

Complément à l'article « La démarche d'investigation pour motiver les étudiants : exemple d'un TP sur la spectroscopie infrarouge », Xavier Bataille, Erwan Beauvineau, Nicolas Cheymol, Vincent Mas et Michel Vigneron (*L'Act. Chim.*, 2009, 334, p. 41)

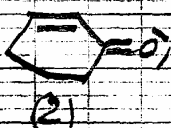
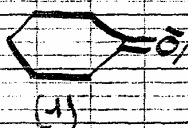
Quelques exemples de fiches bilan

Sujet 1 : Influence d'une double liaison C=C conjuguée sur la liaison C=O.

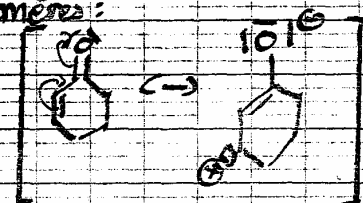
Problématique:

L'influence de la double liaison C=C sur la fonction cétone.

Pour cela je choisis 2 molécules:



Pour la molécule (2) 2-cyclohexanone, il y a des effets mésomères:



Donc la double liaison C=C est alternativement simple et double.

donc  $k' < k$  avec  $k'$  le nombre d'onde de (2) et  $k$  le nombre d'onde de (1).

Car une double liaison a un nombre d'onde supérieur à celle d'une liaison simple.

$$\text{Alors } \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k'}{\mu}} < \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

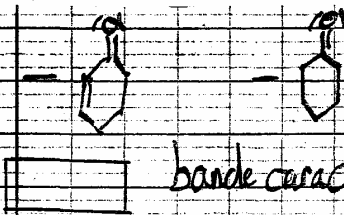
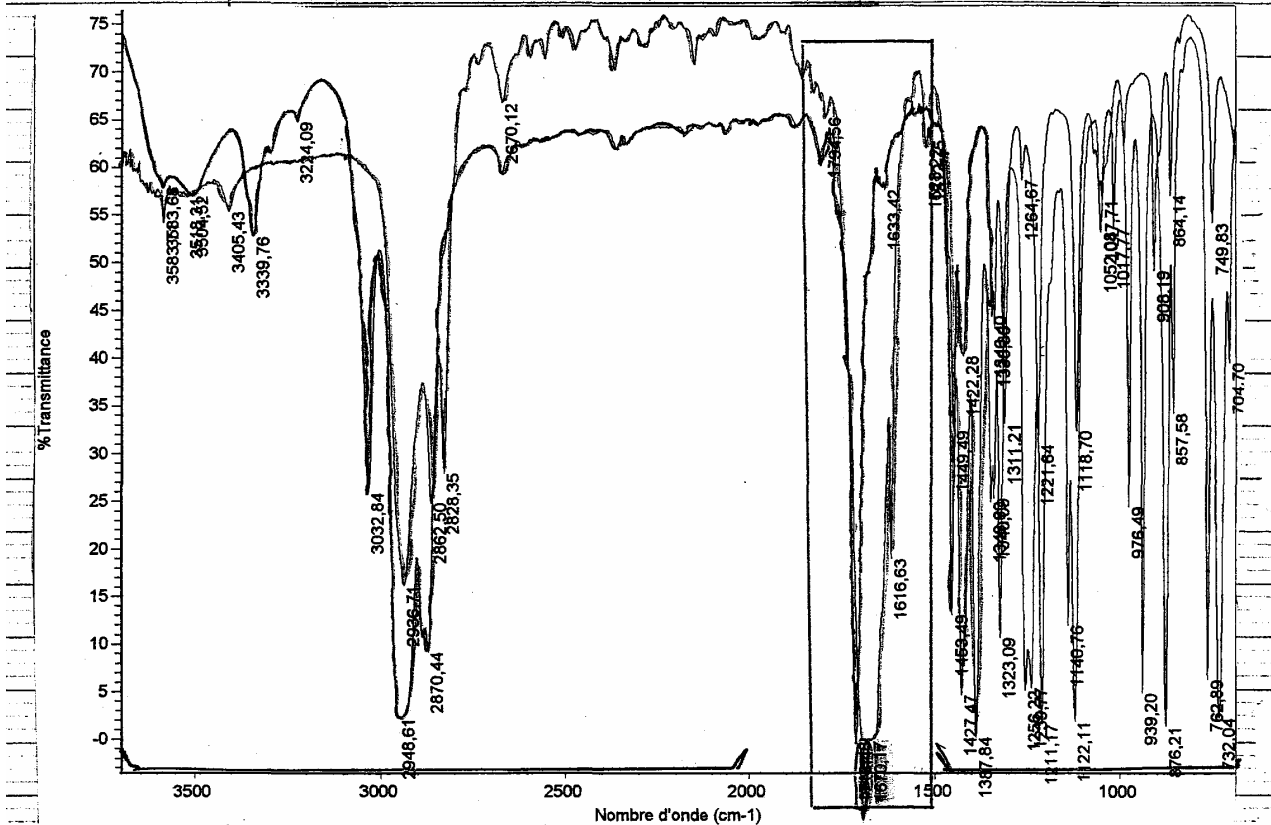
$$\boxed{\nu_{C=O} < \nu_{C=O}}$$

