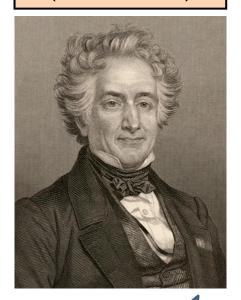
Cours Chimie 03 BCPST 1C

# - 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,	- Reconnaître et nommer les familles fonctionnelles présentes dans la
aldéhyde, alcool, thiol, ester, acide carboxylique, hémiacétal et acétal,	représentation d'une entité chimique.
anhydride phosphorique.	
- Familles d'entités chimiques intervenant dans la chimie du vivant :	- Reconnaître et nommer la famille à laquelle appartient une entité
∘ sucres (ou oses) et autres glucides ;	chimique intervenant dans la chimie du vivant.
<ul> <li>acides gras, triglycérides, phosphoglycérides et autres lipides ;</li> </ul>	
∘ acides aminés, peptides et protéines ;	
nucléosides, nucléotides, acides nucléiques.	
Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge	
- Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et	- Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à la nature et à
infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques	l'énergie de la transition associée.
correspondant.	- Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde
- Transmittance, absorbance.	de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une entité
Cuartura canala da mánamana manunátimo a montan	chimique organique.
Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton	Confirmer ou ottribuer le etwieture d'une entité à nortir de dennées
- Exploitation de spectres RMN <sup>1</sup> H.Déplacement chimique, intégration.	- Confirmer ou attribuer la structure d'une entité à partir de données
- Multiplicité d'un signal : couplages du premier ordre $A_m X_p$ et $A_m M_p X_q$ .	spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire
	du proton et de tables de nombres d'onde ou de déplacements
	chimiques caractéristiques.

Michel-Eugène CHEVREUL (1786-1889)



Transformation des corps gras en savons

Friedrich WÖHLER

(1800-1882)



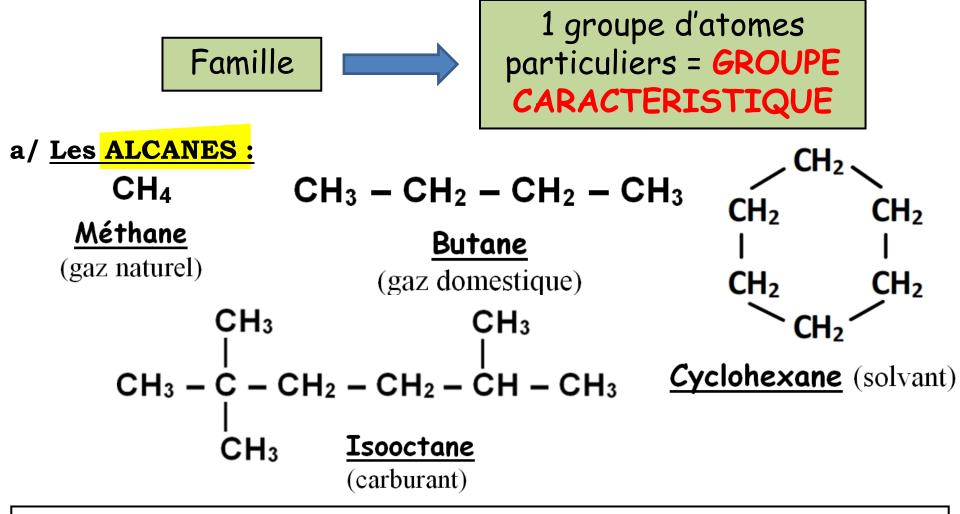
Synthèse de l'urée Marcelin BERTHELOT (1827-1907)



Synthèse du méthane, du méthanol, du benzène ...

# I- Les familles d'entités chimiques organiques

# 1) Familles fonctionnelles en chimie organique



Ils sont constitués <u>uniquement</u> d'atomes de <u>carbone</u> reliés par des <u>liaisons</u> simples et d'<u>hydrogène</u> (on parle d'hydrocarbures).

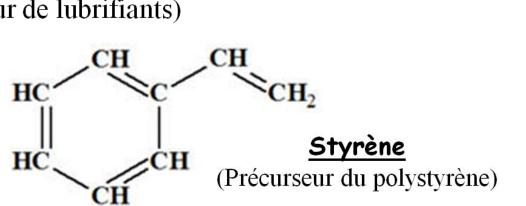
# a/ Les ALCANES:

# b/ Les ALCENES :

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$$

# Hex-1-ène

(Précurseur de lubrifiants)



# c/ Les DERIVES HALOGENES:

$$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CI$$

**Iodométhane** (Gaz émis par le riz)

**1-chlorobutane** (vermifuge)

Limonène

(Huiles essentielles

d'agrumes)

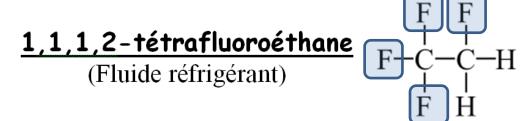
# b/ <u>Les <mark>ALCENES</mark> :</u>

# c/ Les DERIVES HALOGENES:

$$H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CI$$

**Iodométhane** (Gaz émis par le riz)

**1-chlorobutane** (vermifuge)

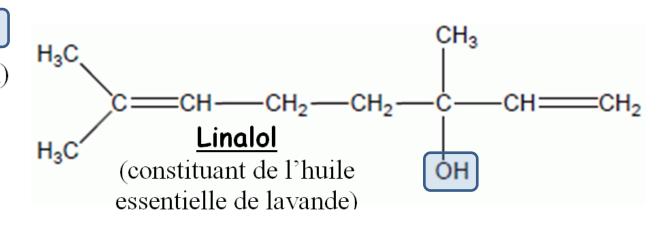


Ils possèdent le groupe caractéristique F (fluoro), Cl (chloro), Br (bromo) ou l (iodo).

# d/ Les ALCOOLS:

$$CH_3 - CH_2 - OH$$

Ethanol (alcool du vin)



# c/ Les **DERIVES HALOGENES**:

ou I (iodo).

d/ Les ALCOOLS : CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - OH

**Ethanol** (alcool du vin)

Ils possèdent le groupe caractéristique OH (HYDROXYLE) attaché à un carbone ayant 4 liaisons simples.

 $CH_3$ H<sub>3</sub>C -CH<sub>2</sub>----CH<sub>2</sub>-Linalol  $H_3C$ (constituant de l'huile essentielle de lavande) Menthol (constituant de la menthe)

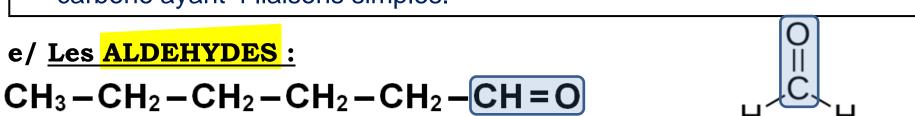
# e/ Les ALDEHYDES: $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH = O$

**Hexanal** (Utilisé dans l'industrie des arômes)

**Formol** (liquide de conservation des tissus utilisé en taxidermie)

# d/ Les ALCOOLS : Ils possèdent le groupe caractéristique OH (HYDROXYLE) attaché à un

carbone ayant 4 liaisons simples.



**Hexanal** (Utilisé dans l'industrie des arômes) **Formol** (liquide de conservation des tissus utilisé en taxidermie)  $CH_3 - C = CH - CH_2 - CH_2 - CH - CH_2 - CH = O$   $CH_3 \qquad CH_3 \qquad CH_3$   $\underline{Citronellal}$ 

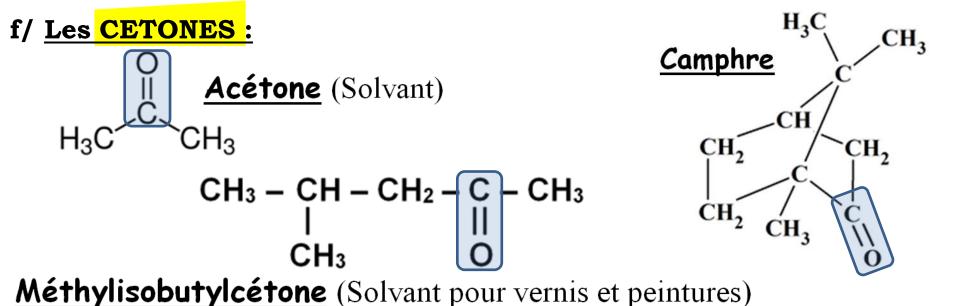
d'une chaîne carbonée.

f/ Les CETONES:

# CH<sub>3</sub> – CH – CH<sub>2</sub> – C – CH<sub>3</sub> **Acétone** (Solvant) **Méthylisobutylcétone** (Solvant pour vernis et peintures)

# e/ Les ALDEHYDES :

Ils possèdent le groupe caractéristique C=O (CARBONYLE) à l'extrémité d'une chaîne carbonée.

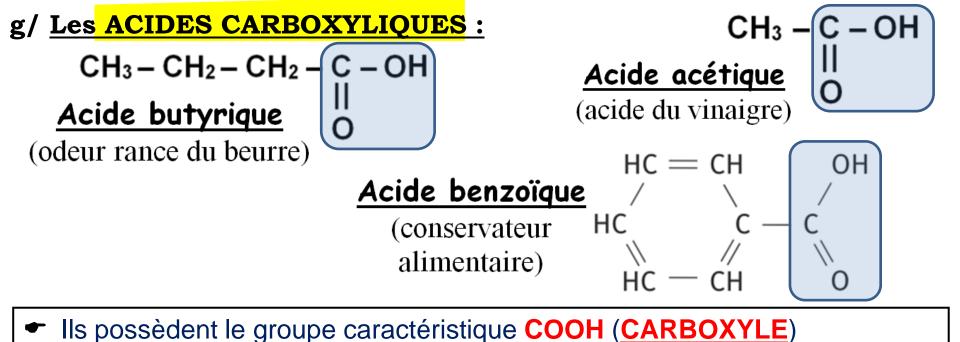


 ✓ Elles possèdent le groupe caractéristique C=O (<u>CARBONYLE</u>) « <u>coincé</u> » entre deux atomes de carbone.

