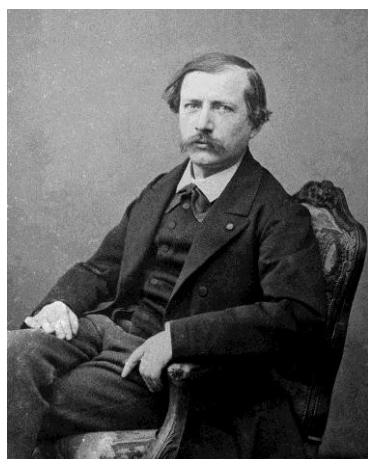


- Description et caractérisation des entités chimiques organiques -

Notions et contenus	Capacités exigibles
Familles d'entités chimiques organiques - Familles fonctionnelles en chimie organique : amine, amide, cétone, aldéhyde, alcool, thiol, ester, acide carboxylique, hémicétal et acétal, anhydride phosphorique. - Familles d'entités chimiques intervenant dans la chimie du vivant : ◦ sucres (ou oses) et autres glucides ; ◦ acides gras, triglycérides, phosphoglycérides et autres lipides ; ◦ acides aminés, peptides et protéines ; ◦ nucléosides, nucléotides, acides nucléiques.	- Reconnaître et nommer les familles fonctionnelles présentes dans la représentation d'une entité chimique. - Reconnaître et nommer la famille à laquelle appartient une entité chimique intervenant dans la chimie du vivant.
Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge - Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant. - Transmittance, absorbance.	- Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à la nature et à l'énergie de la transition associée. - Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une entité chimique organique.
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton - Exploitation de spectres RMN ^1H . Déplacement chimique, intégration. - Multiplicité d'un signal : couplages du premier ordre A_mX_p et $A_mM_pX_q$.	- Confirmer ou attribuer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton et de tables de nombres d'onde ou de déplacements chimiques caractéristiques.

Jusqu'au début du 19^{ème} siècle, la **chimie organique** avait pour objet l'**étude des substances issues des organismes vivants**, qu'ils soient animaux ou végétaux. Les chimistes pensaient en effet que les composés issus des organismes vivants étaient trop complexes de par leur structure pour que l'Homme puisse les synthétiser, cette synthèse nécessitant l'intervention d'une force « vitale ». La chimie organique s'oppose ainsi à la **chimie inorganique** (ou chimie minérale) qui s'intéresse aux **substances issues du monde minéral** (la terre, l'eau, l'atmosphère).



Marcelin Berthelot

Mais l'essor de la chimie organique au 19^{ème} siècle a mis un coup d'arrêt à cette théorie du vitalisme : dès 1816, Michel-Eugène Chevreul (1786-1889) montre qu'il est possible de transformer les corps gras en savons. En 1828, Friedrich Wöhler (1800-1882) réussit la première synthèse de l'urée, une molécule présente dans l'urine. Sans oublier le rôle de Marcelin Berthelot (1827-1907) qui s'est consacré à la synthèse organique de 1850 à 1865 en reconstituant le méthane, le méthanol, l'éthylène et le benzène ...

La chimie organique désigne désormais la **chimie des composés du carbone**, que ces molécules existent naturellement ou qu'elles soient créées de toute pièce par l'Homme. Dans les molécules organiques, on trouve essentiellement, **à côté du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote**, voire d'autres éléments comme le soufre, le phosphore, le silicium, le magnésium ; les éléments autres que C et H sont appelés **hétéroatomes**.

L'objet de ce chapitre est de comprendre comment on peut, malgré leur immense diversité, classer les différentes molécules organiques en différentes familles, puis de présenter des méthodes spectroscopiques permettant d'identifier ces entités.

I- Les familles d'entités chimiques organiques

1) Familles fonctionnelles en chimie organique

Il existe une grande variété de molécules organiques. On les classe par **familles** en fonction de la présence de groupes d'atomes particuliers (autres que C-C et C-H) appelés **groupes caractéristiques** (ou **groupes fonctionnels**).

a/ Les **ALCANES** :

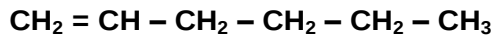
CH_4
Méthane
 (gaz naturel)

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
Butane
 (gaz domestique)

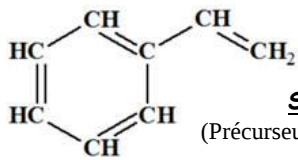
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$$
Isooctane
 (carburant)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2 \end{array}$$
Cyclohexane (solvant)

b/ Les ALCENES :

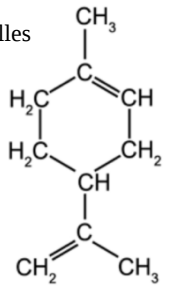


Hex-1-ène
(Précurseur de lubrifiants)

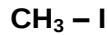


Styrène
(Précurseur du polystyrène)

Limonène
(Huiles essentielles d'agrumes)



c/ Les DERIVES HALOGENES :

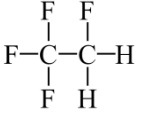


Iodométhane (Gaz émis par le riz)



1-chlorobutane (vermifuge)

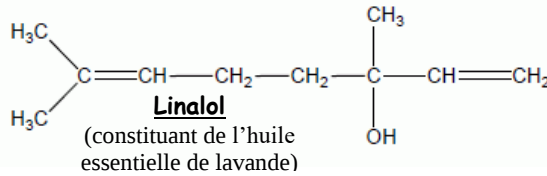
1,1,1,2-tétrafluoroéthane
(Fluide réfrigérant)



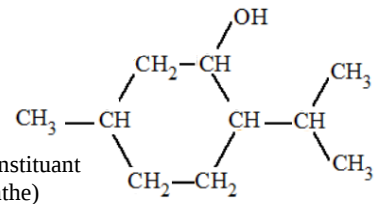
d/ Les ALCOOLS :



Ethanol (alcool du vin)



Linalol
(constituant de l'huile essentielle de lavande)

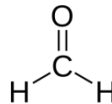


Menthol (constituant de la menthe)

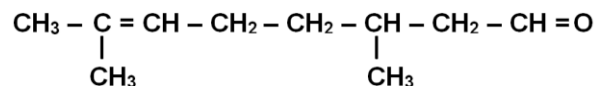
e/ Les ALDEHYDES :



Hexanal (Utilisé dans l'industrie des arômes)

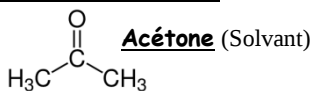


Formol (liquide de conservation des tissus utilisé en taxidermie)

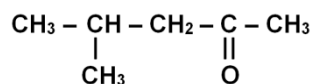


Citronellal
(constituant de l'huile essentielle de citronnelle)

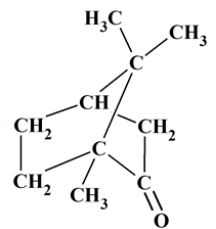
f/ Les CETONES :



Acétone (Solvant)



Méthylisobutylcétone
(Solvant pour vernis et peintures)

