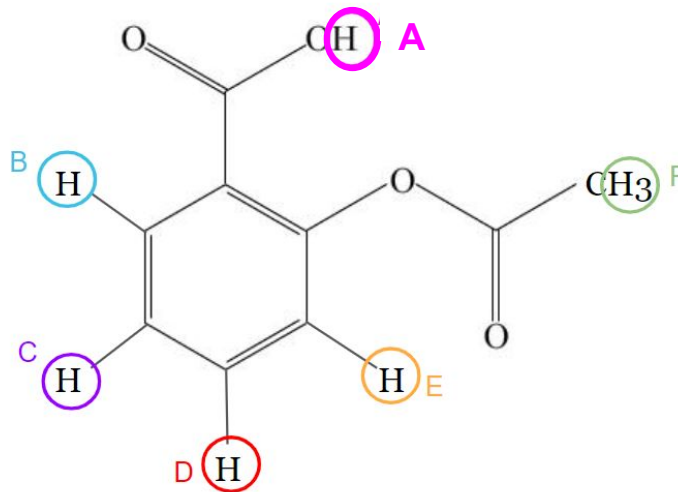


3- Etude des courbes d'intégration

4- Etude du déplacement chimique

Méthyle -CH ₃		Méthylène -CH ₂ -		Méthine -CH-	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ -C	0,9	C-CH ₂ -C	1,3	C-CH-C	1,5
CH ₃ -C-O	1,4	C-CH ₂ -C (cycle)	1,5	C-CH-C-O	2,0
CH ₃ -C=C	1,6	C-CH ₂ -C-O	1,9	C-CH-Ar	3,0
CH ₃ -Ar ⁽¹⁾	2,3	C-CH ₂ -C=C	2,3	C-CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-R ⁽²⁾⁽³⁾	2,2	C-CH ₂ -Ar	2,7	C-CH-O-R	3,7
CH ₃ -CO-Ar	2,6	C-CH ₂ -CO-R	2,4	C-CH-O-H	3,9
CH ₃ -CO-O-R	2,0	C-CH ₂ -CO-O-R	2,2	C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4	C-CH ₂ -O-R	3,4	C-CH-N	2,8
CH ₃ -CO-N-R	2,0	C-CH ₂ -O-H	3,6	C-CH-Cl	4,0
CH ₃ -O-R	3,3	C-CH ₂ -O-Ar	4,3	C-CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -OH	3,4	C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	C-CH-Br	3,6
CH ₃ -O-Ar	3,8	C-CH ₂ -N	2,5	C-CH-C-Br	1,7
CH ₃ -O-CO-R	3,7	C-CH ₂ -C=C-CO	2,4	C-CH-I	4,2
CH ₃ -N	2,3	C-CH ₂ -Cl	3,4	C-CH-C-I	1,9
CH ₃ -C=C-CO	2,0	C-CH ₂ -C-Cl	1,7	C-CH-C≡N	2,7
CH ₃ -Cl	3,0	C-CH ₂ -Br	3,3		
CH ₃ -C-Cl	1,5	C-CH ₂ -C-Br	1,7		
CH ₃ -Br	2,7	C-CH ₂ -I	3,1		
CH ₃ -C-Br	1,7	C-CH ₂ -C-I	1,8		
CH ₃ -I	2,2	-CH ₂ -C≡N	2,3		
CH ₃ -C-I	1,9	C-CH ₂ -C-C=C	1,5		
CH ₃ -C≡N	2,0	-CO-CH ₂ -Ar	3,8		

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
-C=CH ₂	5,3	R-CO-H	9,9	-C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	Ar-CO-H	9,9	R-OH	0,5-5,5
C ₆ H ₆	7,2	H-CO-O	8,0	Ar-OH	4,2-7,1
Ar-H	7,0-9,0	H-CO-N	8,0	R-NH-	0,6-5
R-C≡C-H	3,1	-CO-OH	8,5-13	R-CO-NH-	5-8,5

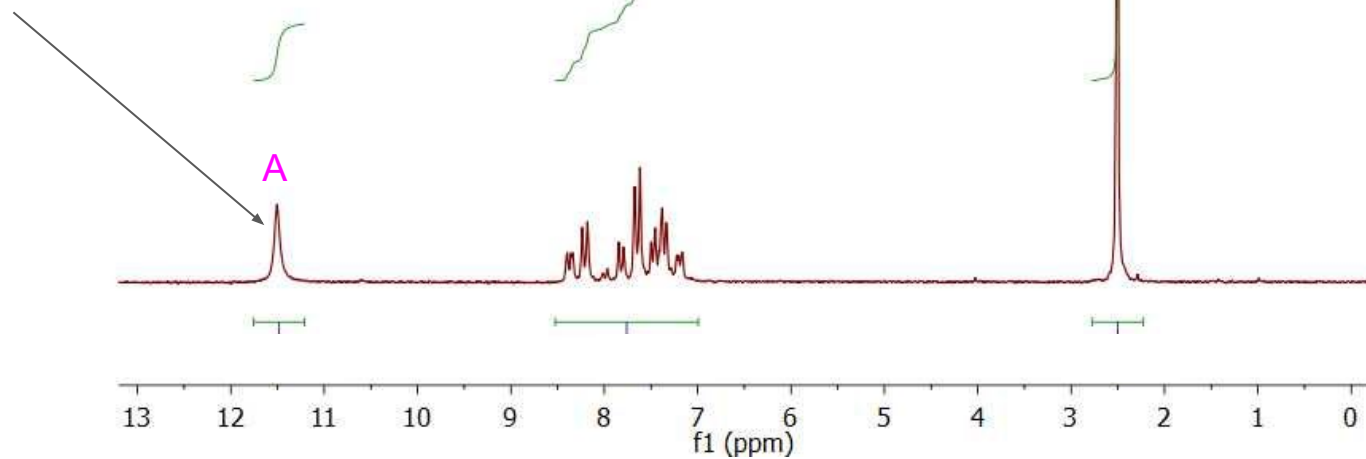


(1) Ar : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène ou ses dérivés.