$\nu_{C=O} \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$

Gr expérimentalement nous trouvons

$\nu_2 = 1670 \text{ cm}^{-1}$

$\nu_1 = 1712, 48 \text{ cm}^{-1}$



bande caractéristique des molécules (1) et (2)

trace des molécules (1) et (2)

On aurait pu faire un zoom sur la bande caractéristique des molécules (1) et (2)

**Conclusion** : l'étudiant a choisi ses molécules et a mis en évidence la diminution du nombre d'onde de la liaison C=O.

Sujet 2 : Influence de la liaison hydrogène sur la bande de la liaison O-H.

Objectif : vérification de la différence du nombre d'onde de la liaison O-H entre l'alcool libre et lié.

Dans la table des nombres d'onde, nous avons remarqué qu'il y avait une différence entre le nombre d'onde de l'alcool libre et de l'alcool lié. L'alcool libre étant un alcool ne pouvant pas développer de liaisons hydrogène avec son entourage, contrairement à l'alcool lié. Nous avons donc décidé la problématique suivante : comment mettre en évidence cette différence avec la spectroscopie IR

Pour répondre à ce problème, nous devons donc "séparer" les molécules d'alcool grâce à un solvant.

Nous avons choisi le cyclohexanol :



Le solvant est choisi comme ayant une structure semblable à celle de l'alcool et ne présentant pas beaucoup de fonctionnalités : le cyclohexane

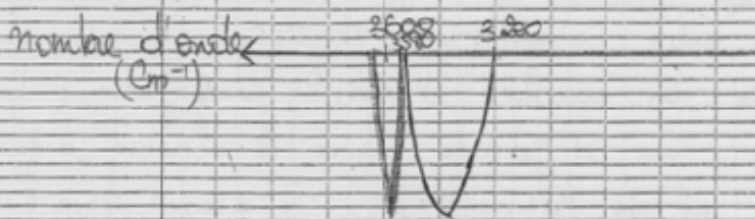


1<sup>ère</sup> étape : miscibilité des liquides

On effectue le mélange des deux liquides : cyclohexane et cyclohexanol et on constate qu'ils sont bien miscibles.

2<sup>e</sup> étape : dilution du cyclohexanol dans le cyclohexane.

Prévision du spectre I.R que l'on devrait obtenir.



liaison O-H pour l'alcool lié  
liaison O-H pour l'alcool libre

3<sup>e</sup> étape : vérification avec la spectroscopie IR  
cf courbes.