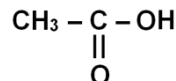


Camphre

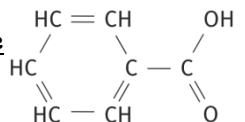
g/ Les ACIDES CARBOXYLIQUES :

Acide butyrique $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{OH}$
(odeur rance du beurre)

Acide acétique
(acide du vinaigre)



Acide benzoïque
(conservateur alimentaire)



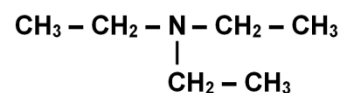
h/ Les AMINES :



Butan-1-amine (précurseur de pesticide et de médicaments)

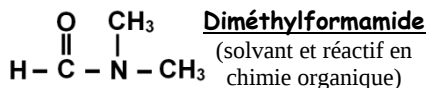
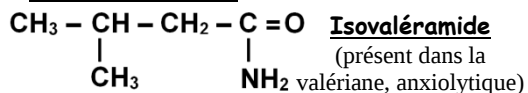


Cadaverine (produit lors de la putréfaction d'animaux et de végétaux)

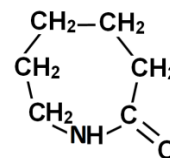


Triéthylamine (solvant)

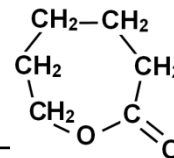
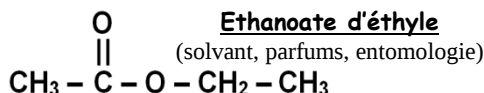
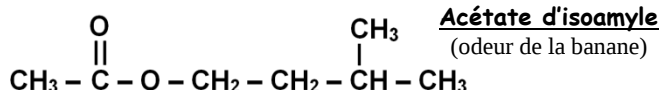
i/ Les AMIDES :



Caprolactame
(Précurseur du nylon)

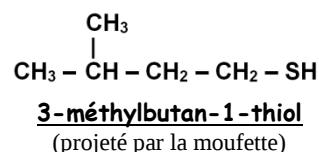
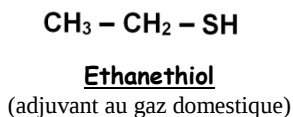
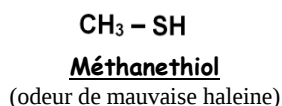


j/ Les ESTERS :

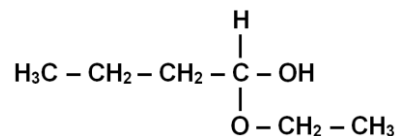


Caprolactone
(Précurseur du nylon)

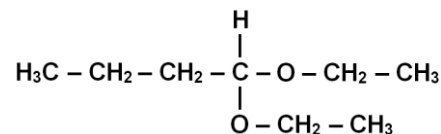
k/ Les THIOLS :



l/ Les HEMIACETALS :



m/ Les ACETALS :



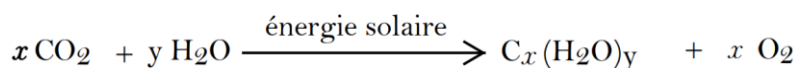
2) Familles d'entités chimiques intervenant dans la chimie du vivant

Les groupes caractéristiques présentés dans le I.1) sont présents dans un grand nombre de molécules intervenant dans la chimie du vivant comme les glucides, les protéines, les lipides et les acides nucléiques. L'objet de ce paragraphe est de présenter ces molécules, indispensables aux être vivants.

a/ Les GLUCIDES :

Les glucides constituent la **première source d'énergie de l'organisme**. Ils sont le carburant idéal de nos efforts : on peut citer comme exemples le glucose, le fructose, le saccharose, le lactose, l'amidon, la cellulose ...

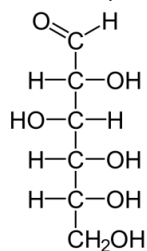
Les glucides sont naturellement formés au cours de la **photosynthèse**. C'est un processus très complexe qui s'effectue à partir de l'eau du sol et du dioxyde de carbone atmosphérique sous l'influence de la lumière. Le bilan peut être schématisé par l'équation :



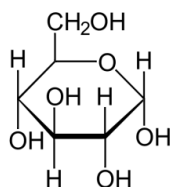
On classe les glucides en fonction de leur capacité à subir ou non une hydrolyse. On distingue alors 2 classes de glucides : les **osides** et les **oses**.

Les OSES

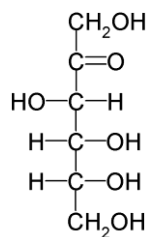
Ces sucres contiennent entre 3 et 7 atomes de carbone et appartiennent soit à la famille des aldéhydes (**aldoses**) ou des cétones (**cétooses**).



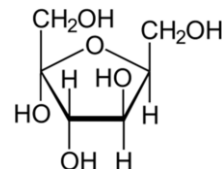
Glucose (forme linéaire)



α -Glucose (forme cyclique)



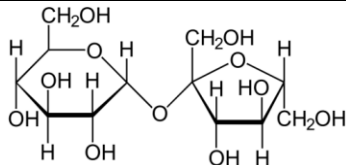
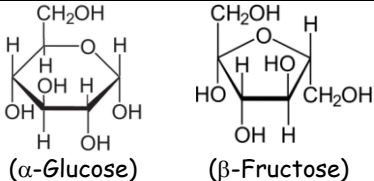
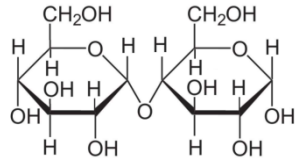
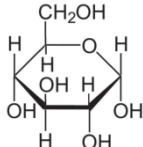
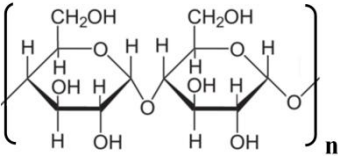
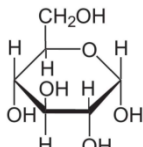
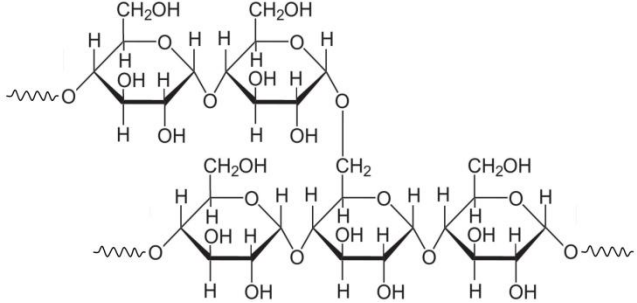
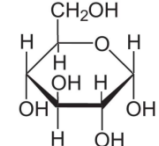
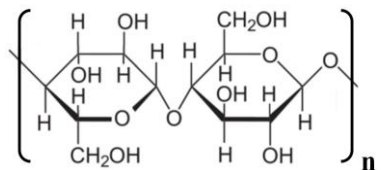
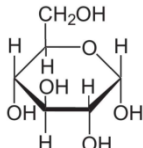
Fructose (forme linéaire)



α -Fructose (forme cyclique)

Les OSIDES

On distingue les osides constitués de 2 oses (appelés **diholosides**), des osides constitués de plus de 2 oses (les **polyholosides**). Ces derniers peuvent être des polymères d'oses, c'est-à-dire des enchaînements pouvant contenir des dizaines de milliers d'oses !