(2) R : désigne un radical alkyle comme les radicaux méthyle -CH₃, éthyle -C₂H₅, etc.

(3) -CO- : désigne le groupe C=O, présent dans les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les amides, les anhydrides d'acides, etc.

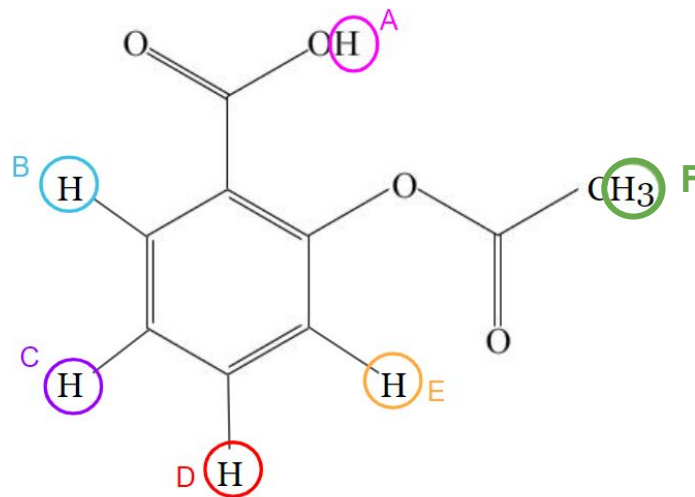
4- Etude du déplacement chimique



4- Etude du déplacement chimique

Méthyle -CH ₃		Méthylène -CH ₂ -		Méthyne -CH-	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ -C	0,9	C-CH ₂ -C	1,3	C-CH-C	1,5
CH ₃ -C-O	1,4	C-CH ₂ -C(cycle)	1,5	C-CH-C-O	2,0
CH ₃ -C=C	1,6	C-CH ₂ -C-O	1,9	C-CH-Ar	3,0
CH ₃ -Ar ⁽¹⁾	2,3	C-CH ₂ -C=C	2,3	C-CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-R ⁽²⁾⁽³⁾	2,2	C-CH ₂ -Ar	2,7	C-CH-O-R	3,7
CH ₃ -CO-Ar	2,6	C-CH ₂ -CO-R	2,4	C-CH-O-H	3,9
CH ₃ -CO-O-R	2,0	C-CH ₂ -CO-O-R	2,2	C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4	C-CH ₂ -O-R	3,4	C-CH-N	2,8
CH ₃ -CO-N-R	2,0	C-CH ₂ -O-H	3,6	C-CH-Cl	4,0
CH ₃ -O-R	3,3	C-CH ₂ -O-Ar	4,3	C-CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -OH	3,4	C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	C-CH-Br	3,6
CH ₃ -O-Ar	3,8	C-CH ₂ -N	2,5	C-CH-C-Br	1,7
CH ₃ -O-CO-R	3,7	C-CH ₂ -C=C-CO	2,4	C-CH-I	4,2
CH ₃ -N	2,3	C-CH ₂ -Cl	3,4	C-CH-C-I	1,9
CH ₃ -C=C-CO	2,0	C-CH ₂ -C-Cl	1,7	C-CH-C≡N	2,7
CH ₃ -Cl	3,0	C-CH ₂ -Br	3,3		
CH ₃ -C-Cl	1,5	C-CH ₂ -C-Br	1,7		
CH ₃ -Br	2,7	C-CH ₂ -I	3,1		
CH ₃ -C-Br	1,7	C-CH ₂ -C-I	1,8		
CH ₃ -I	2,2	-CH ₂ -C≡N	2,3		
CH ₃ -C-I	1,9	C-CH ₂ -C-C=C	1,5		
CH ₃ -C≡N	2,0	-CO-CH ₂ -Ar	3,8		

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
-C=CH ₂	5,3	R-CO-H	9,9	-C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	Ar-CO-H	9,9	R-OH	0,5-5,5
C ₆ H ₅	7,2	H-CO-O	8,0	Ar-OH	4,2-7,1
Ar-H	7,0-9,0	H-CO-N	8,0	R-NH-	0,6-5
R-C≡C-H	3,1	-CO-OH	8,5-13	R-CO-NH-	5-8,5