# g/ Les ACIDES CARBOXYLIQUES : CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> -

# f/ Les CETONES :

 ← Elles possèdent le groupe caractéristique C=O (<u>CARBONYLE</u>) « <u>coincé</u> » <u>entre deux atomes de carbone</u>.



h/ Les AMINES: H<sub>2</sub>N - CH<sub>2</sub> -

Butan-1-amine d'animaux et de végétaux)

H<sub>3</sub>C - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - NH<sub>2</sub> (précurseur de pesticide et de médicaments)

# g/ Les ACIDES CARBOXYLIQUES :

Ils possèdent le groupe caractéristique COOH (CARBOXYLE)

# h/ Les AMINES:

 $H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ 

<u>Butan-1-amine</u> (précurseur de pesticide et de médicaments)

**Triéthylamine** (solvant)

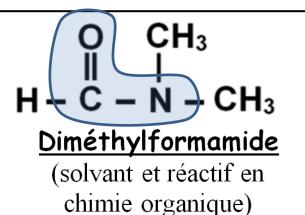
$$H_2N - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2$$

<u>Cadaverine</u> (produit lors de la putréfaction d'animaux et de végétaux)

← Elles possèdent le groupe caractéristique NH₂ (AMINO) pour lequel les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des chaînes carbonées.

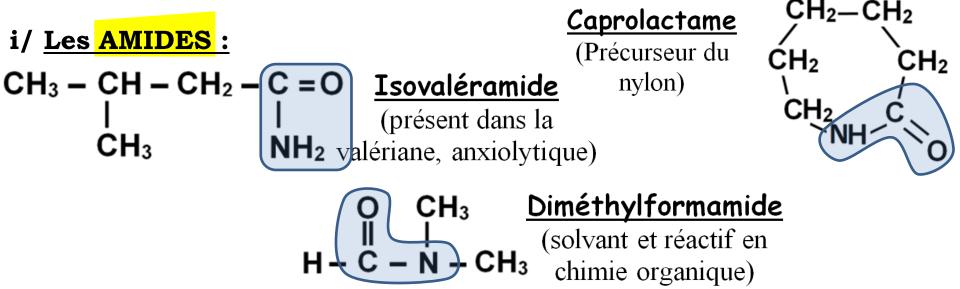
# i/ Les AMIDES:

CH<sub>3</sub> – CH – CH<sub>2</sub> – C = O Isovaléramide (présent dans la CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> valériane, anxiolytique)



# h/ Les AMINES:

◆ Elles possèdent le groupe caractéristique NH₂ (AMINO) pour lequel les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des chaînes carbonées.



Elles possèdent le groupe caractéristique CONH<sub>2</sub> (AMIDO) pour lequel les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des chaînes carbonées.

# j/ Les ESTERS: $CH_3$ $CH_3$

#### i/ Les AMIDES:

 Elles possèdent le groupe caractéristique CONH<sub>2</sub> (AMIDO) pour lequel les atomes d'hydrogène peuvent être remplacés par des chaînes carbonées.

# j/ Les **ESTERS**: CH<sub>3</sub> $CH_3 - C - O - CH_2 - CH_2 - CH - CH_3$ Ethanoate d'éthyle Acétate d'isoamyle (solvant, parfums, entomologie) (odeur de la banane) Caprolactone

Ils possèdent le groupe caractéristique COOR (ESTER) avec R ≠ H.

k/ Les THIOLS: CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - SH CH<sub>3</sub> - SH Ethanethiol Méthanethiol

(odeur de mauvaise haleine)

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>2</sub> - SH

(adjuvant au gaz domestique)

(Précurseur du

nylon)

CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>

3-méthylbutan-1-thiol (projeté par la moufette)

# j/ <u>Les <mark>ESTERS</mark> :</u>

# k/ Les THIOLS:

 $CH_3 - CH_2 - SH$ 

#### Méthanethiol

(odeur de mauvaise haleine)

# Ethanethiol

(adjuvant au gaz domestique)

3-méthylbutan-1-thiol

(projeté par la moufette)

# 1/ Les HEMIACETALS:

Ils portent les groupes d'atomes
 OH et OR <u>sur le même atome de</u>
 <u>carbone</u>.

$$H_3C - CH_2 - CH_2 - C - OH$$
 $O - CH_2 - CH_3$ 

# k/ Les THIOLS:

Ils possèdent le groupe caractéristique SH (SULFHYDRILE).

# 1/ Les HEMIACETALS :

► Ils portent les groupes d'atomes OH et OR <u>sur le même atome de</u> <u>carbone</u>.

$$H_3C - CH_2 - CH_2 - C - OH$$
 $O - CH_2 - CH_3$ 

 $H_3C - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$ 

# m/ Les ACETALS : Ils portent les groupes d'atomes

✓ Ils portent les groupes d'atomes
 OR et OR' <u>sur le même atome</u>
 <u>de carbone</u>.

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

a/ Les GLUCIDES :
Source d'énergie de l'organisme

 Les glucides sont aussi appelés SUCRES. Leur nom se termine en général par le suffixe « -ose ».

#### a/ Les GLUCIDES :

#### Fabriqués au cours de la **PHOTOSYNTHESE**

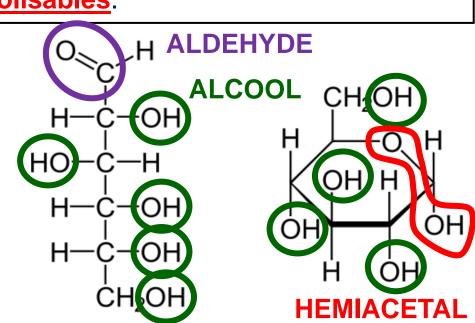
$$x \text{CO}_2 + y \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{énergie solaire}} \text{Sucre = Hydrate de carbone}$$

# Les OSES

Les oses sont les sucres <u>non hydrolisables</u>.

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

GLUCOSE (formes linéaire et cyclique) →

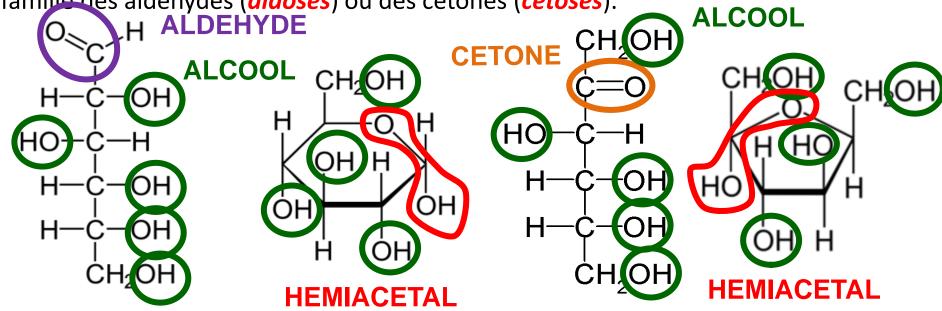


 $x \text{ CO}_2 + y \text{ H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{\'e}nergie solaire} \begin{array}{c} \text{Sucre = Hydrate de carbone} \\ \hline C_x (\text{H}_2\text{O})_y) + x \text{ O}_2 \end{array}$ 

# Les OSES

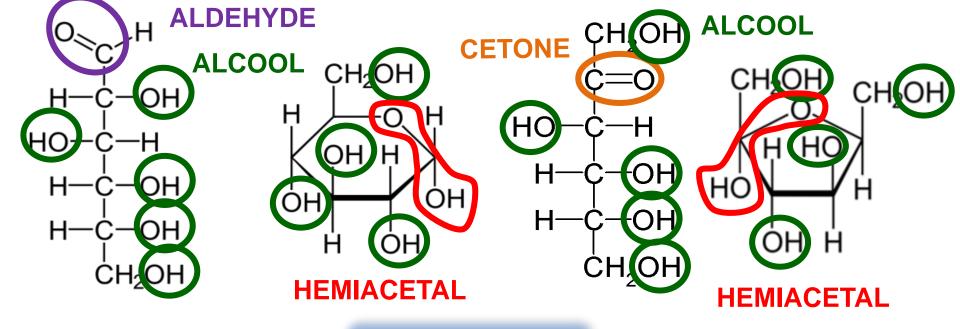
Les oses sont les sucres non hydrolisables.

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



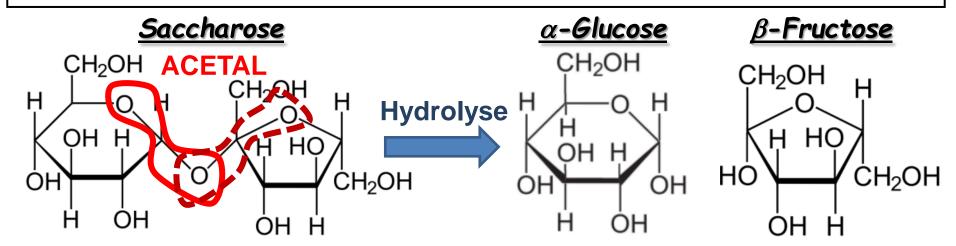
**GLUCOSE** (formes linéaire et cyclique)

**FRUCTOSE** (formes linéaire et cyclique)



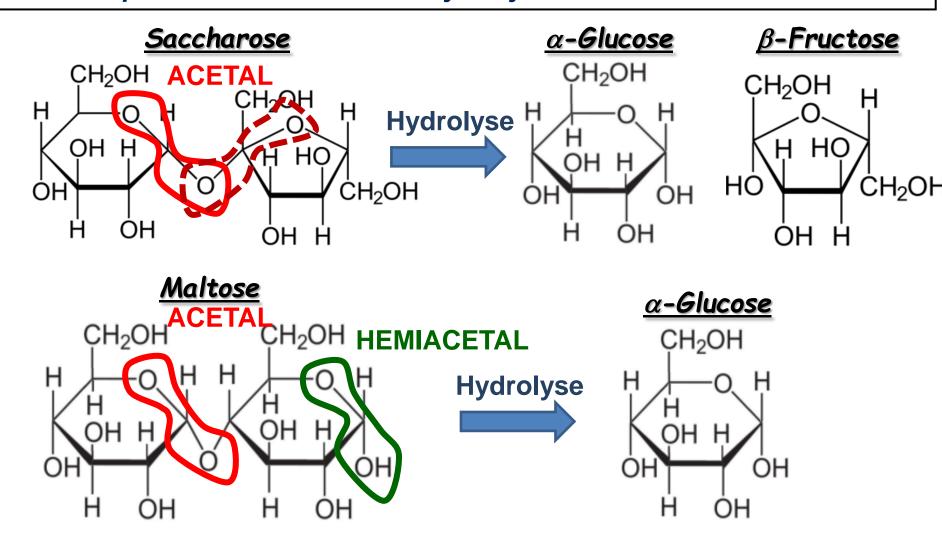
# Les OSIDES

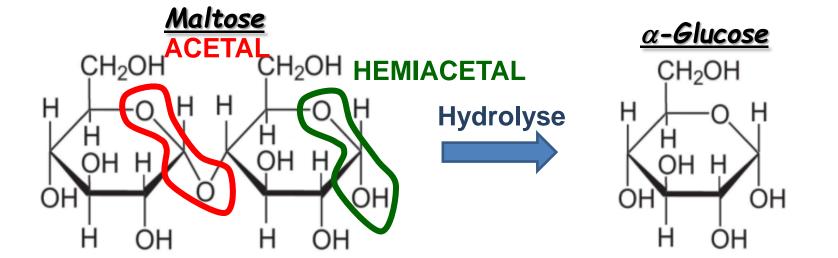
Les osides sont les sucres <u>hydrolisables</u> : ils sont formés de *plusieurs* oses qui sont libérés lors de l'hydrolyse.