	FORMULE DE L'OSIDE	OSES LIBERES PAR HYDROLYSE
Le saccharose : Présent dans certains végétaux comme la canne à sucre et la betterave.		 (α -Glucose) (β -Fructose)
Le maltose : Sucre qui apparaît lors de la germination des grains d'orge et de maïs.		 (α -Glucose)
L'amylose : Il constitue 15 à 30 % de l'amidon, le sucre de réserve des végétaux.		 (α -Glucose)
L'amylopectine : Il constitue 70 à 85 % de l'amidon, le sucre de réserve des végétaux. Le glycogène : Il a une structure similaire à l'amylopectine mais est plus ramifié et constitue le sucre de réserve des animaux.		 (α -Glucose)
La cellulose : Composé uniquement végétal, elle a un rôle structural et de soutien. Elle forme les fibres constituant les parties dures des végétaux.		 (β -Glucose)

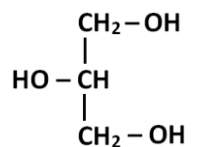
b/ Les LIPIDES :

Les ACIDES GRAS

Acide palmitique (= hexadécanoïque) Acide gras présent dans 20 à 30 % du gras animal et dans certains végétaux comme l'huile de palme (35 à 45 %) ou de coco.	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{14} - \text{CO}_2\text{H}$
Acide oléique Acide gras le plus abondant dans le tissu adipeux et le plasma.	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{H}$
Acide linoléique Acide gras essentiel, appelé oméga-6, uniquement apporté par l'alimentation : dans l'huile de pépin de raisins ou d'arachide.	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - (\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH})_2 - (\text{CH}_2)_7 - \text{CO}_2\text{H}$

Les triglycérides sont des lipides qui permettent le **stockage des acides gras** : ils constituent ainsi une réserve importante d'énergie. Les triglycérides peuvent provenir de l'alimentation mais ils sont aussi synthétisés par l'organisme.

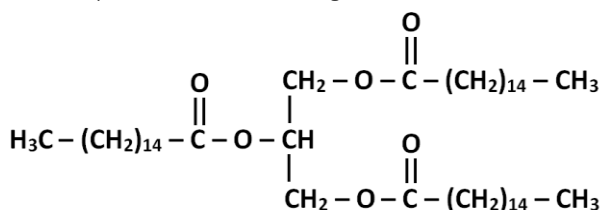
Formule générale :



Glycérol

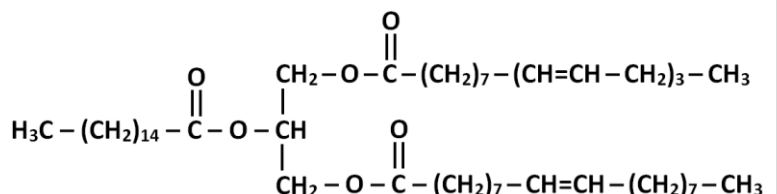
Triglycéride palmitique (tripalmitine)

Le plus abondant chez les animaux et les plantes dont
huile de palme, beurre, fromage, lait et viande



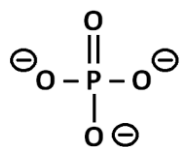
Triglycérade

Présent dans toutes les huiles animales et végétales, dans le
beurre de karité



Les PHOSPHOGLYCERIDES

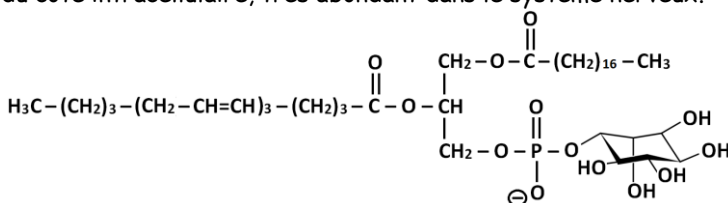
Les phosphoglycérides sont les **constituants essentiels des membranes cellulaires**. Leur structure particulière leur permet en effet de s'organiser en bicouche séparant l'intérieur d'une cellule du milieu extracellulaire.



Phosphate

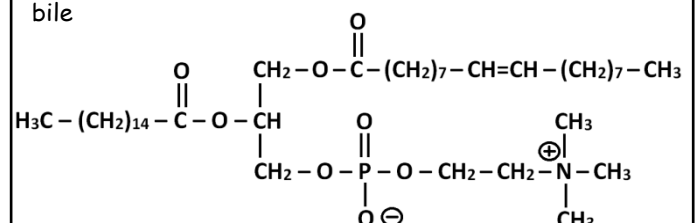
Phosphatidylinositol (40:3)

Constituant des membranes cellulaires, préférentiellement situé du côté intracellulaire, très abondant dans le système nerveux.



Phosphatidylcholine

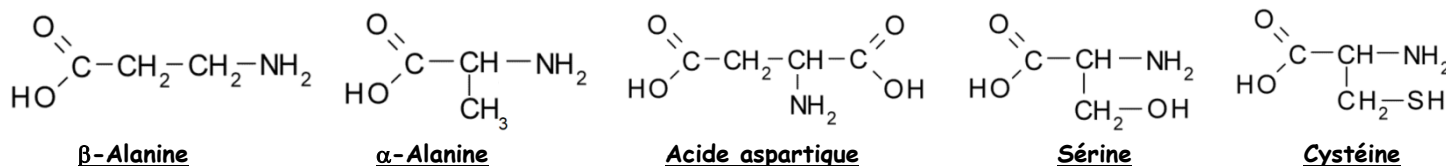
Produite par le foie, c'est un important constituant de la bile



c/ Les PROTIDES :

Les protides désignent l'ensemble des acides aminés, des protéines et des peptides : ces molécules jouent un **rôle primordial dans la structure, le métabolisme et la physiologie** des cellules des êtres vivants.

Les ACIDES AMINES



Il existe environ 500 acides aminés dans le monde vivant parmi lesquels une vingtaine joue un rôle crucial car ce sont les éléments de base de construction des protéines et des peptides. Tous ces acides aminés ont en commun la présence de deux groupes caractéristiques.