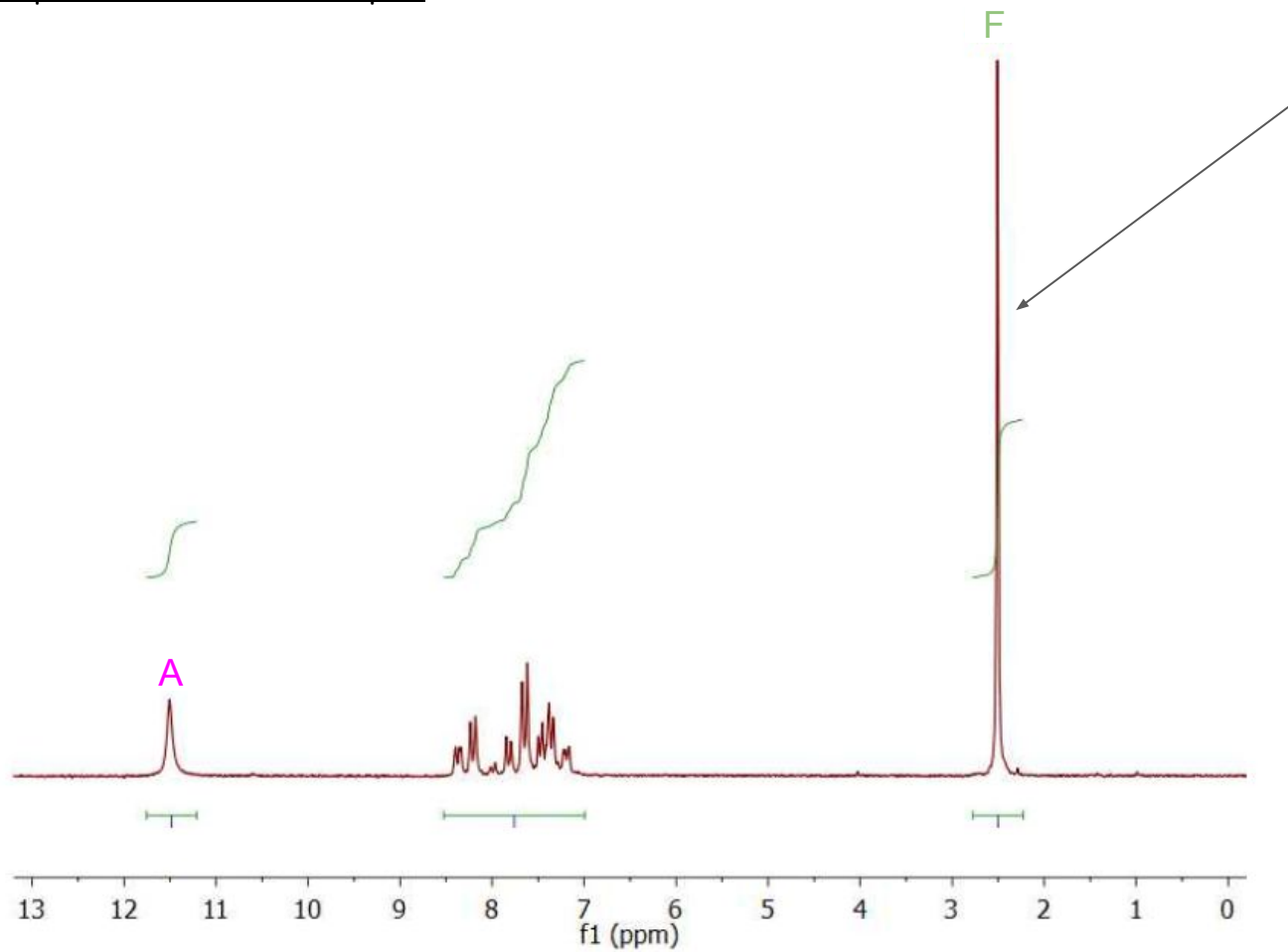


(1) Ar : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène c1ccccc1 ou ses dérivés.

(2) R : désigne un radical alkyle comme les radicaux méthyle -CH₃, éthyle -C₂H₅, etc.

(3) -CO- : désigne le groupe C=O, présent dans les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les amides, les anhydrides d'acides, etc.

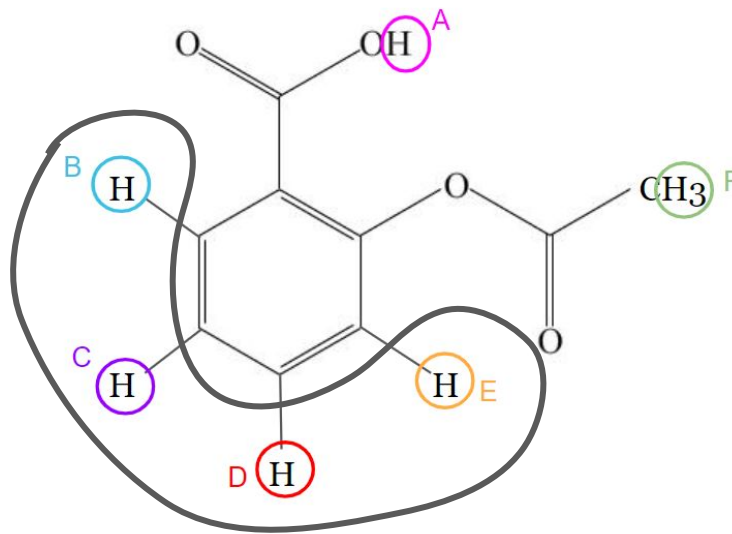
4- Etude du déplacement chimique



4- Etude du déplacement chimique

Méthyle -CH ₃		Méthylène -CH ₂ -		Méthyne -CH-	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ -C	0,9	C-CH ₂ -C	1,3	C-CH-C	1,5
CH ₃ -C-O	1,4	C-CH ₂ -C (cycle)	1,5	C-CH-C-O	2,0
CH ₃ -C=C	1,6	C-CH ₂ -C-O	1,9	C-CH-Ar	3,0
CH ₃ -Ar ⁽¹⁾	2,3	C-CH ₂ -C=C	2,3	C-CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-R ⁽²⁾⁽³⁾	2,2	C-CH ₂ -Ar	2,7	C-CH-O-R	3,7
CH ₃ -CO-Ar	2,6	C-CH ₂ -CO-R	2,4	C-CH-O-H	3,9
CH ₃ -CO-O-R	2,0	C-CH ₂ -CO-O-R	2,2	C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4	C-CH ₂ -O-R	3,4	C-CH-N	2,8
CH ₃ -CO-N-R	2,0	C-CH ₂ -O-H	3,6	C-CH-Cl	4,0
CH ₃ -O-R	3,3	C-CH ₂ -O-Ar	4,3	C-CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -OH	3,4	C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	C-CH ₂ -Br	3,6
CH ₃ -O-Ar	3,8	C-CH ₂ -N	2,5	C-CH-C-Br	1,7
CH ₃ -O-CO-R	3,7	C-CH ₂ -C=C-CO	2,4	C-CH-I	4,2
CH ₃ -N	2,3	C-CH ₂ -Cl	3,4	C-CH-C-I	1,9
CH ₃ -C=C-CO	2,0	C-CH ₂ -C-Cl	1,7	C-CH-C≡N	2,7
CH ₃ -Cl	3,0	C-CH ₂ -Br	3,3		
CH ₃ -C-Cl	1,5	C-CH ₂ -C-Br	1,7		
CH ₃ -Br	2,7	C-CH ₂ -I	3,1		
CH ₃ -C-Br	1,7	C-CH ₂ -C-I	1,8		
CH ₃ -I	2,2	-CH ₂ -C≡N	2,3		
CH ₃ -C-I	1,9	C-CH ₂ -C-C=C	1,5		
CH ₃ -C≡N	2,0	-CO-CH ₂ -Ar	3,8		