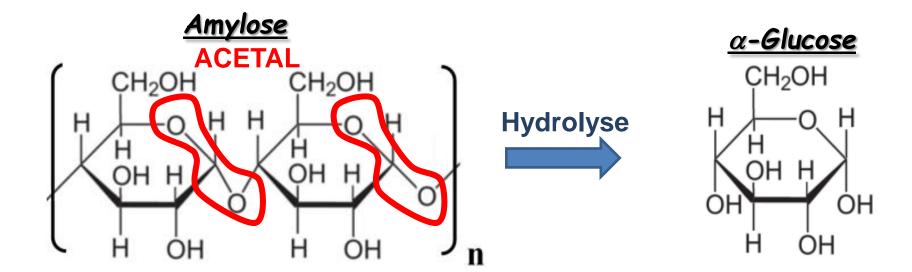


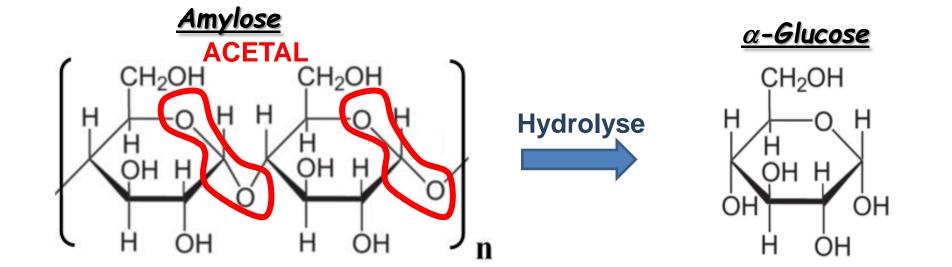
# Les OSIDES

Les osides sont les sucres <u>hydrolisables</u>: ils sont formés de *plusieurs* oses qui sont libérés lors de l'hydrolyse.

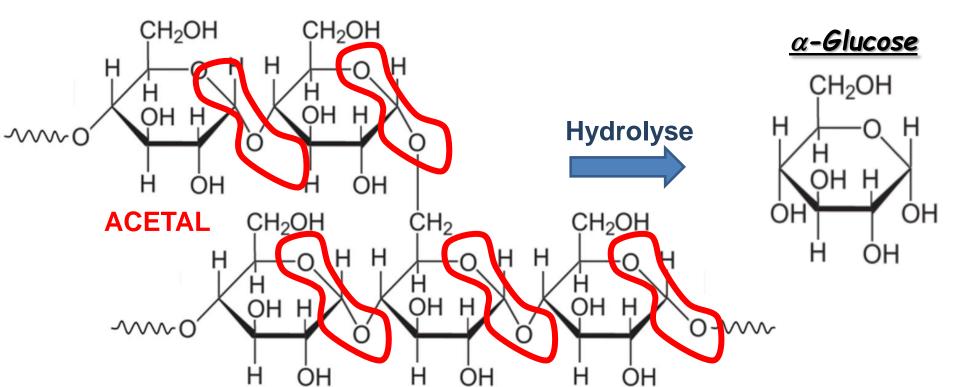




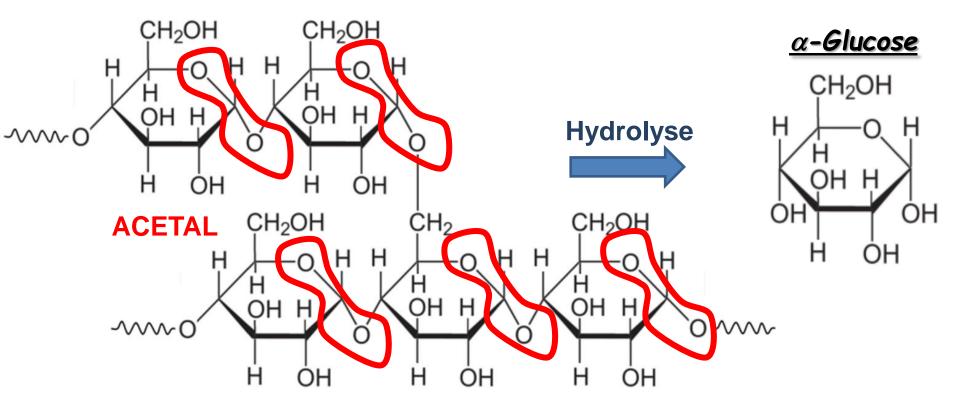


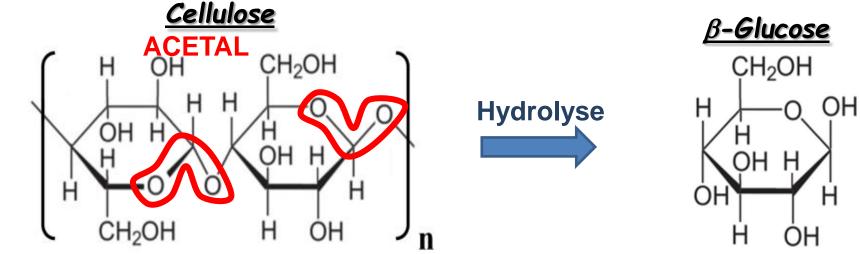


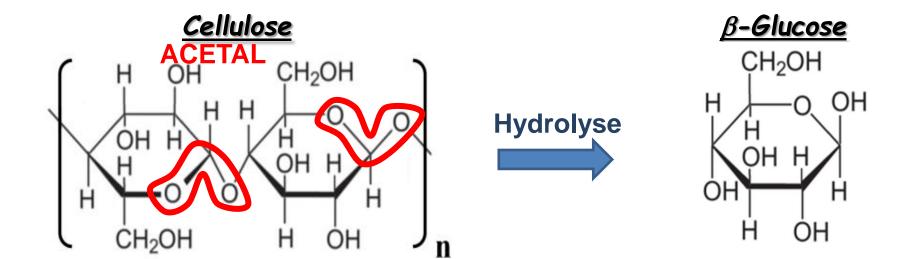
# Amylopectine & Glycogène



# Amylopectine & Glycogène







# b/ <u>Les <mark>LIPIDES :</mark></u>

Les lipides constituent la matière grasse des êtres vivants.

# Les ACIDES GRAS

Acide palmitique  $CH_3 - (CH_2)_{14} - CO_2H$ 

$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CO_2H$$
 Acide oléique

Acide linoléique

 $CH_3 - (CH_2)_3 - (CH_2 - CH = CH)_2 - (CH_2)_7 - CO_2H$ 

#### b/ Les LIPIDES:

Les lipides constituent la matière grasse des êtres vivants.

# Les ACIDES GRAS

# <u>Acide palmitique</u>

$$CH_3 - (CH_2)_{14} - CO_2H$$

# Acide oléique

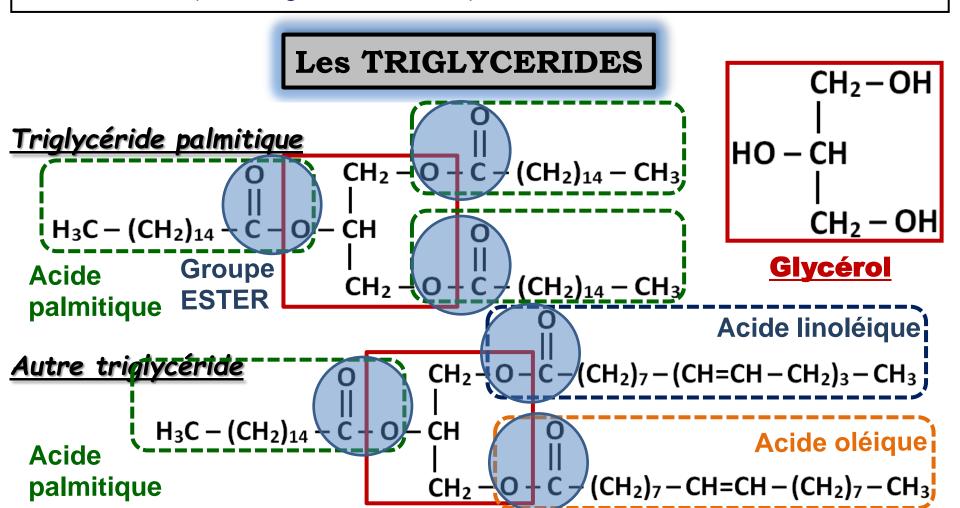
$$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CO_2H$$