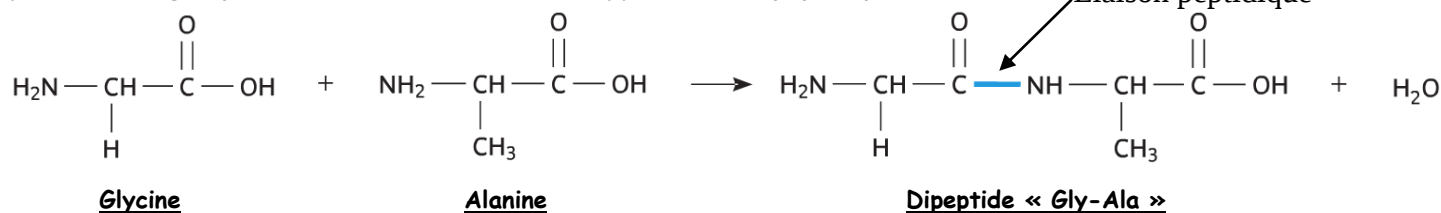
(R et R' peuvent être des H, des groupes alkyles ou avoir une structure plus complexe) Acide α -aminé



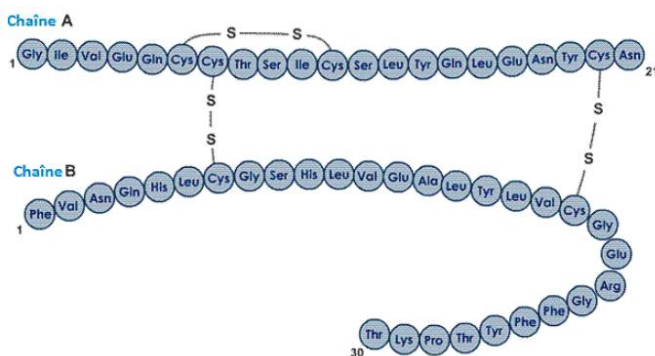
Parmi la vingtaine d'acides α -aminés, 9 d'entre eux sont qualifiés d'essentiels car l'organisme humain ne peut pas les synthétiser : leur seule source d'apport est alors l'alimentation.

Les PEPTIDES et les PROTEINES

Par réaction entre le **groupe carboxyle** d'un acide α -aminé et le **groupe amino** d'un autre, on obtient un dipeptide possédant un **groupe amido** dont la liaison C-N est appelée **liaison peptidique**.



Le dipeptide contient toujours à ses extrémités un groupe carboxyle et un groupe amino : par conséquent, de nouveaux acides aminés peuvent s'y fixer et former de nouvelles liaisons peptidiques.

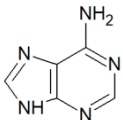
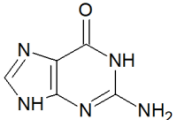
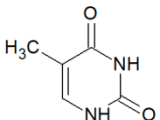
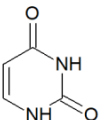
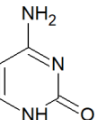
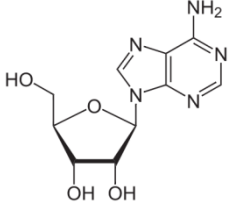
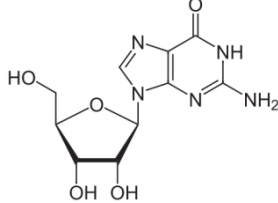
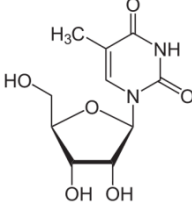
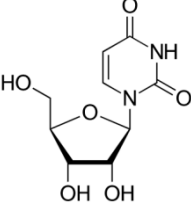
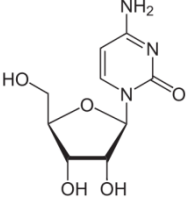
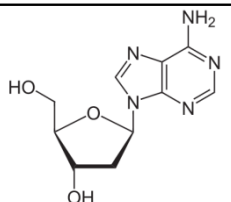
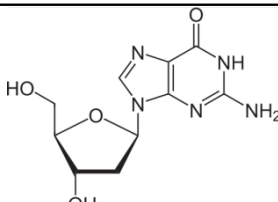
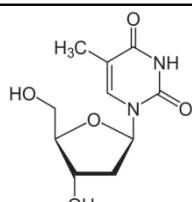
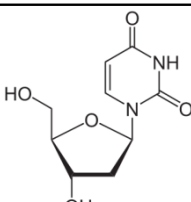
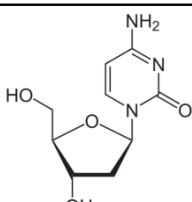


Ces peptides et protéines sont les **constituants essentiels de nombreux tissus vivants** (peau, muscles, cheveux, soie, laine...) et jouent un rôle primordial dans divers processus vitaux (enzymes, hormones...).

d/ Des NUCLEOSIDES aux ACIDES NUCLEIQUES :

Ces deux molécules sont constituées de briques qu'on se propose de décrire ci-dessous.

Les NUCLEOSIDES

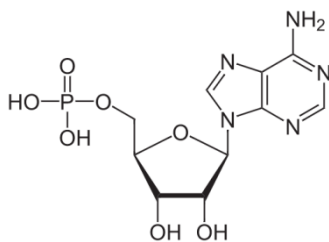
		Bases azotées				
		ADENINE	GUANINE	THYMINE	URACILE	CYTOSINE
Sucres	RIBOSE (Dans l'ARN)					
	DESOXYRIBOSE (Dans l'ADN)	 <u>Adénosine</u>	 <u>Guanosine</u>	 <u>Ribothymidine</u> *	 <u>Uridine</u>	 <u>Cytidine</u>
		 <u>Désoxyadénosine</u>	 <u>Désoxyguanosine</u>	 <u>(Désoxy)thymidine</u>	 <u>Désoxyuridine</u> **	 <u>Désoxycytidine</u>



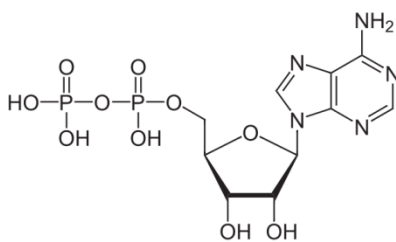
* La ribothymidine est un nucléoside rare qu'on trouve principalement dans le bras T des ARN.

** La désoxyuridine n'est normalement pas présente dans l'ADN, mais elle peut se former in vivo par désamination de la désoxycytidine ; des mécanismes de réparation permettent d'y remédier.

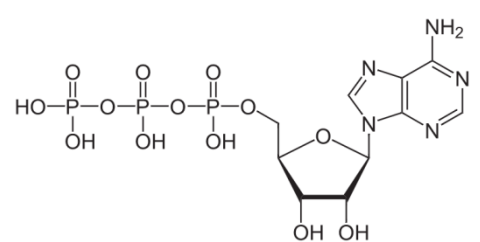
Les NUCLEOTIDES



Adénosine MonoPhosphate (AMP)



Adénosine DiPhosphate (ADP)



Adénosine TriPhosphate (ATP)



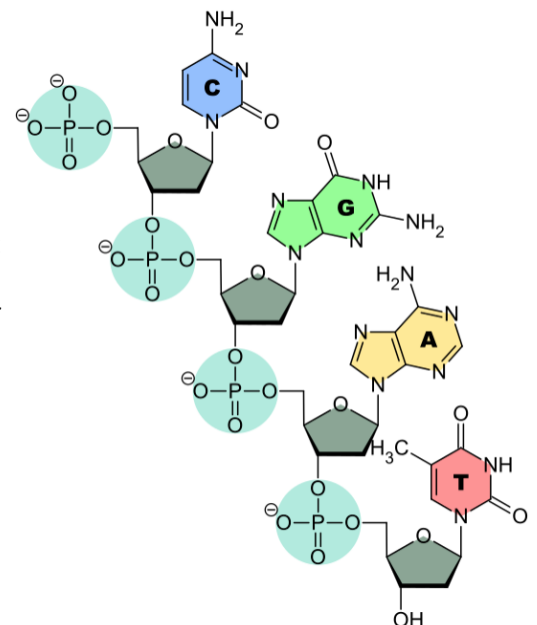
- En milieu aqueux, au pH physiologique, les groupes OH portés par les atomes de phosphore perdent leur hydrogène et deviennent chargés O^- .