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
-C=CH ₂	5,3	R-CO-H	9,9	-C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	Ar-CO-H	9,9	R-OH	0,5-5,5
C-H	7,2	H-CO-O	8,0	Ar-OH	4,2-7,1
Ar-H	7,0-9,0	H-CO-N	8,0	R-NH-	0,6-5
R-C≡C-H	3,1	-CO-OH	8,5-13	R-CO-NH-	5-8,5

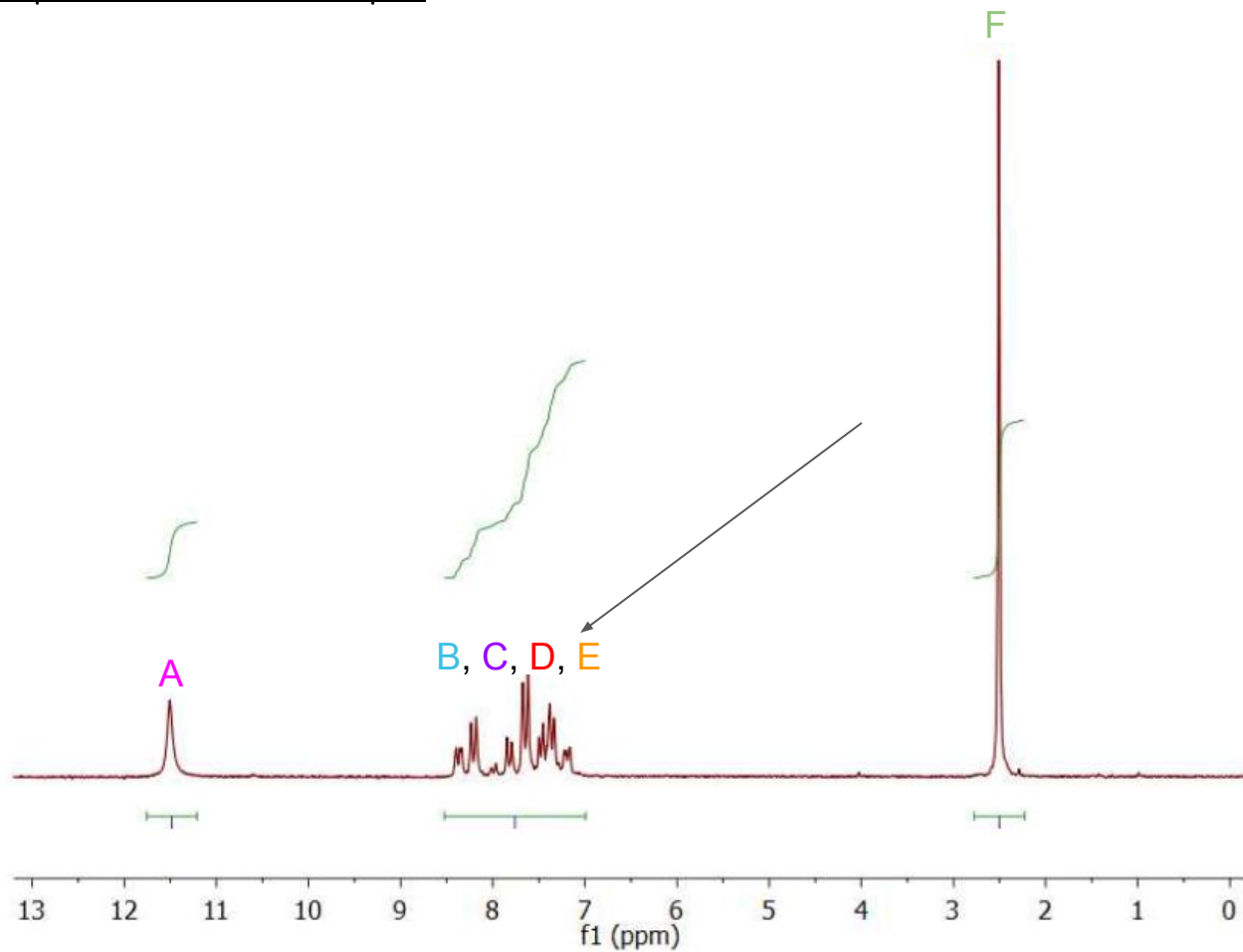


(1) Ar : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène c1ccccc1 ou ses dérivés.