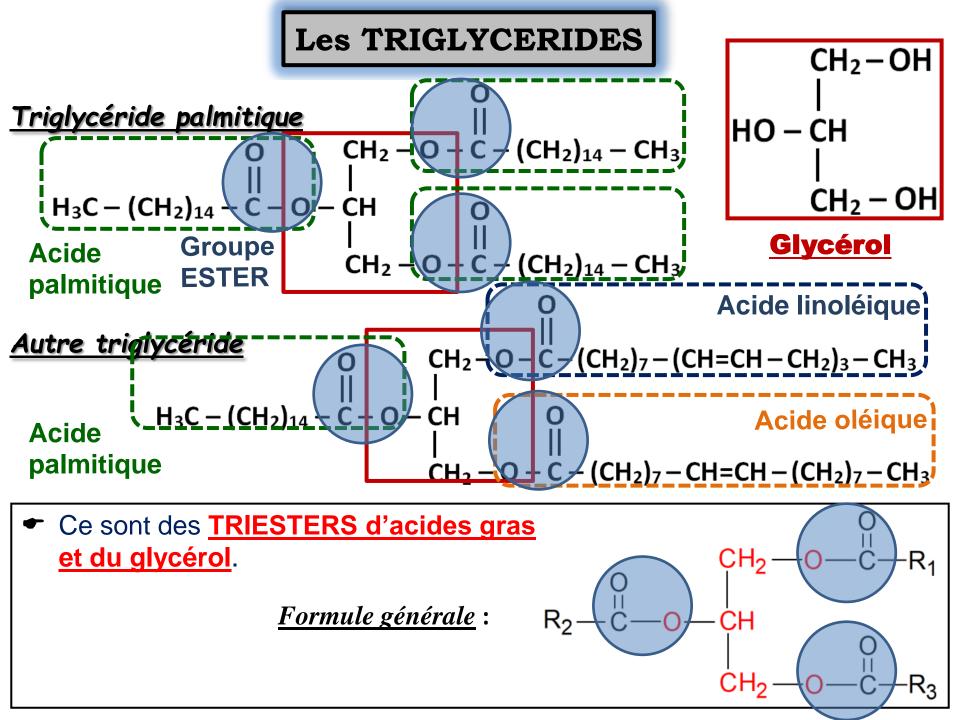
# <u>Acide linoléique</u>

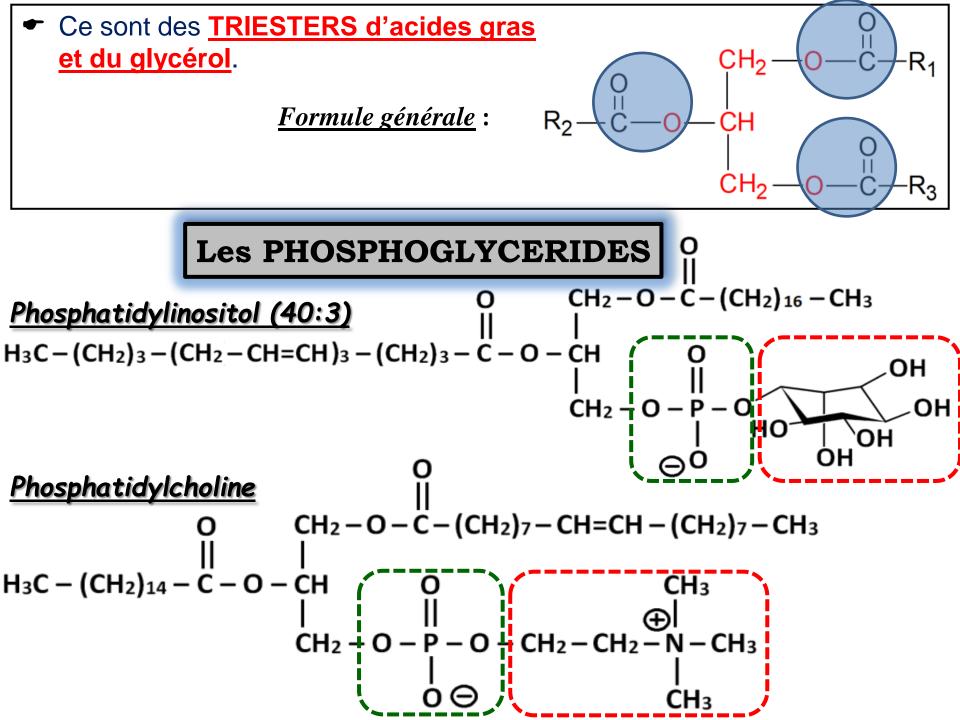
$$CH_3 - (CH_2)_3 - (CH_2 - CH = CH)_2 - (CH_2)_7 - CO_2H$$

# Les ACIDES GRAS

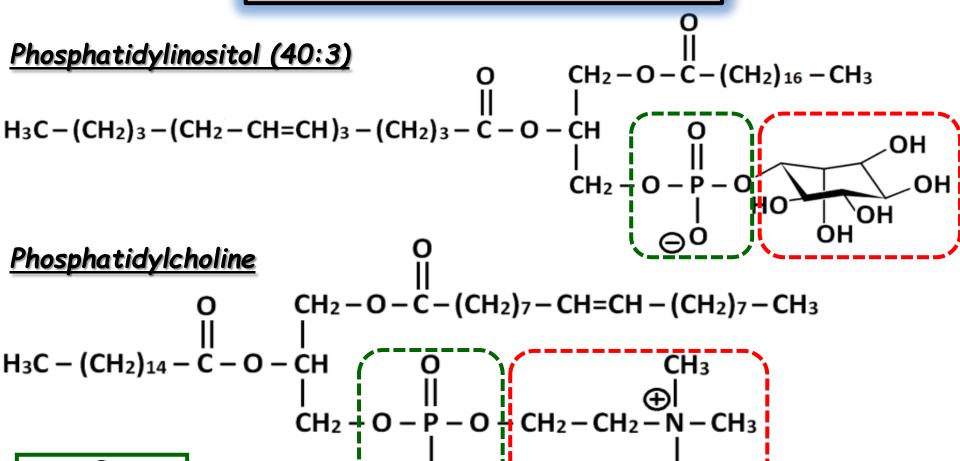
◆ Ce sont des <u>acides carboxyliques linéaires</u> comportant un nombre pair de carbones (entre 4 et 28 C en général). Ils peuvent présenter une ou plusieurs doubles liaisons Carbone/Carbone (acides gras *INSATURES*) ou aucune (acides gras *SATURES*).







# Les PHOSPHOGLYCERIDES



Ce sont des <u>triglycérides dont l'une des 3</u>
 <u>branches est remplacée</u> par un <u>groupe phosphate</u>
 lié à <u>un groupe polaire</u>.

**CH**<sub>3</sub>

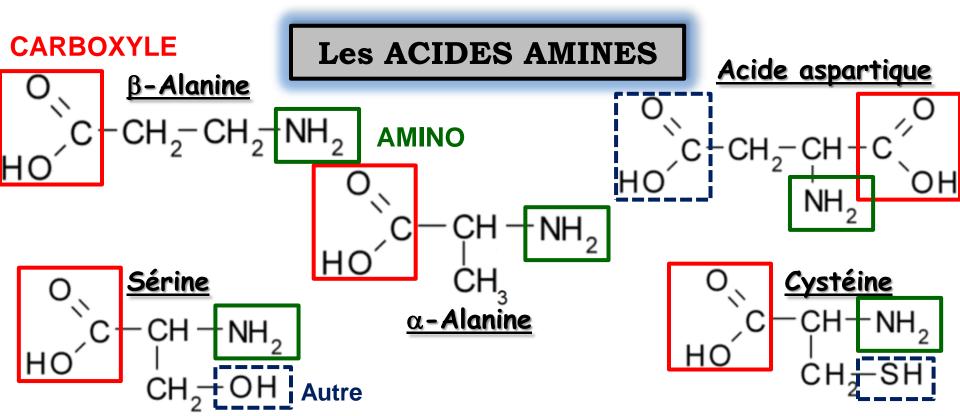
**Phosphate** 

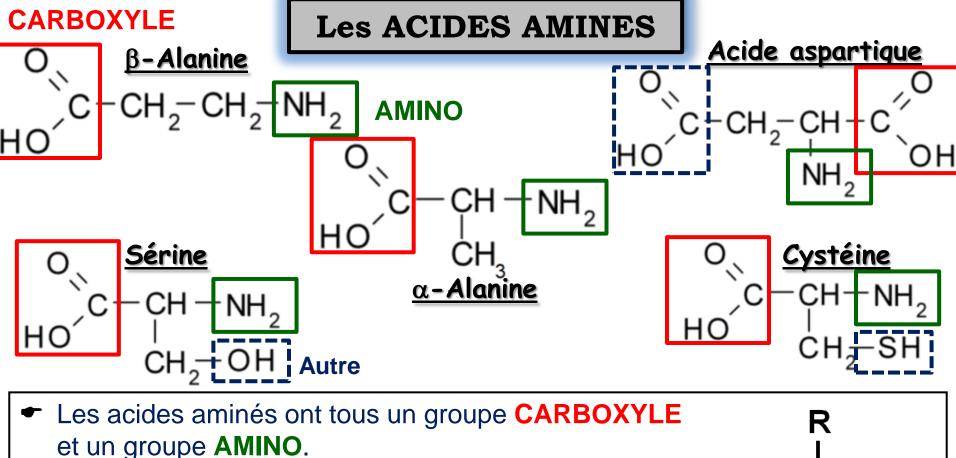
# Les PHOSPHOGLYCERIDES

Ce sont des <u>triglycérides dont l'une des 3 branches est remplacée</u> par un <u>groupe phosphate</u> lié à <u>un groupe polaire</u>.

# c/ Les PROTIDES:

Rôle primordial dans la **structure**, le **métabolisme** et la **physiologie** des cellules des êtres vivants





Lorsque ces deux groupes sont portés par le même

Lorsque ces deux groupes sont portés par le même atome de carbone, on parle d'acide  $\alpha$ -aminé.

(**R** et **R'** peuvent être des H, des groupes alkyles ou avoir une structure plus complexe)



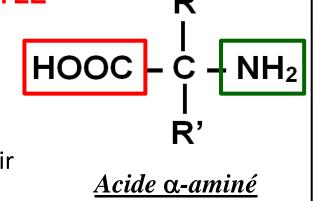


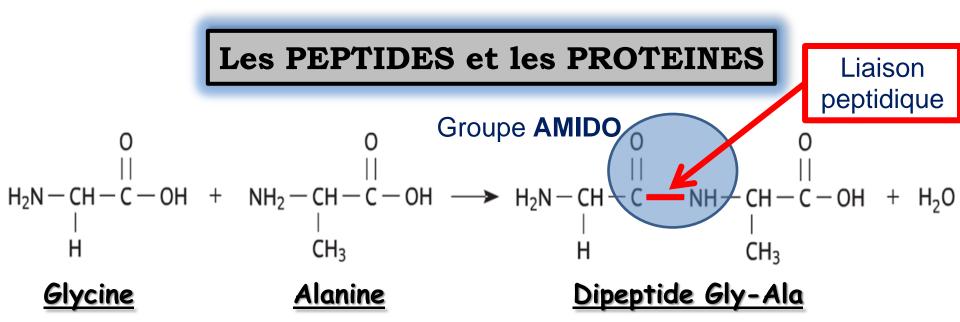
Parmi la vingtaine d'acides  $\alpha$ -aminés, 9 sont dits <u>essentiels</u> car l'organisme ne peut pas les synthétiser ils sont apportés par l'alimentation.

Les acides aminés ont tous un groupe CARBOXYLE et un groupe AMINO.
 Lorsque ces deux groupes sont portés par le même

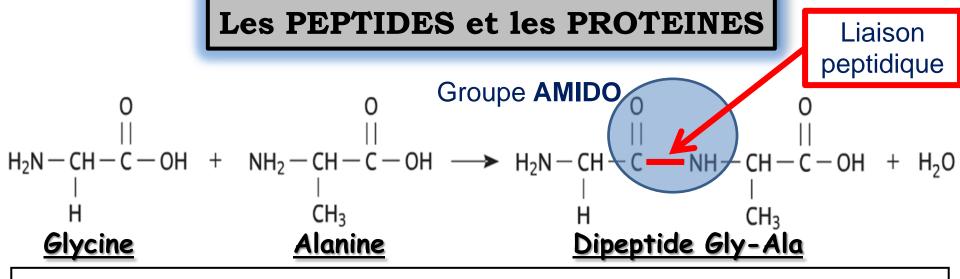
Lorsque ces deux groupes sont portés par le même atome de carbone, on parle d'acide  $\alpha$ -aminé.