- Chez tous les êtres vivants, l'ATP fournit l'énergie nécessaire aux réactions chimiques du métabolisme. Afin de libérer cette énergie, la molécule est hydrolysée en ADP et en phosphate.

Les ACIDES NUCLEIQUES

L'**ADN** (constitué de 3 milliards de nucléotides chez l'Homme) contient l'information génétique des êtres vivants et est formé de **deux brins d'acides nucléiques** enroulés l'un autour de l'autre pour former une double hélice (voir schéma de droite).

L'**ARN** permet à la cellule de synthétiser des protéines par transcription de l'ADN. Bien que **plus court que l'ADN** (quelques dizaines à quelques milliers de nucléotides) et de **structure monobrin**, l'ARN a une structure chimique proche de celle de l'ADN dont il est la copie. Les deux principales différences sont la nature de l'ose (ribose au lieu de désoxyribose) et la base uracile U qui remplace la base thymine T de l'ADN.



II- La spectroscopie pour caractériser les espèces chimiques

De la même manière que l'énergie des atomes est quantifiée, l'énergie des édifices polyatomiques l'est également, celle-ci pouvant s'écrire sous la forme :

$$E_{\text{édifice}} = E_{\text{électronique}} + E_{\text{vibrationnel}} + E_{\text{rotationnel}}$$

- avec :
- $E_{\text{électronique}}$ représente les différentes énergies des orbitales moléculaires associées aux électrons de valence (orbitale moléculaire = combinaison d'orbitales atomiques, cf. cours de 2^{ème} année) ;
 - $E_{\text{vibrationnel}}$ représente les différentes énergies associées aux différents façons de vibrer pour chaque liaison de l'édifice ;
 - $E_{\text{rotationnel}}$ représente les différentes énergies associées à la rotation de la molécule autour de directions privilégiées.

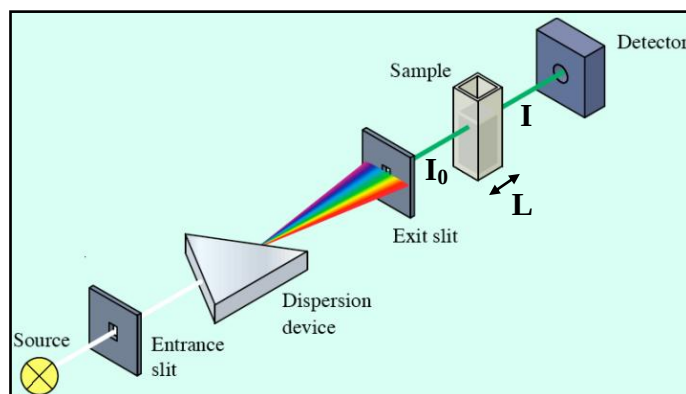


Les diagrammes énergétiques des édifices polyatomiques se présentent alors sous forme de blocs comme représenté ci-dessus. Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique, elle peut absorber l'énergie de celui-ci pour changer de niveau d'énergie : on distingue alors différentes spectroscopies selon la nature du rayonnement électromagnétique absorbé. Chacune de ces spectroscopies permet de remonter à différentes informations sur la structure de la molécule étudiée, ce qui justifie leur usage courant en chimie organique.

1) La spectroscopie UV-visible :

a/ Principe :

Un spectromètre UV-visible est constitué d'une source lumineuse (par exemple une lampe au tungstène combinée à une lampe au deutérium émettant des ondes lumineuses de **longueurs d'ondes comprises entre 200 nm et 800 nm**) qui envoie de la lumière sur une solution à analyser. Un système dispersif permet préalablement de sélectionner la longueur d'onde subie par l'échantillon puis un photodétecteur compare l'intensité lumineuse I_0 de la radiation incidente à l'intensité lumineuse I de la radiation sortant de la solution en calculant l'**absorbance** de celle-ci pour chaque longueur d'onde étudiée.

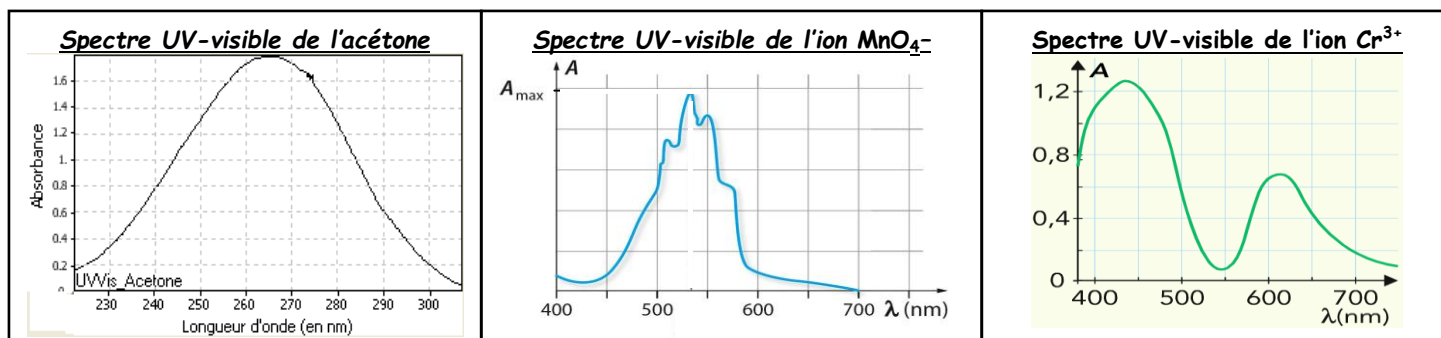


La réalisation de la mesure se fait généralement dans une cuve d'épaisseur L dans laquelle on place une **solution diluée** de l'espèce absorbante.