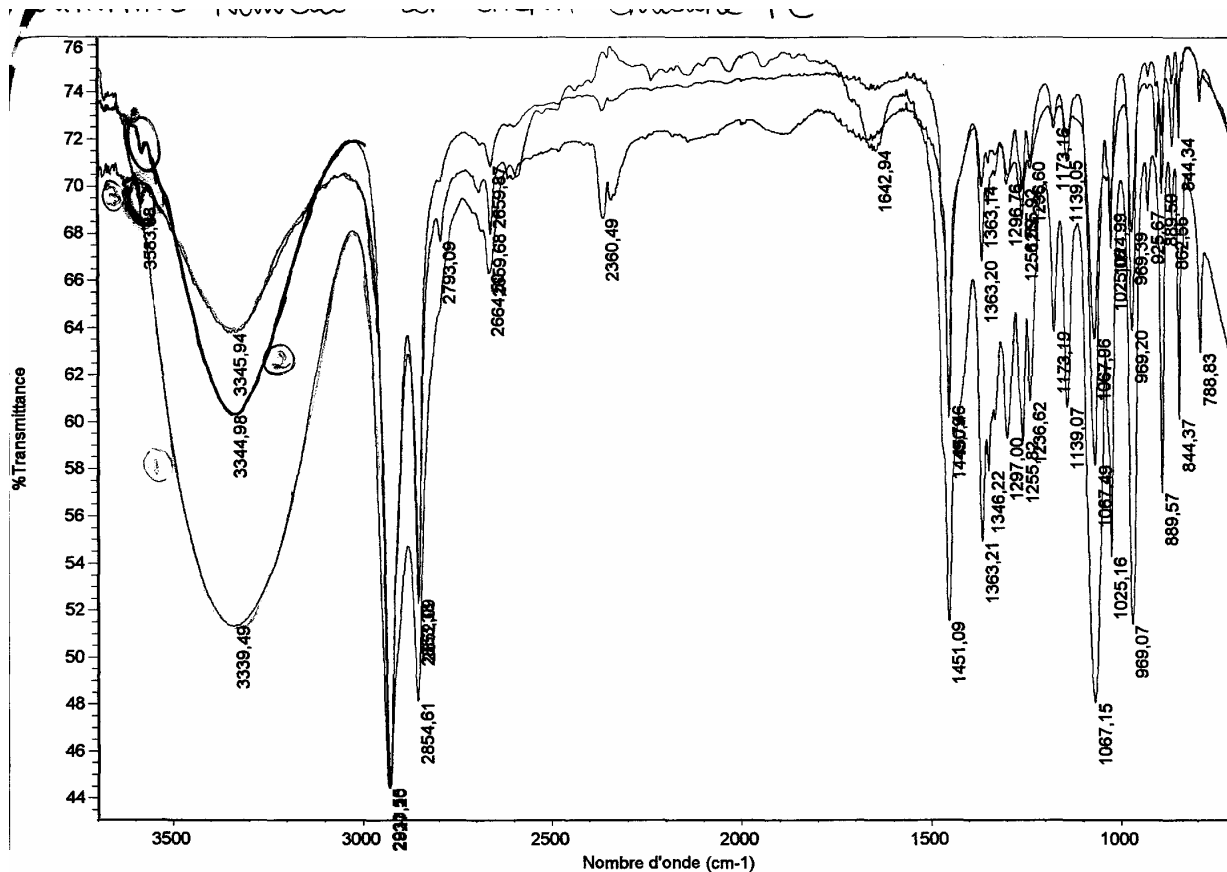
① Correspond au cyclohexanol pur, on remarque l'absence de pic fin correspondant à la liaison O-H libre. Cela confirme donc la prévision.

② Correspond à une première dilution du cyclohexanol dans le cyclohexane. On remarque l'apparition d'un pic fin témoignant de la liaison O-H libre.

③ Correspond à une deuxième dilution, où le cyclohexanol est beaucoup plus dilué que dans la première. On remarque que le pic témoignant de la liaison O-H libre est au peu plus marqué que pour la ②.

Ces courbes nous permettent donc de confirmer nos prévisions spectrales à IR pour les liaisons O-H libre et liée. Elles nous permettent aussi de voir que pour avoir un ~~petit~~ pic de forte intensité, il faut énormément diluer le cyclohexanol dans le cyclohexane.

Conclusion : la différence de la liaison O-H libre et liée est donc mise en évidence en diluant un alcool et en étudiant son spectre IR, un pic fin vers 3300 témoignant de la liaison O-H libre.



- ① Solution de cyclohexanol non diluée
- ② Solution de cyclohexanol un peu diluée avec du cyclohexane
- ③ Solution de cyclohexanol la plus diluée avec du cyclohexane.

**Conclusion** : l'étudiant a choisi ses molécules et a mis en évidence partiellement la bande « OH libre ». Si la solution avait été davantage diluée (l'étudiant n'a pas communiqué le facteur de dilution du cyclohexanol dans le cyclohexane), le phénomène aurait été mieux observé.



Sujet 3 : Peut-on distinguer des amines primaires et secondaires ?

Problématique : Les amines secondaires ont toujours des liaisons N-H, les primaires ont deux protons. En est-il toujours ainsi ? Vérifions cette hypothèse avec un exemple d'amines tertiaire, secondaire et primaire.