(**R** et **R'** peuvent être des H, des groupes alkyles ou avoir une structure plus complexe)

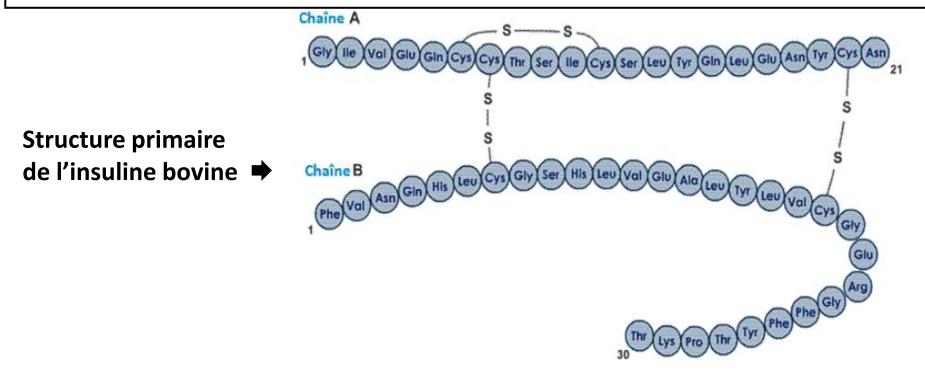




Les peptides et les protéines sont des chaînes d'acides aminés, les protéines étant plus longues que les peptides.



Les peptides et les protéines sont des chaînes d'acides aminés, les protéines étant plus longues que les peptides.



Les peptides et les protéines sont des chaînes d'acides aminés, les protéines étant plus longues que les peptides.

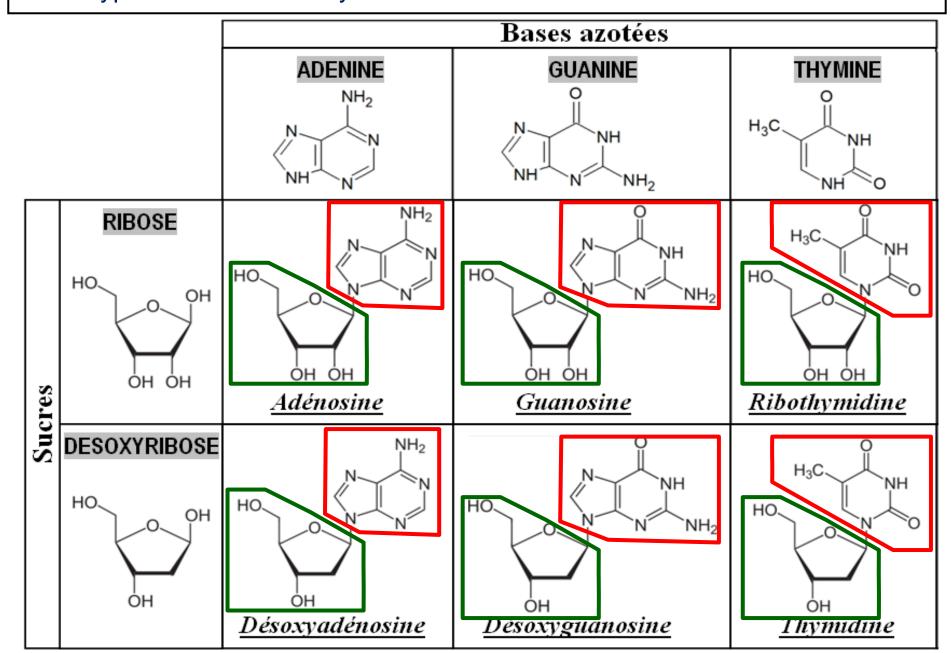
# d/ Des NUCLEOSIDES aux ACIDES NUCLEIQUES :

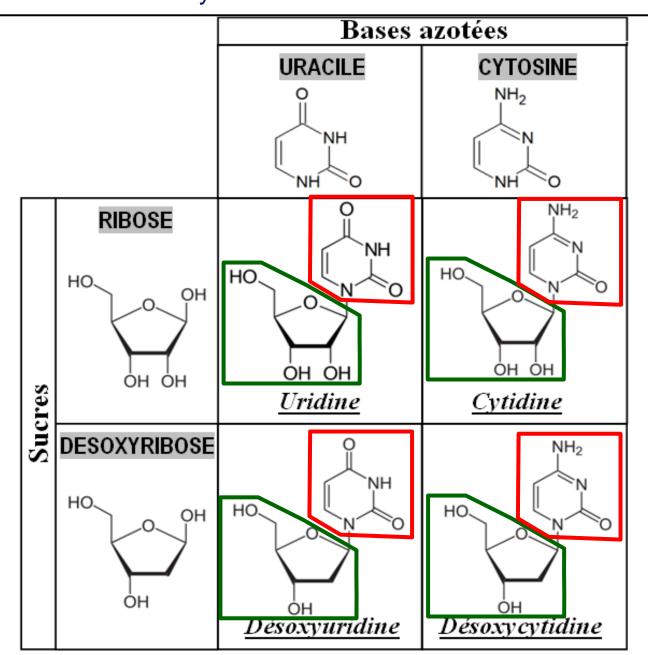
✔ Il existe deux acides nucléiques : l'<u>ADN</u> (<u>A</u>cide <u>D</u>ésoxyribo<u>N</u>ucléique) et l'<u>ARN</u> (<u>A</u>cide <u>Ribo</u>Nucléique).

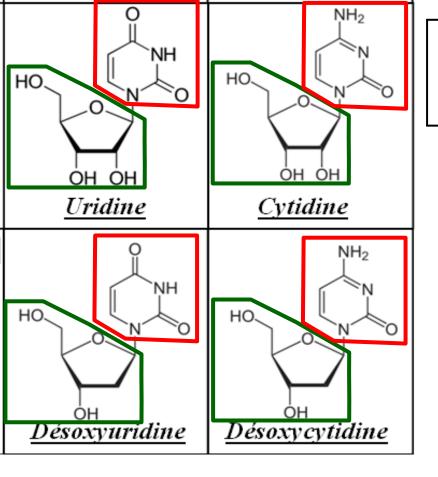
Ces deux molécules sont constituées de briques décrites ci-dessous.

# Les NUCLEOSIDES

 Un nucléo<u>S</u>ide est l'association d'une BASE AZOTEE et d'un SUCRE de type ribose ou désoxyribose. Un nucléoSide est l'association d'une BASE AZOTEE et d'un SUCRE de type ribose ou désoxyribose.



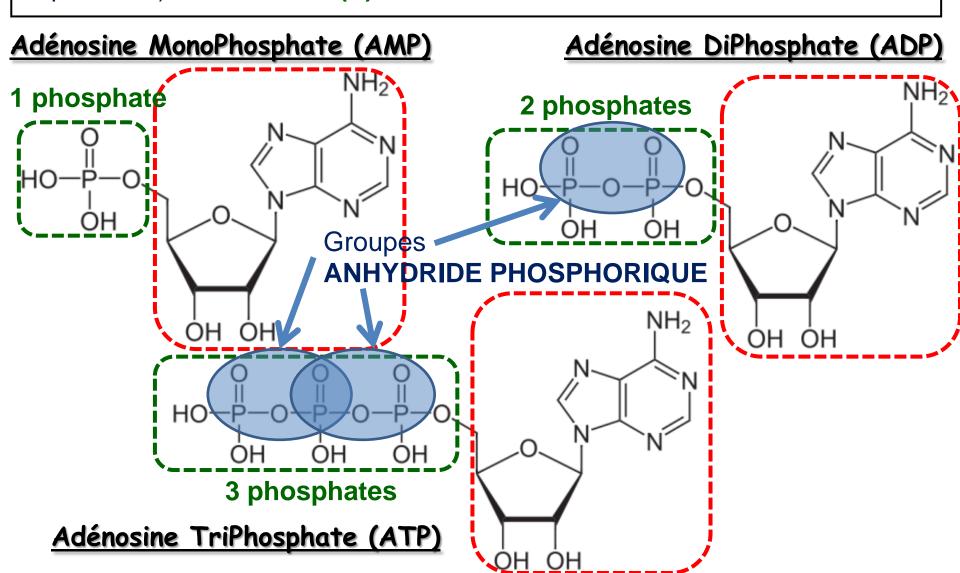


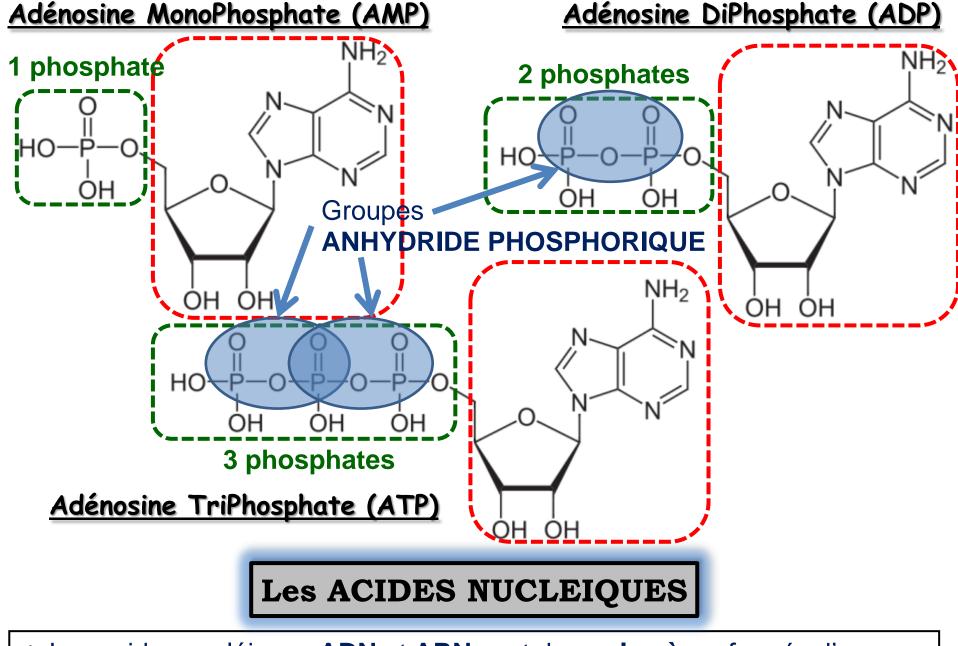


✔ Un nucléoSide est l'association d'une BASE AZOTEE et d'un SUCRE de type ribose ou désoxyribose.