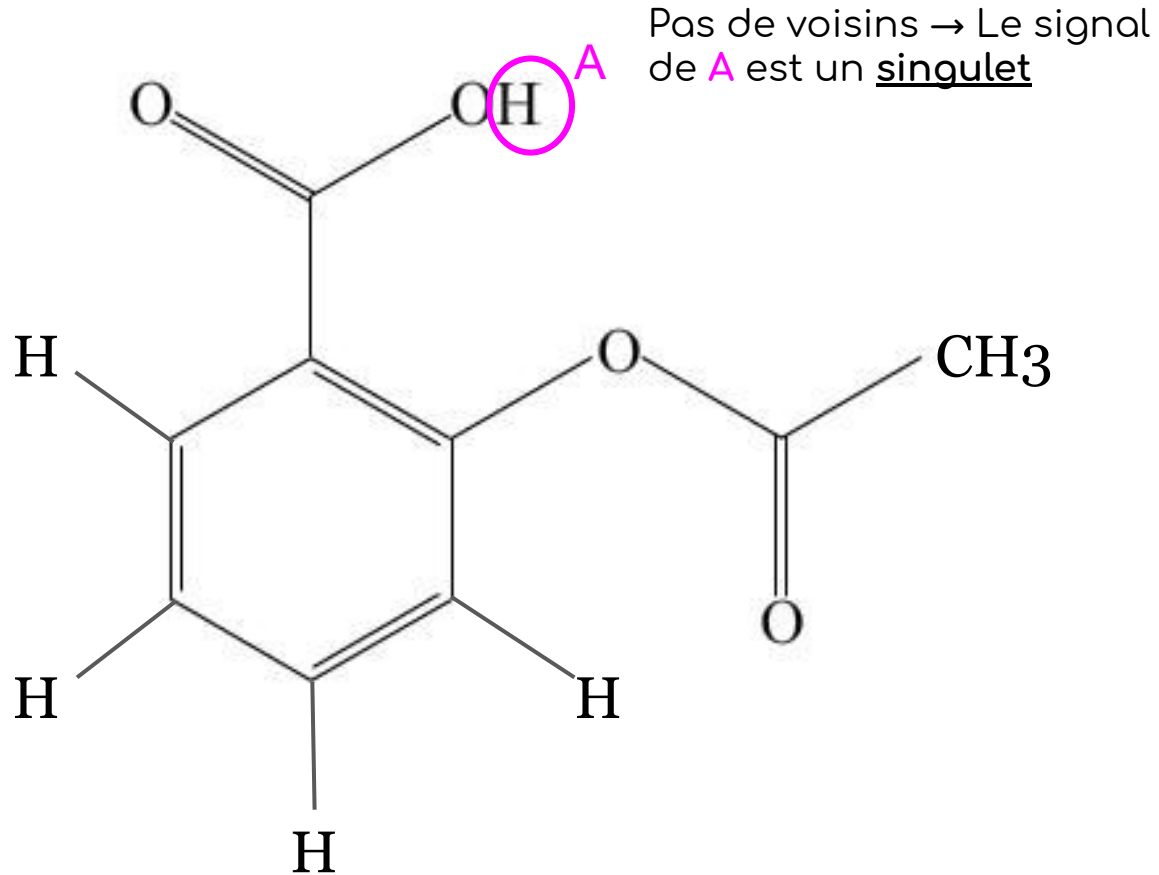
(2) R : désigne un radical alkyle comme les radicaux méthyle -CH₃, éthyle -C₂H₅, etc.

(3) -CO- : désigne le groupe C=O, présent dans les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les amides, les anhydrides d'acides, etc.