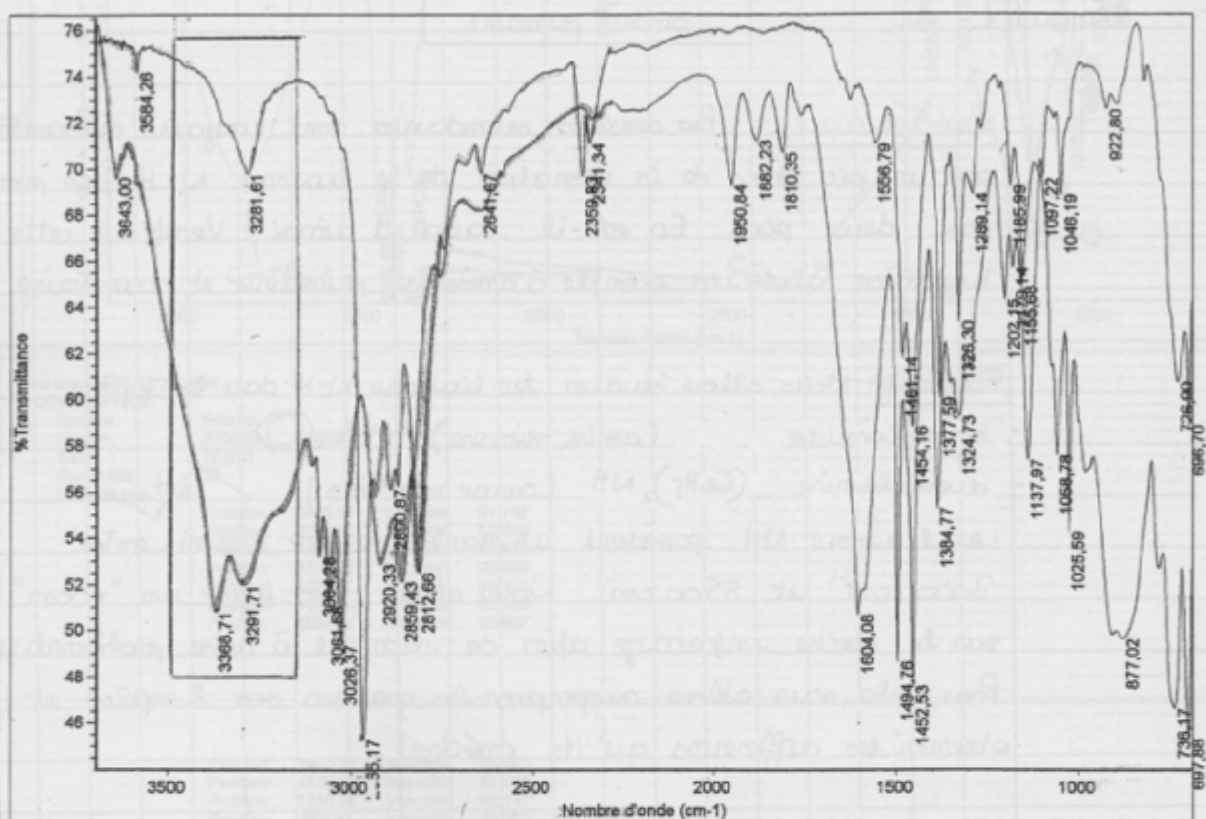
Objectif : Nous allons étudier les liaisons N-H dans les espèces - benzylamine (amine primaire)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$  et diéthylamine (amine secondaire)  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ .

Les liaisons N-H possèdent un moment dipolaire entre 3000  $\text{cm}^{-1}$  et 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Nous allons donc faire un "com" sur le spectre infrarouge afin de répondre à notre problématique. Pour cela, nous allons préparer les groupes des 2 espèces et observer les différences qui ils possèdent.

Expérience : Nous allons utiliser un spectrophotomètre TR pour des espèces liquide. Pour cela on utilise des pastilles de NaCl. À titre de fait pas prendre les pastilles à mains nues, il y aura neutralisation avec l'eau de la peau. Les pastilles sont utilisées dans un premier temps pour faire le blanc (eau et l'air). Puis il faut mettre du liquide (après avoir lavé les pastilles de NaCl). À titre de fait pas mettre trop de produit sur la pastille sinon nous obtenons un spectre concave.

À la fin de l'expérience, il faut laver les pastilles à l'aide de dichlorométhane.

Résultat de l'expérience : cf graphique



i, la courbe en bleue représente le spectrographe de l'amine primaire  
 la courbe rose représente le spectrographe de l'amine secondaire

on observe que pour un nombre d'onde compris entre 3000 et 3500  $\text{cm}^{-1}$ ; on observe 2 pics pour la courbe rose et un seul pic pour la courbe bleue

Donc cela confirme le fait que pour une amine primaire on observe 2 pics et 1 seul pour une amine secondaire donc notre problématique est vérifiée

**Conclusion :** l'étudiant a choisi ses molécules et a mis en évidence le phénomène qu'il cherchait à observer. On constate néanmoins une grande disparité entre les deux spectres, ce qui mériterait d'être détaillé.