### Les NUCLEOTIDES

# Les NUCLEOTIDES





Les acides nucléiques ADN et ARN sont des <u>polymères</u> formés d'un <u>très grand nombre de NUCLEOTIDES monophosphatés</u>.

# Les ACIDES NUCLEIQUES

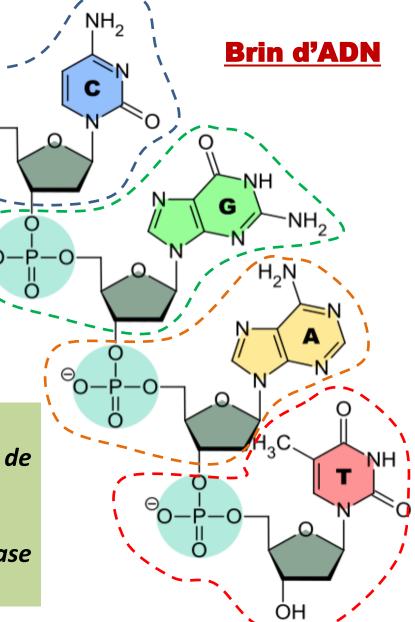
Les acides nucléiques ADN et ARN sont des polymères formés d'un très grand nombre de NUCLEOTIDES monophosphatés.

#### ADN

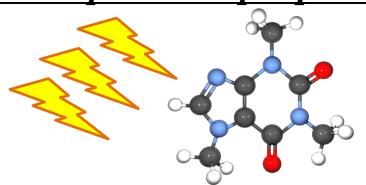
- des *milliards de nucléotides* à base de *désoxyribose*
- **→ 2 brins d'acides nucléiques** enroulés l'un autour de l'autre en forme de double hélice

#### ARN

- → quelques dizaines à quelques milliers de nucléotides à base de ribose
- de structure monobrin
- → la base uracile U remplace la base thymine T de l'ADN.

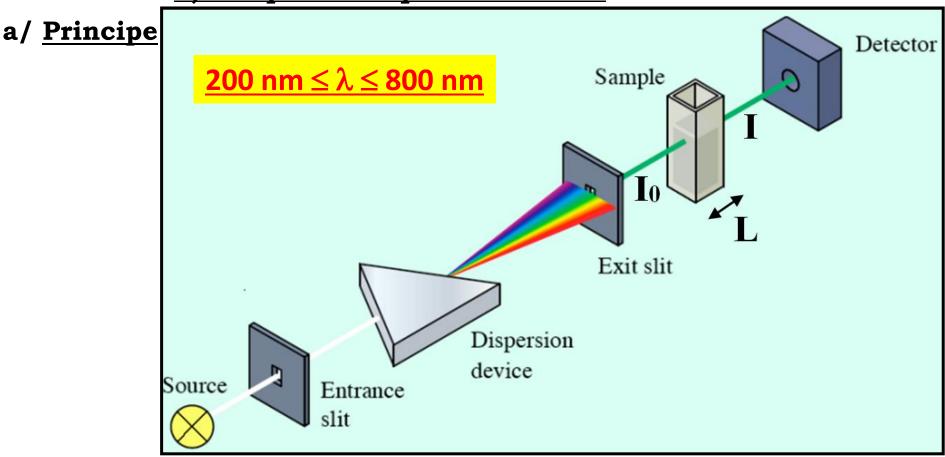


# II- La spectroscopie pour caractériser les espèces chimiques



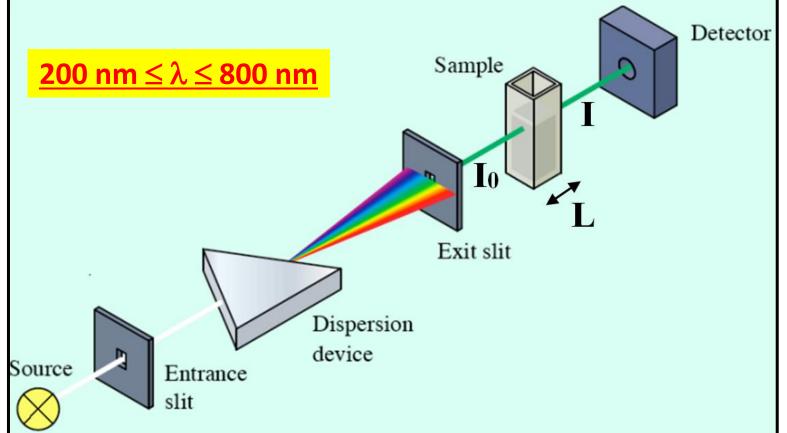
- → Différentes **absorptions** possibles
  - → Différentes **spectroscopies** possibles
    - → Différentes informations sur la molécule

# 1) La spectroscopie UV-visible :



1) La spectroscopie UV-visible :





# **◆** Absorbance:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

- ⇒ Grandeur <u>sans unité</u> ;
- A = 0 si l'espèce n'absorbe pas ;
   A → + ∞ si l'espèce absorbe totalement.

## **◆** Origine de l'absorption:

Quand l'espèce chimique absorbe, <u>ses électrons de valence changent</u> <u>de niveau d'énergie électronique</u>.

¬ Abso<u>rbance</u> : A = log

⇒ Grandeur <u>sans unité</u> ;

⇒ A = 0 si l'espèce n'absorbe pas ;

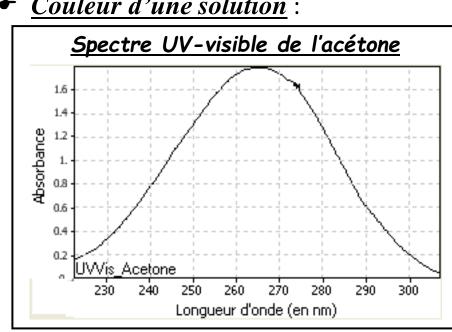
 $A \rightarrow + \infty$  si l'espèce absorbe totalement.

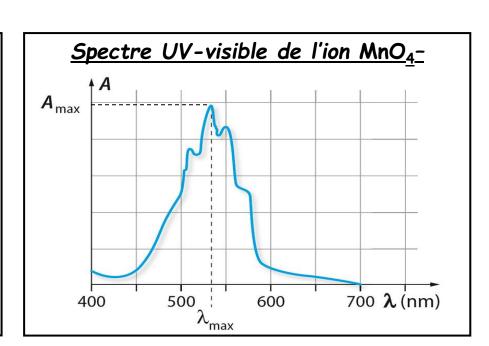
Origine de l'absorption :

Quand l'espèce chimique absorbe, ses électrons de valence changent de niveau d'énergie électronique.

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

#### Couleur d'une solution :





- <u>Exemple 1 : l'acétone :</u>

Pas d'absorption entre 400 nm et 800 nm ⇒ Espèce INCOLORE

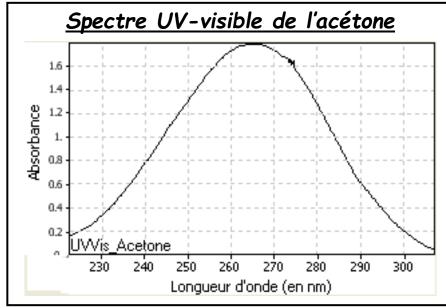
- Exemple 2 : l'ion permanganate :

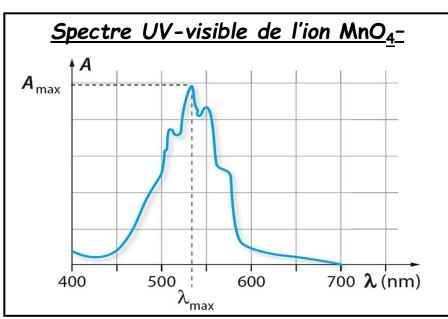
Absorption entre 400 nm et 800 nm

⇒ Espèce COLOREE

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

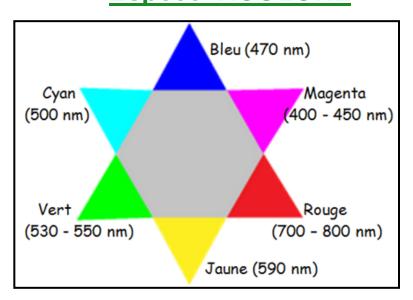
#### **▼** Couleur d'une solution :





- <u>Exemple 1 : l'acétone :</u>

Pas d'absorption entre 400 nm et 800 nm ⇒ Espèce INCOLORE



- <u>Exemple 2 : l'ion permanganate :</u> **Absorption entre 400 nm et 800 nm**⇒ **Espèce COLOREE** 

 $\lambda_{\text{MAX,visible}} = 535 \text{ nm} = \text{couleur}$  complémentaire du magenta

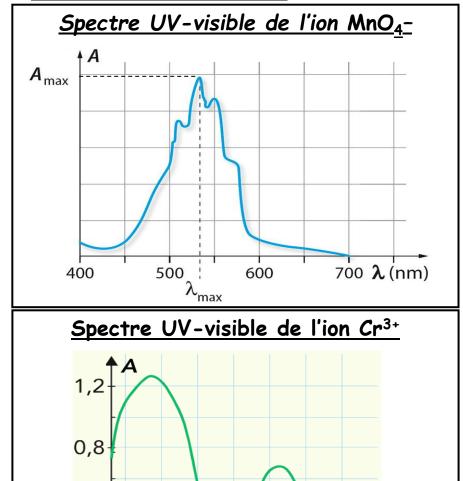
Couleur de l'ion MnO<sub>4</sub> -

## **←** Couleur d'une solution :

0,4

400

500



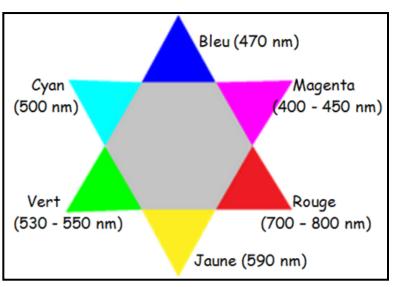
- Exemple 2 : l'ion permanganate :

Absorption entre 400 nm et 800 nm

⇒ Espèce COLOREE

 $\lambda_{\text{MAX,visible}} = 535 \text{ nm} = \text{couleur}$ complémentaire du magenta

Couleur de l'ion MnO<sub>4</sub> -



- <u>Exemple 3 : l'ion chrome(III) :</u> **Absorption entre 400 nm et 800 nm**⇒ **Espèce COLOREE** 