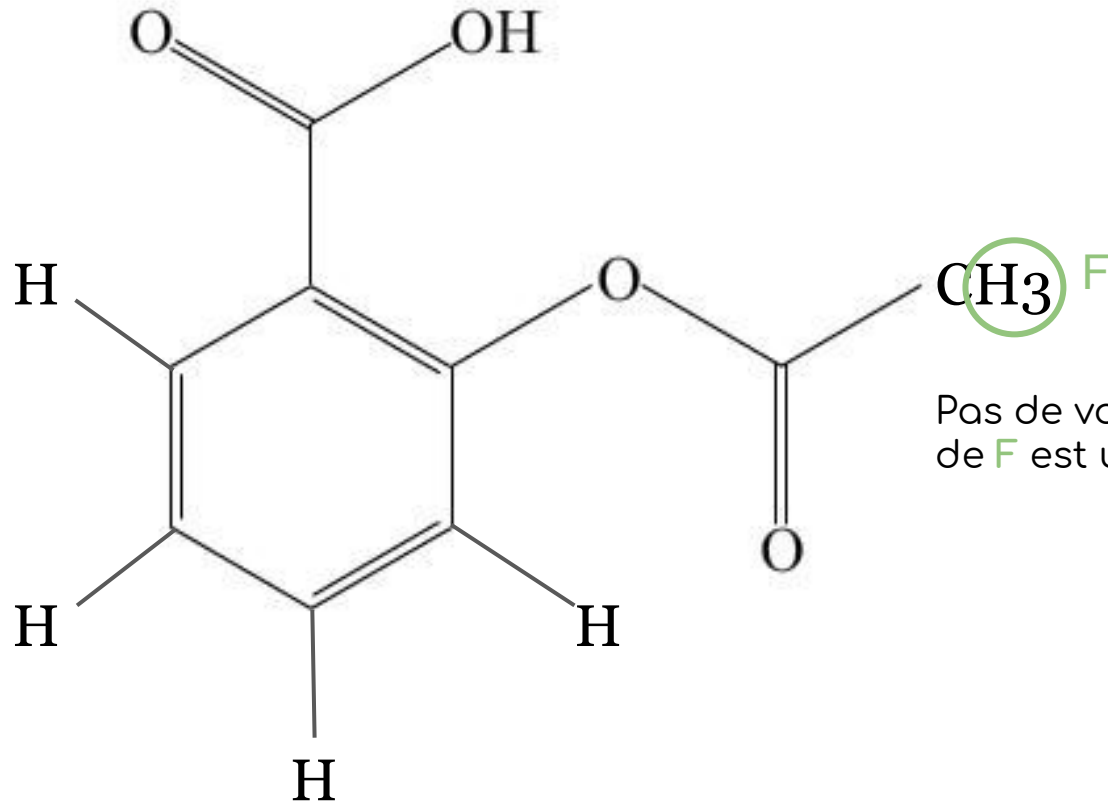
4- Etude du déplacement chimique



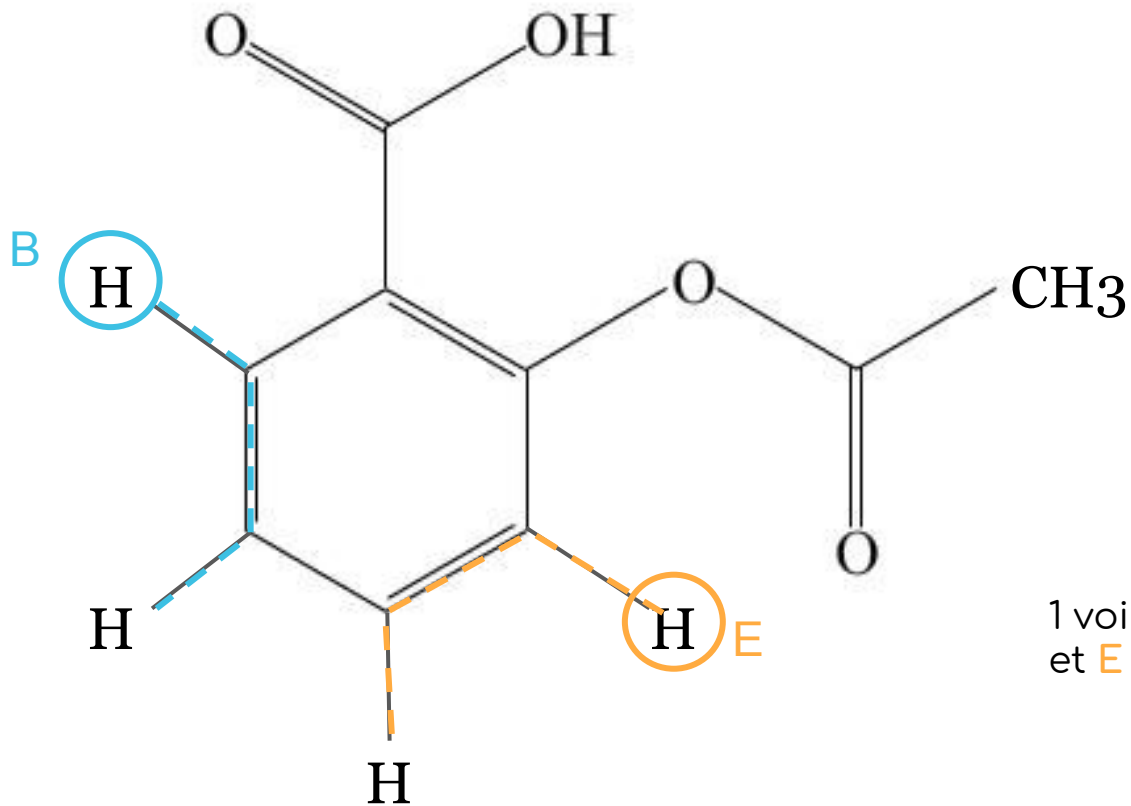
5-Etude de la multiplicité



5-Etude de la multiplicité