☛ Absorbance :

Evidemment, l'absorbance d'une solution dépend de la longueur d'onde du rayonnement éclairant la solution : c'est ce que traduit un spectre d'absorption $A = f(\lambda)$.

b/ Les informations d'un spectre d'absorption $A = f(\lambda)$:



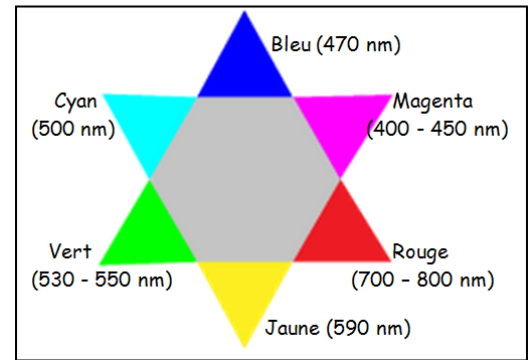
Ces spectres d'absorption révèlent qu'une espèce donnée peut présenter un ou plusieurs pic(s) d'absorption caractérisé(s) par une abscisse λ_{max} et une ordonnée A_{max} . La couleur de l'espèce est alors directement reliée aux abscisses de ces pics d'absorption.

☛ Couleur d'une solution :

- Exemple 1 : l'acétone :

- Exemple 2 : l'ion permanganate :

- Exemple 3 : l'ion chrome(III) :

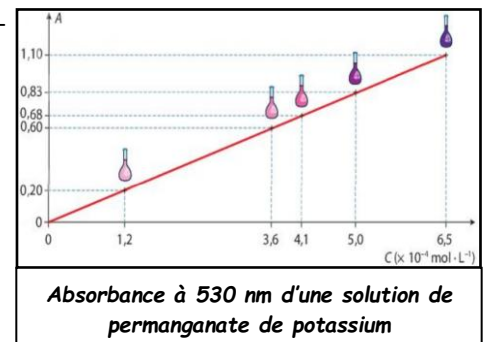
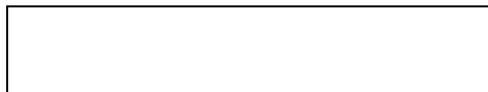


☛ Influence de la conjugaison :

Benzène(incolore)	Naphtalène(incolore)	Anthracène(jaune)	Naphtacène(orange)	Pentacène(violet)
$\lambda_{\max} = 254\text{nm}$	$\lambda_{\max} = 314\text{nm}$	$\lambda_{\max} = 380\text{nm}$	$\lambda_{\max} = 480\text{nm}$	$\lambda_{\max} = 580\text{nm}$

c/ La loi de BEER-LAMBERT :

La **loi de Beer-Lambert** traduit la proportionnalité qui existe entre l'absorbance **A** d'une solution et la concentration molaire **C** de l'espèce absorbante.



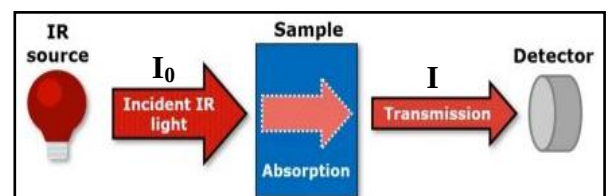
- La loi de Beer-Lambert n'est en réalité valable que pour des **solutions diluées** ($C < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) ;
- La loi de Beer-Lambert peut aussi s'exprimer **en fonction d'une concentration massique** mais dans ce cas, l'unité de ϵ_λ est le $\text{L.g}^{-1}.\text{cm}^{-1}$;
- La loi de Beer-Lambert est **additive**, c'est à dire que si plusieurs espèces absorbent à une longueur d'onde donnée, la relation précédente devient :

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \sum_i \epsilon_i \cdot l \cdot c_i$$

2) La spectroscopie infrarouge :

a/ Principe :

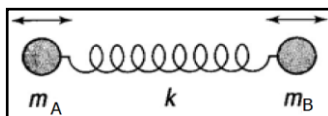
Un spectromètre infrarouge est constitué d'une source lumineuse émettant des **longueurs d'ondes comprises entre 2000 nm et 20000 nm** sur un échantillon à analyser. Si celui-ci est solide, on le broie avec du KBr solide (cette espèce n'absorbe pas les infrarouges) puis on le presse pour en former une pastille très fine ; si l'échantillon à analyser est liquide, on le prépare en solution dans CCl_4 .



Un photodétecteur compare l'intensité lumineuse I_0 de la radiation incidente à l'intensité lumineuse I de la radiation sortant de la solution en calculant la **Transmittance** de celle-ci pour chaque longueur d'onde étudiée.

☛ Transmittance :

☛ Origine de l'absorption : On peut considérer que chaque liaison **A-B** d'une molécule est modélisable par un ressort de constante de raideur **k** reliant les deux atomes **A** et **B** de masse **m_A** et **m_B**.



Ainsi, les deux atomes d'une liaison vibrent naturellement l'un par rapport à l'autre à une fréquence propre **ν₀** vérifiant la **loi de Hooke** :

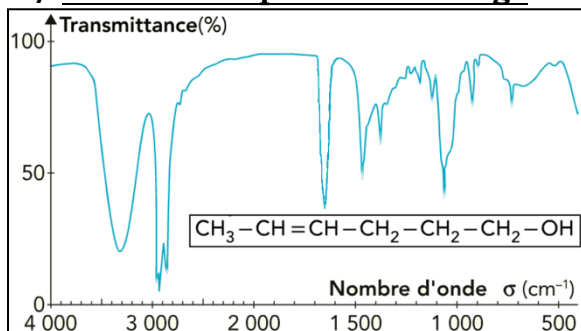
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec } \mu \text{ la masse réduite telle que } \mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}.$$

Lorsqu'un photon de fréquence **ν₀** interagit avec cette liaison, celui-ci est absorbé et l'énergie correspondante permet à la liaison **A - B** de rentrer en résonance, c'est-à-dire de vibrer de façon plus intense qu'habituellement.

Quand un atome est relié à plusieurs atomes différents, le principe est le même mais les ressorts modélisant chaque liaison sont couplés, rendant le problème plus complexe. Il existe alors plusieurs modes de vibration de la molécule, chacun étant caractérisé par une fréquence propre. Ces modes sont de deux types : les modes d'élongation (stretching) et les modes de déformations angulaires (bending).

Vibration d'élongation	
symétrique	asymétrique
Vibration de déformation	
Dans le plan	Hors du plan
asymétrique (rotation plane)	asymétrique (balancement)
symétrique (cisaillement)	symétrique (torsion)

b/ Allure d'un spectre infrarouge :



☛ Ordonnée :

☛ Abscisse :

☛ Un spectre IR contient différents pics d'absorption :

l'ABSCISSE σ, la FORME et l'INTENSITE de chaque pic EST CARACTERISTIQUE D'UN TYPE DE LIAISON DONNEE.