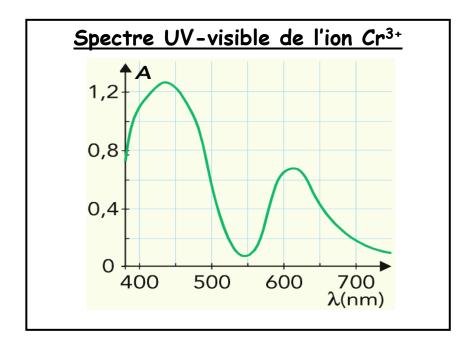
La longueur d'onde la – absorbée (= la + transmise) dans le visible est

550 nm = VERT -> Couleur de l'ion Cr 3+

600

700

 $\lambda(nm)$ 



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

Absorption entre 400 nm et 800 nm

⇒ Espèce COLOREE

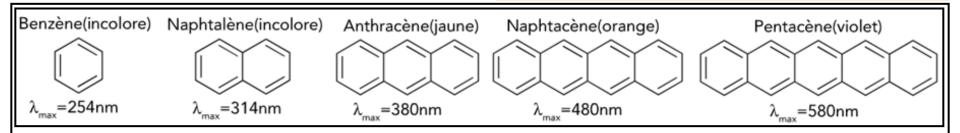
La longueur d'onde la – absorbée
(= la + transmise) dans le visible est

550 nm = VERT

### **▼** Influence de la conjugaison :

### $\lambda_{MAX}$ = longueur d'onde la plus absorbée

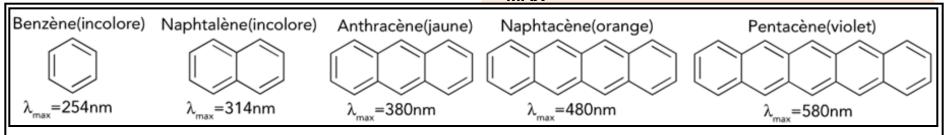
Couleur de l'ion Cr 3+



- $\Rightarrow$  Plus une molécule possède de doubles liaisons conjuguées (alternance  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ ), plus la valeur de  $\lambda_{MAX}$  augmente.
- ⇒ Une molécule possédant au moins 7 doubles liaisons conjuguées est généralement <u>colorée</u>.

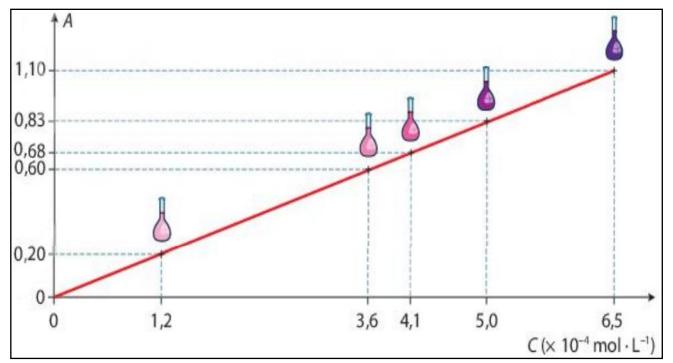
### **◆** Influence de la conjugaison :

## $\lambda_{MAX}$ = longueur d'onde la plus absorbée



- $\Rightarrow$  Plus une molécule possède de doubles liaisons conjuguées (alternance  $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$ ), plus la valeur de  $\lambda_{MAX}$  augmente.
- ⇒ Une molécule possédant au moins 7 doubles liaisons conjuguées est généralement colorée.

### c/ La loi de Beer-Lambert



#### c/ La loi de Beer-Lambert

✓ La <u>loi de Beer-Lambert</u> traduit la *proportionnalité* entre l'absorbance A d'une solution et la concentration molaire C de l'espèce absorbante.

$$\mathbf{A} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda} \times \mathbf{L} \times \mathbf{C}$$

- A : Absorbance (sans unité) ;
- L: épaisseur de solution traversée (en cm);
- C: concentration molaire de l'espèce absorbant (en mol.L-1);
- ε<sub>λ</sub>: constante de proportionnalité appelée <u>coefficient d'absorption</u>
   molaire (en L.mol ¹.cm ¹) et qui dépend de la longueur d'onde λ.



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

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \sum_{i} \varepsilon_i . \ell . c_i$$

#### c/ La loi de Beer-Lambert

✓ La <u>loi de Beer-Lambert</u> traduit la *proportionnalité* entre l'absorbance A d'une solution et la concentration molaire C de l'espèce absorbante.

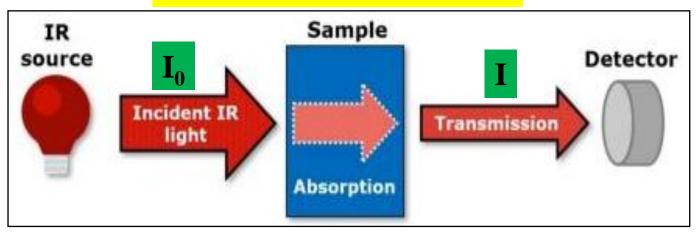
$$\mathbf{A} = \boldsymbol{\varepsilon}_{\lambda} \times \mathbf{L} \times \mathbf{C}$$

- A : Absorbance (sans unité) ;
- L: épaisseur de solution traversée (en cm);
- C: concentration molaire de l'espèce absorbant (en mol.L-1);
- ε<sub>λ</sub>: constante de proportionnalité appelée <u>coefficient d'absorption</u>
   molaire (en L.mol ¹.cm ¹) et qui dépend de la longueur d'onde λ.

### 2) La spectroscopie Infrarouge :

### a/ Principe

 $2000 \text{ nm} \le \lambda \le 20 000 \text{ nm}$ 



### 2) La spectroscopie Infrarouge:

### a/ Principe

*Transmittance* : ⇒ Grandeur <u>sans unité (exprimée en %)</u>

$$T = \frac{I}{I_0}$$

 $\Rightarrow$  **T** = **0** si l'espèce absorbe totalement;

T = 1 si l'espèce n'absorbe rien.

## Origine de l'absorption :

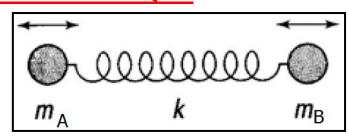
Lorsqu'une molécule absorbe un rayonnement IR, une de ses liaisons rentre en résonance, c'est-à-dire qu'elle vibre de façon plus intense que la normale.

# Liaison covalente modélisable par

le modèle de l'OSCILLATEUR HARMONIQUE

Ressort de constante de raideur k

$$\text{Masse r\'eduite } \; \; \mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$$



$$\Rightarrow$$
 Fréquence de résonance :  $v_0 = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{1}$ 

$$2: v_0 = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{\mathbf{k}}{\mu}}$$

Absorption d'un photon  $h.v_0 \Rightarrow la liaison AB rentre en résonance$ 

# 2) La spectroscopie Infrarouge :

#### a/ Principe

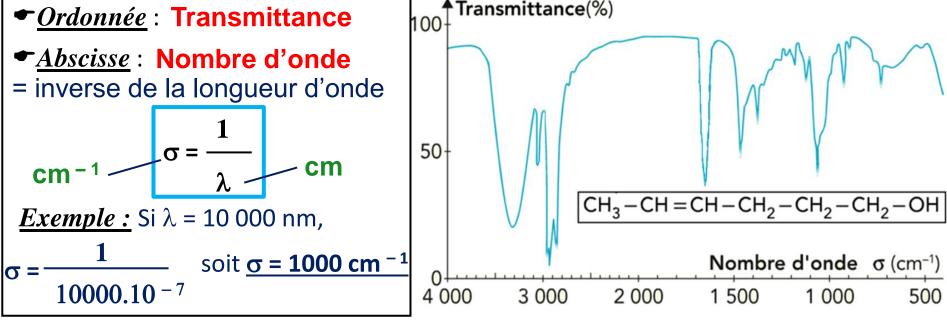
*Transmittance* : ⇒ Grandeur sans unité (exprimée en %)

$$T = \frac{I}{I_0}$$
  $\Rightarrow$   $T = 0$  si l'espèce absorbe totalement;  $T = 1$  si l'espèce n'absorbe rien.

**◆** Origine de l'absorption :

Lorsqu'une molécule absorbe un rayonnement **IR**, <u>une de ses liaisons</u> <u>rentre en résonance</u>, c'est-à-dire qu'elle vibre de façon plus intense que la normale.

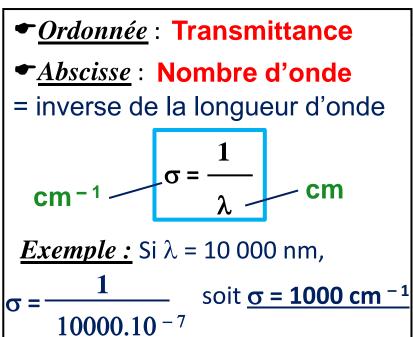
# b/ Allure d'un spectre infrarouge

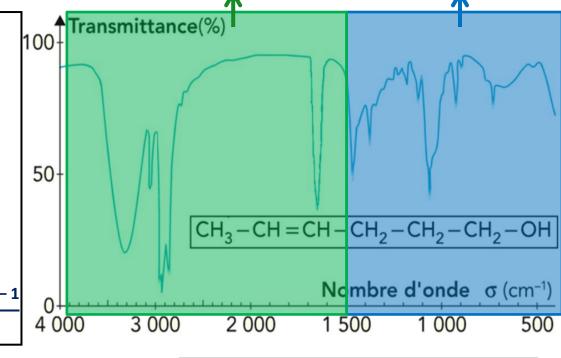


# b/ Allure d'un spectre infrarouge

Zone exploitable

**Empreinte** digitale





**★** Allure d'un spectre infrarouge :

⇒ **NOMBRE D'ONDE**, **FORME** et **INTENSITE** des pics sont caractéristiques de chaque liaison.