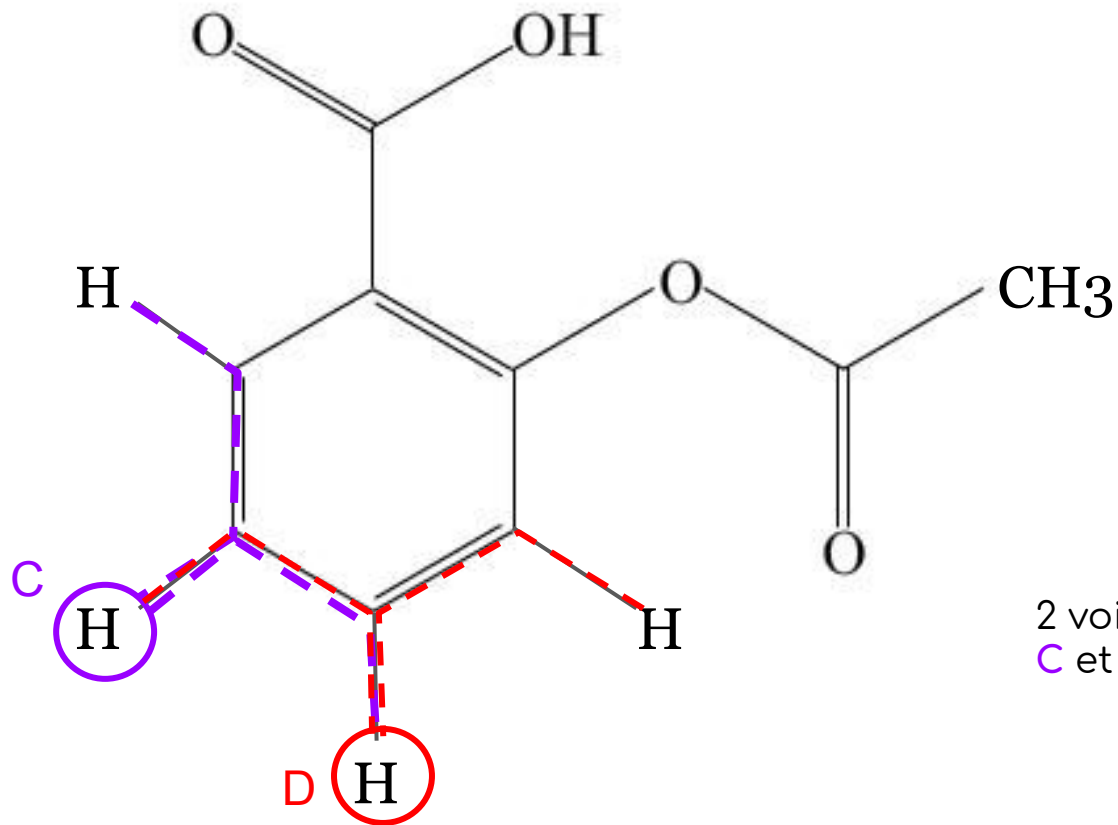


5-Etude de la multiplicité

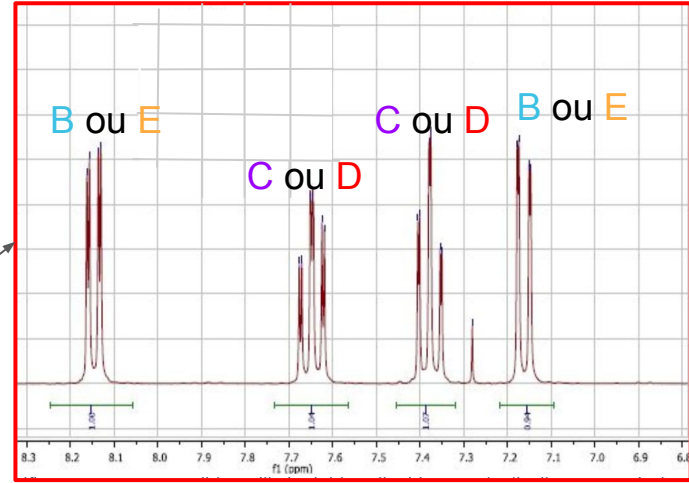
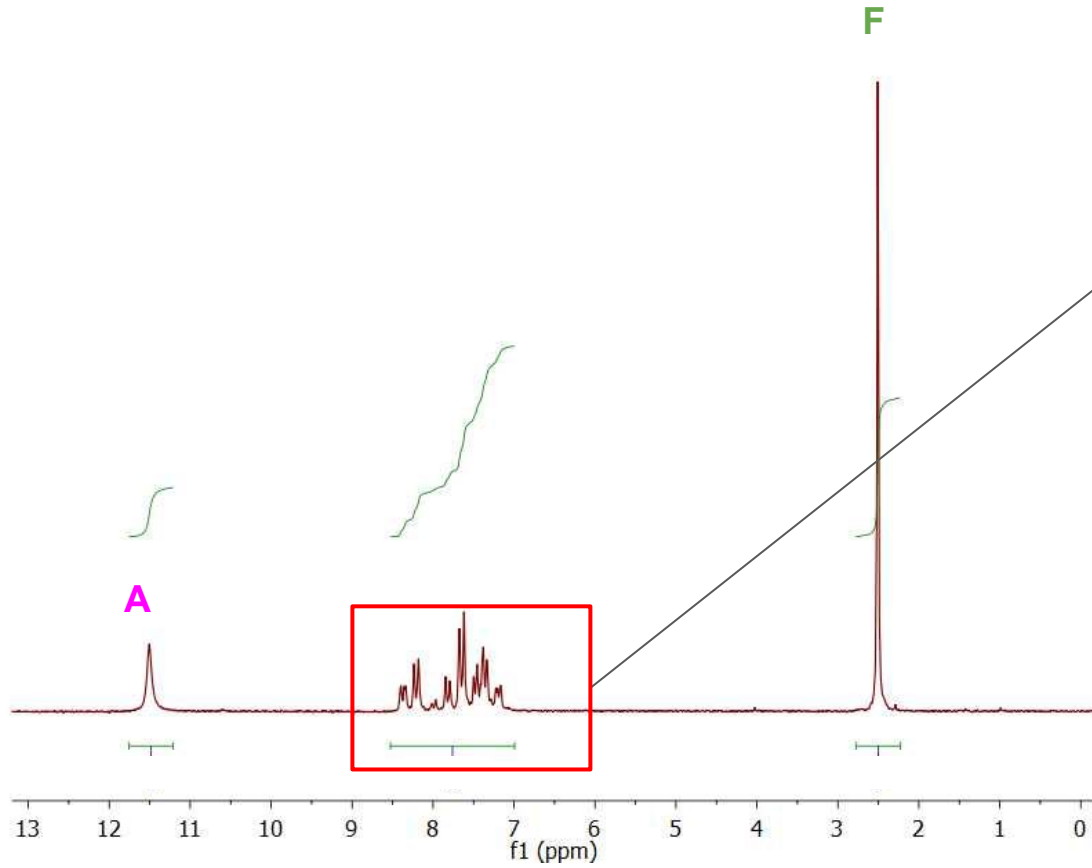