Pour une liaison chimique caractérisée par une constante de raideur **k** et par une masse réduite **μ**, l'abscisse du pic d'absorption vérifie la loi de Hooke :

$$\sigma_0 = \frac{1}{\lambda_0} = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi c} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Forme		Intensité		
large	fine	Forte	moyenne	faible

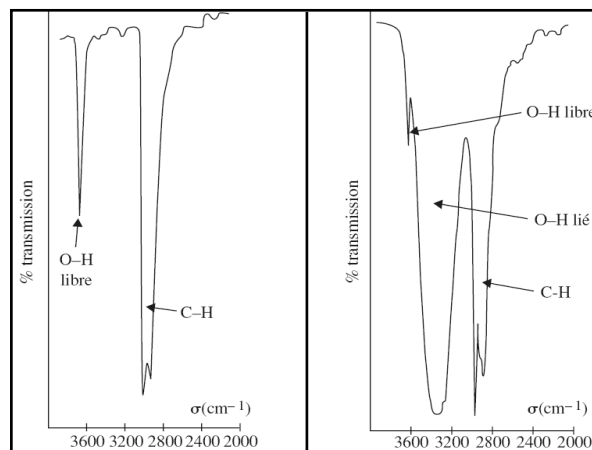
☛ On distingue **deux zones dans un spectre IR** :

- **σ < 1500 cm⁻¹**, appelée « **empreinte digitale** » : très complexe et difficilement interprétable, cette partie du spectre n'est que rarement exploitée ;
- **σ > 1500 cm⁻¹** : c'est cette partie du spectre qui livre les informations sur le(s) groupe(s) fonctionnel(s) présent(s) dans la molécule étudiée (voir table de nombres d'onde en **Annexe 1**).

☛ Application 1 : Justifier l'allure du spectre infrarouge de la molécule **CH₃-CH=CH-CH₂-CH₂-CH₂-OH** ci-dessus.

c/ Cas particulier de la liaison O-H :

Pour la liaison O-H caractéristique des alcools, les tables de données distinguent le cas « O-H lié » du cas « O-H libre ». De quoi s'agit-il ?



2) La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN) :

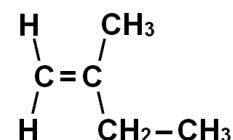
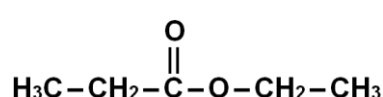
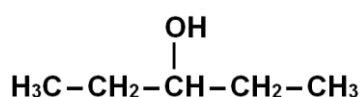
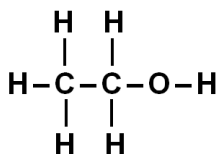
☛ Principe :

Plongés dans un champ magnétique $B_0 \approx 1 \text{ T}$, les noyaux d'hydrogène (= proton) d'une molécule peuvent absorber des photons de fréquence $\nu \approx 100 \text{ MHz}$ (ondes radio : $\lambda \approx 1 \text{ m}$) afin d'orienter leur moment magnétique dans un sens opposé à celui de B_0 : on dit qu'ils rentrent en résonance.

a/ Les protons équivalents d'une molécule :

De façon générale, la fréquence ν_i du photon absorbé par le proton d'une molécule **dépend de son environnement chimique**, c'est-à-dire de la nature des atomes qui l'entourent. Par conséquent, il y aura autant de fréquences différentes absorbées par une molécule que celle-ci contient de « types » de protons différents ; il est donc utile dans un premier temps de savoir identifier les différents « types » de protons dans une molécule.

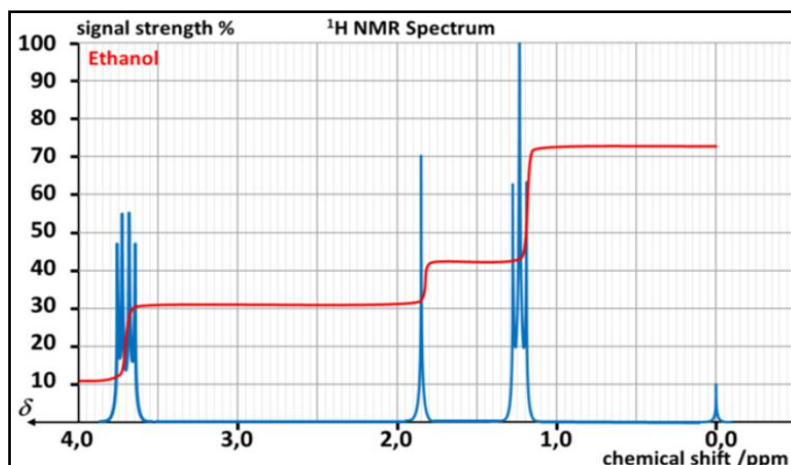
☛ Application 2 : Pour chaque molécule ci-dessous, déterminer le nombre de GPE en les entourant avec différentes couleurs.



☛ Nombre de signaux dans un spectre de RMN :

Mais les spectres de RMN ^1H n'indiquent pas les fréquences ν_i pour lesquelles les protons résonnent car celles-ci dépendent de la valeur du champ B_0 appliqué et donc, de l'appareil utilisé.

Pour y remédier, le chimiste porte en abscisse de ces spectres une autre grandeur appelée _____, notée _____ et exprimée _____. Cette grandeur est également caractéristique de chaque GPE et des tables répertorient la valeur attendue selon l'environnement chimique de chacun (voir en **Annexe 2**).



➤ - **Application 3** : Le spectre ci-dessus correspond à l'une des quatre molécules précédentes : laquelle ?

b/ La courbe d'intégration :

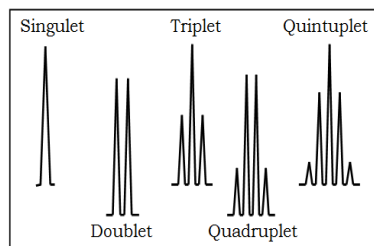
Souvent, un spectre de RMN¹H fait apparaître une courbe supplémentaire en forme de marches d'escaliers, les marches étant situées au niveau de chaque signal. Cette courbe s'appelle courbe d'intégration.

➤ - **Application 4** : Indiquer le nombre de protons équivalents pour chaque marche de la courbe d'intégration précédente. Attribuer alors chaque signal à un GPE précis de la molécule étudiée.

c/ Le nombre de pics des signaux :

Chaque signal peut être constitué d'un seul ou de plusieurs pics : on parle de la **multiplicité** d'un signal. Un nom est attribué à chaque multiplicité selon le nombre de pics présents dans le signal (voir ci-contre). Quand il y a beaucoup de pics dans un signal et que l'appareil de RMN ¹H n'a pas une bonne résolution, on a parfois du mal à comptabiliser le nombre de pics et on parle de *multiplet* ou de *massif*.

La multiplicité d'un signal dépend du nombre de **H voisins d'un GPE** donné, c'est-à-dire du nombre de **H liés aux atomes de carbones attachés au carbone portant le GPE**.



Influence de protons voisins EQUIVALENTS ENTRE EUX (couplage A_mX_q)

☛ **Règle des « (n+1) uplets » :**

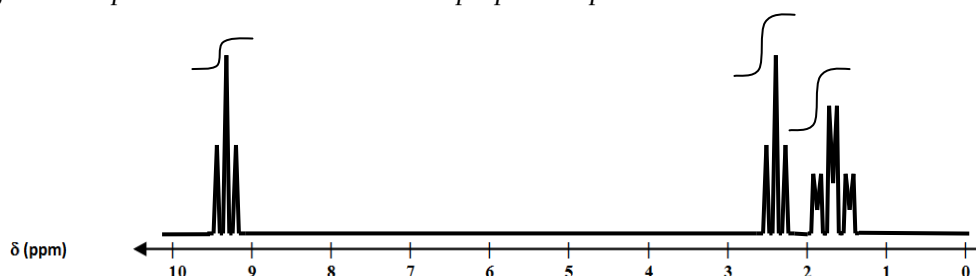


Un proton porté par un hétéroatome (O, N ...) donnera toujours un singulet.