1 voisin → les signaux de **B** et **E** sont des doublets

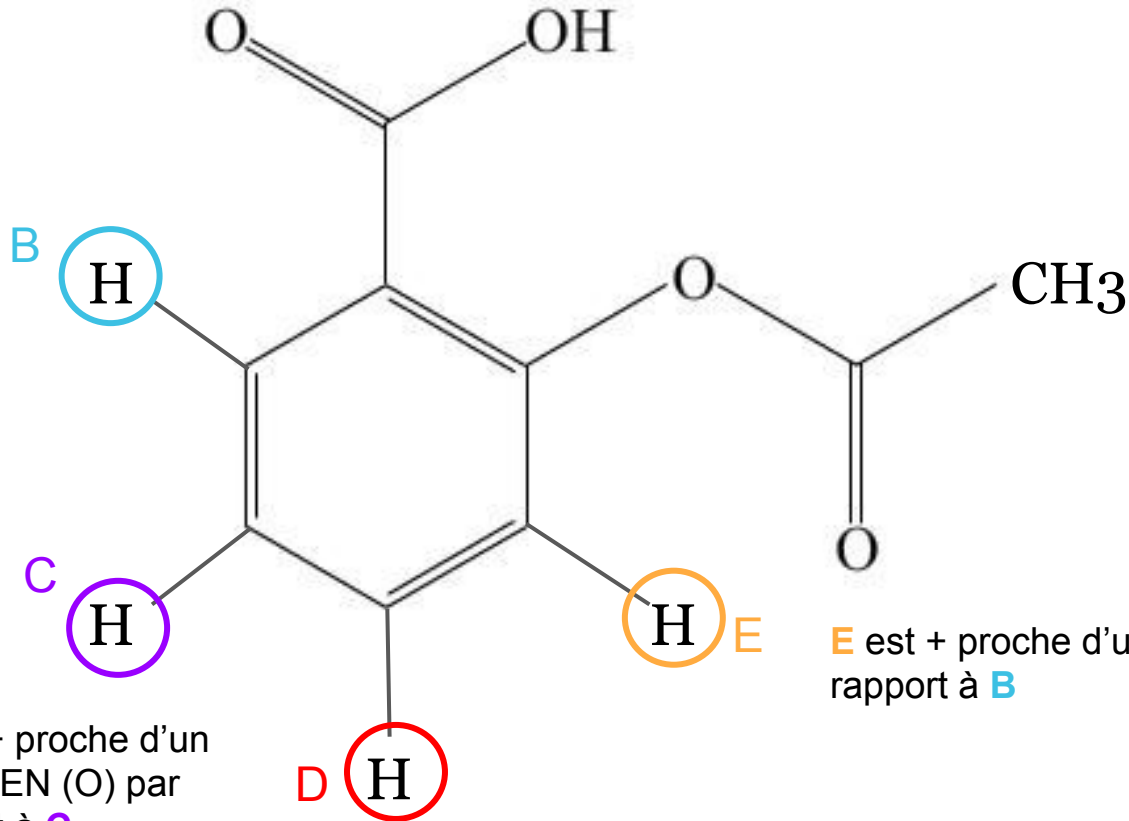
5-Etude de la multiplicité



Spectre RMN de l'aspirine



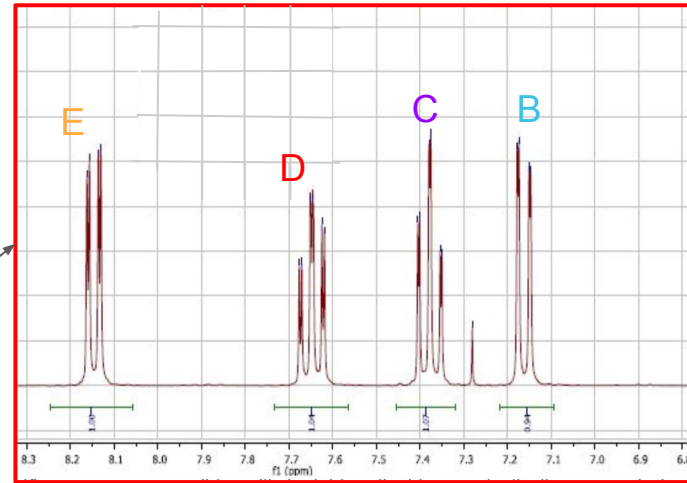
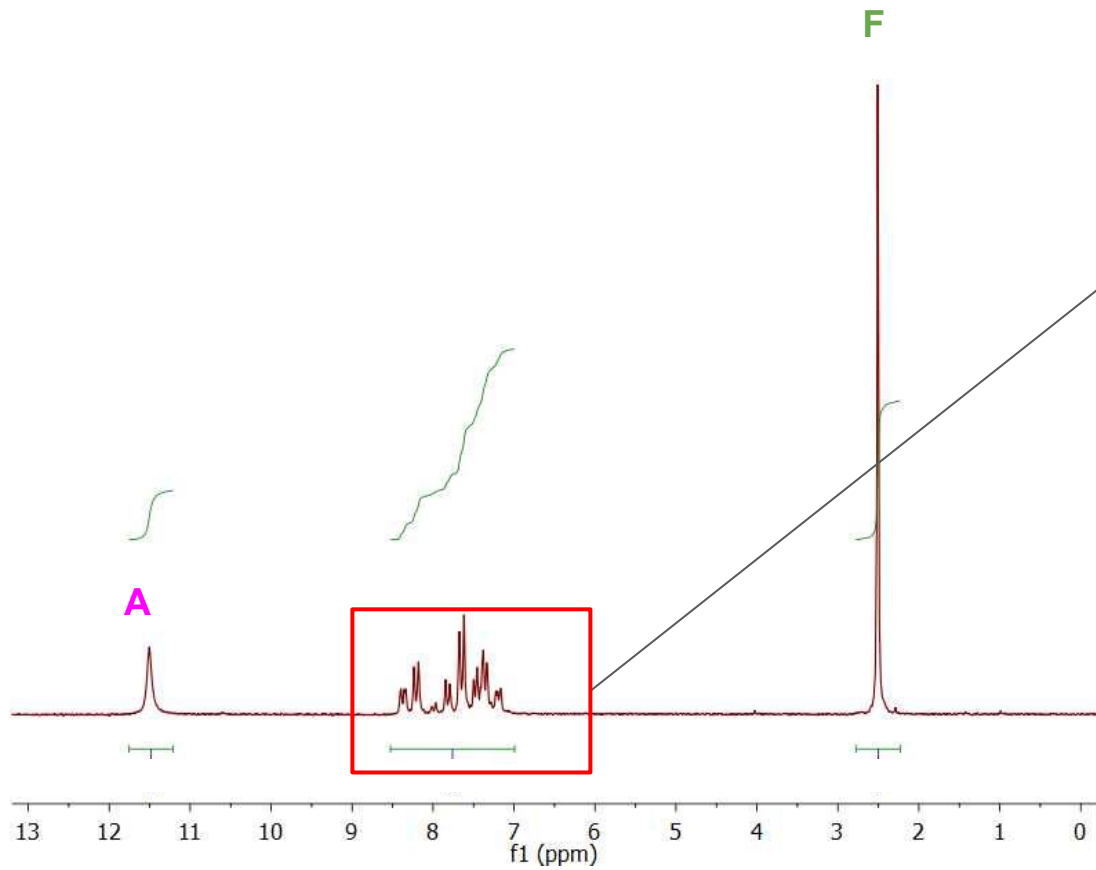
6- Observer l'environnement chimique



D est + proche d'un atome EN (O) par rapport à **C**

E est + proche d'un atome EN (O) par rapport à **B**

Conclusion



Conclusion