➤ - **Application 5** : Justifier l'allure des signaux pour le spectre de RMN ¹H étudié précédemment.

Influence de protons voisins NON EQUIVALENTS ENTRE EUX (couplage A_mM_pX_q)

➤ - **Application 6** : Justifier l'allure des signaux du spectre de RMN ¹H du 3-bromopropanal reproduit ci-dessous.



Annexe n°1 – Table des nombres d'onde en spectroscopie infrarouge

Liaison	Nombre d'onde (cm⁻¹)	Intensité / Forme	Particularités
O – H alcool libre	3580 – 3670	Moyenne / Fine	Se superpose à la précédente
O – H alcool lié	3200 – 3400	Forte / Large	
N – H amine	3100 – 3500	Moyenne	2 bandes si l'atome d'azote est lié à 2 atomes d'hydrogène
N – H amide	3100 – 3500	Forte	
C – H alcyne	3300 – 3310	Faible à Moyenne	
C – H alcène	3000 – 3100	Moyenne	
C – H aromatique	3030 – 3080	Moyenne	
C – H alcane	2800 – 3000	Forte	
C – H aldéhyde	2750 – 2900	Moyenne	
O – H acide carboxylique	2500 – 3200	Moyenne à Forte / Large	
C ≡ C alcyne	2100 – 2250	Faible	
C ≡ N nitrile	2120 – 2260	Moyenne à Forte	2 bandes
C = O anhydride	1700 – 1840	Forte	
C = O chlorure d'acide	1770 – 1820	Forte	
C = O ester	1700 – 1740	Forte	
C = O aldéhyde et cétone	1650 – 1730	Forte	
C = O acide carboxylique	1680 – 1710	Forte	
C = O amide	1650 – 1695	Forte	
C = C alcène	1625 – 1685	Moyenne	3 à 4 bandes
C = C aromatique	1450 – 1600	Variable	
N = O	1510 – 1580 1325 – 1365	Forte	2 bandes
C = N	1600 – 1680	Forte	
N – H amine et amide	1560 – 1640	Moyenne à Forte	
C – H alcane	1415 – 1470	Forte	
C – O ester	1050 – 1330	Forte	
C – O éther	1000 – 1250	Forte	
C – O alcool	970 – 1260	Forte	
C – C	1000 – 1250	Forte	
C – F	1000 – 1040	Forte	
C – Cl	700 – 800	Forte	
C – Br	600 – 750	Forte	
C – I	500 – 600	Forte	

Annexe n°2 – Table des déplacements chimiques en RMN ¹H

Protons CH ₃	δ	Protons CH ₂	δ	Protons CH	δ
Liés à un carbone tétragonal					
CH ₃ – C	0,9	–CH ₂ – C	1,3	CH – C	1,5
CH ₃ – C – C = C	0,95-1,1	–CH ₂ – C – C = C	1,3		
CH ₃ – C – C = O	0,95-1,1	–CH ₂ – C – C = O	1,5		
CH ₃ – C – C ≡ N	1,15	–CH ₂ – C – C ≡ N	1,7		
CH ₃ – C – NH ₂ (ou NR ₂)	1,15	–CH ₂ – C – NH ₂ (ou NR ₂)	1,3	CH – C – NH ₂ (ou NR ₂)	
CH ₃ – C – Ar	1,25	–CH ₂ – C – Ar	1,6		
CH ₃ – C – OH (ou OR)	1,15-1,3	–CH ₂ – C – OH (ou OR)	1,8	CH – C – OH	1,6-2
CH ₃ – C – Cl	1,5	–CH ₂ – C – Cl	1,7	CH – C – Cl	1,6
En α d'une insaturation					
CH ₃ – C = C	1,6	–CH ₂ – C = C	2,1-2,3	CH – C = C	2,5
CH ₃ – C ≡ C	1,8	–CH ₂ – C ≡ C	2,6		
CH ₃ – C ≡ N	2,0	–CH ₂ – C ≡ N	2,4	CH – C ≡ N	2,7
CH ₃ – CO – OR	2,0	–CH ₂ – CO – OR	2,2		
CH ₃ – CO – OH	2,1	–CH ₂ – CO – OH	2,35	CH – CO – OH	2,6
CH ₃ – CO – NH ₂ (ou NR ₂)	2-2,1	–CH ₂ – CO – NH ₂ (ou NR ₂)	2,1-2,2		
CH ₃ – C = C – C = O	2,0	–CH ₂ – C = C – C = O	2,4		
CH ₃ – CO – R	2,1-2,2	–CH ₂ – CO – R	2,4	CH – CO – R	2,5-2,7
CH ₃ – Ar	2,3-2,4	–CH ₂ – Ar	2,7	CH – Ar	3,0
CH ₃ – CO – Ar	2,6	–CH ₂ – CO – Ar	2,9	CH – CO – Ar	3,3
		C = C – CH ₂ – C = C	2,9		
		C = C – CH ₂ – C = O	3,1-3,2		
		O = C – CH ₂ – C = O	3,4		
Liés à un hétéroatome					
CH ₃ – SH (ou SR)	2,0-2,1	–CH ₂ – SH (ou SR)	2,4-2,5	CH – SH (ou SR)	3,2
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)	2,9
CH ₃ – NH – COR	2,8-2,9	–CH ₂ – NH – COR	3,3	CH – NH – COR	3,8-4,1
CH ₃ – Cl	3,0	–CH ₂ – Cl	3,6	CH – Cl	4,0
CH ₃ – OR	3,3	–CH ₂ – OR	3,4	CH – OR	3,7
CH ₃ – OH	3,4	–CH ₂ – OH	3,6	CH – OH	3,9
CH ₃ – OCOR	3,7	–CH ₂ – OCOR	4,2	CH – OCOR	4,8-5,1
CH ₃ – OAr	3,8	–CH ₂ – OAr	4,0	CH – OAr	4,0
CH ₃ – NO ₂	4,3	–CH ₂ – NO ₂	4,4	CH – NO ₂	4,5-4,7
H liés à un C insaturé		H portés par un hétéroatome (la position dépend 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	0,6-5,0
		phénol (ArOH)	4,5-7,1	amine aromatique	2,9-4,7
ArH benzène	6,5-8,2 7,27	oxime (C = NOH)	8,5-12,0	amides (– CO – NH ₂ , – CO – NH –)	6,0-8,5
– N = CH –	6,8-8,2	acide R – CO – OH	10,5-12,5		
RCH = O ; ArCH = O	9,5-10,5	énol (= C – OH)	15-20		
H – CO – O –	8,0-8,2				