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

Form	ie	Intensité			
large	fine	<u>F</u> orte <u>m</u> oyenne		<b>f</b> aible	
				>	

⇒ 2 zones dans le spectre IR :

⇒ 
$$\sigma$$
 < 1500 cm<sup>-1</sup> : l'« empreinte digitale » : difficilement exploitable

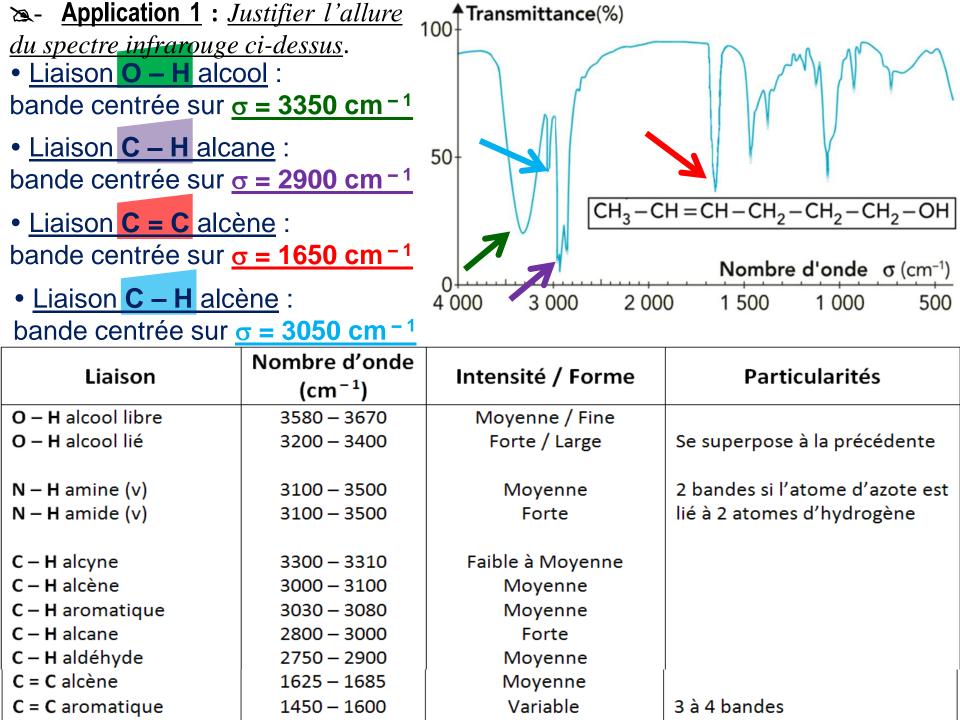
$$\Rightarrow$$
  $\sigma > 1500$  cm<sup>-1</sup>: partie exploitable

# <u>Annexe n°1</u>

Liaison	Nombre d'onde	Intensité / Forme	Particularités	
2.0.5011	(cm <sup>-1</sup> )	mieniste / Ferme		
O – H alcool libre	3580 – 3670	Moyenne / Fine		
<b>O – H</b> alcool lié	3200 – 3400	Forte / Large	Se superpose à la précédente	
NI II anaina (a)	2100 2500	N.4	2	
N – H amine (v)	3100 – 3500	Moyenne	2 bandes si l'atome d'azote est	
N – H amide (v)	3100 – 3500	Forte	lié à 2 atomes d'hydrogène	
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 = O anhydride	1700 – 1840	Forte	2 bandes	
C = O chlorure d'acide	1770 – 1820	Forte		
C = O ester	1700 – 1740	Forte		
C = O aldéhyde et cétone	1650 – 1730	Forte		
<b>C</b> = <b>O</b> acide carboxylique	1680 – 1710	Forte		
C = O amide	1650 – 1695	Forte		
,	•	•	'	

## Annexe n°1

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité / Forme	Particularités
C = C alcène	1625 – 1685	Moyenne	
C = C aromatique	1450 – 1600	Variable	3 à 4 bandes
N = O	1510 – 1580	Forte	2 bandes
	1325 – 1365		
C = N	1600 – 1680	Forte	
N – H amine et amide (d)	1560 – 1640	Moyenne à Forte	
C – H alcane (d)	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	



<u>Liaison O – H alcool</u> :
 bande centrée sur σ = 3350 cm <sup>-1</sup>

- <u>Liaison</u> C H <u>alcane</u>:
   bande centrée sur σ = 2900 cm 1
- <u>Liaison C = C alcène</u>:
   bande centrée sur σ = 1650 cm<sup>-1</sup>
- <u>Liaison</u> C H <u>alcène</u> :
   bande centrée sur σ = 3050 cm -

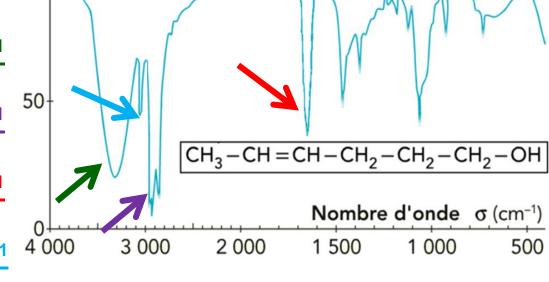
# c/ Cas de la liaison O-H

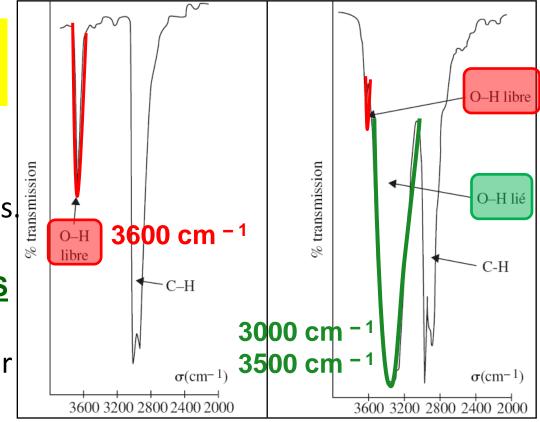
Quelle différence entre « O-H libre » et « O-H lié » ?

- Spectre de gauche : OH libre
   Molécules d'alcools trop

   ELOIGNEES les unes des autres.
- Spectre de droite : OH lié
   Molécules d'alcools PROCHES

les unes des autres : leurs groupes hydroxyles se lient par des *liaisons H* 



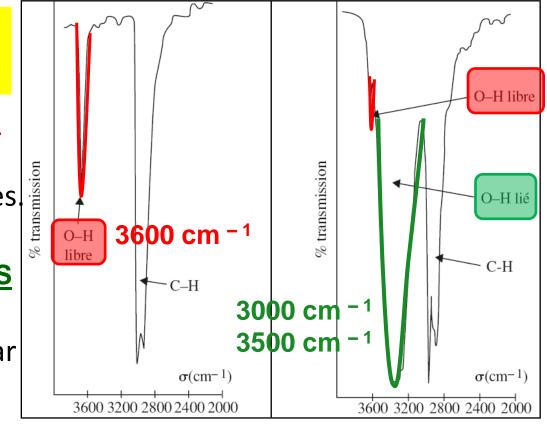


### c/ Cas particulier de la liaison O-H

Quelle différence entre « O-H libre » et « O-H lié » ?

- Spectre de gauche : OH libre
   Molécules d'alcools trop

   ELOIGNEES les unes des autres.



# 3) <u>Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN <sup>1</sup>H)</u>

✓ Principe: - Molécule plongée dans un champ magnétique $B_0 \approx 1 \text{ T}$ - Les H absorbent des photons de fréquence $v \approx 100 \text{ MHz}$ pour orienter leur moment magnétique dans le sens opposé à  $B_0$ .

## 3) Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN <sup>1</sup>H)

- Principe
   : Molécule plongée dans un champ magnétique B₀ ≈ 1 T
  - Les H absorbent des photons de fréquence v≈ 100 MHz
     pour orienter leur moment magnétique dans le sens opposé à B₀.

### a/ Protons équivalents d'une molécule

La fréquence  $v_i$  du photon absorbé par les protons d'une molécule dépend de leur environnement chimique.

On appelle <u>Groupe de Protons Equivalents</u> (GPE) d'une molécule l'ensemble des protons qui ont le même environnement chimique. Pour simplifier, ce sont les **protons liés** :

- à un même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples ;
- à des atomes de carbone différents mais pour lesquels il existe une relation de symétrie.

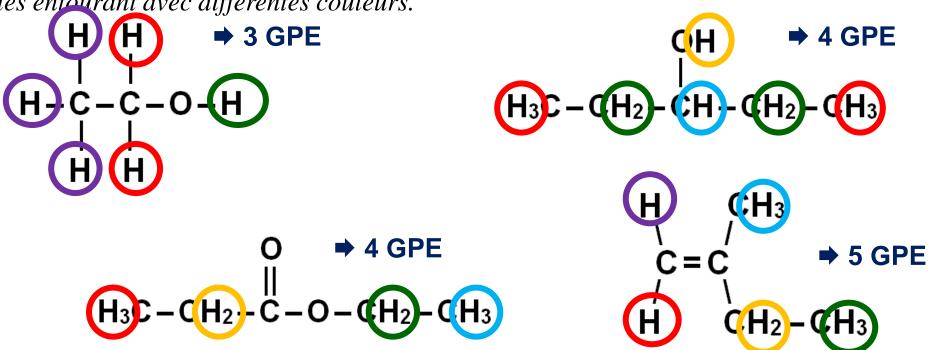
### a/ Protons équivalents d'une molécule

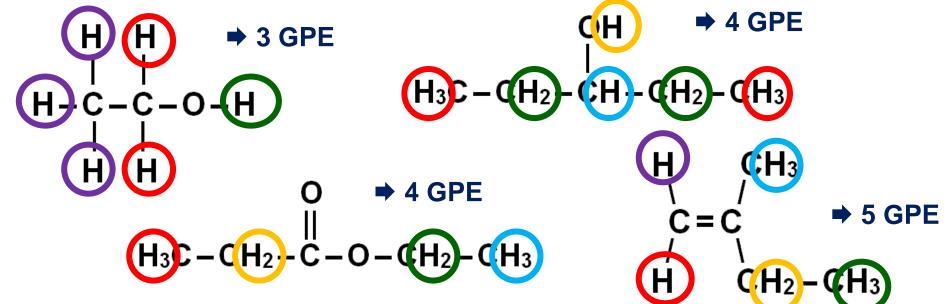
On appelle <u>Groupe de Protons Equivalents</u> (GPE) d'une molécule l'ensemble des protons qui ont le même environnement chimique.

Pour simplifier, ce sont les protons liés :

- à un même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples ;
- à des atomes de carbone différents mais pour lesquels il existe une relation de symétrie.

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

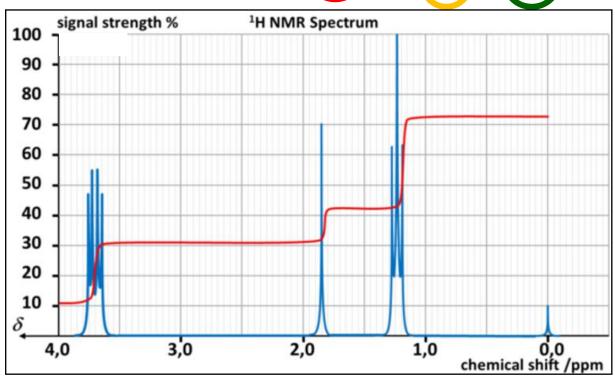


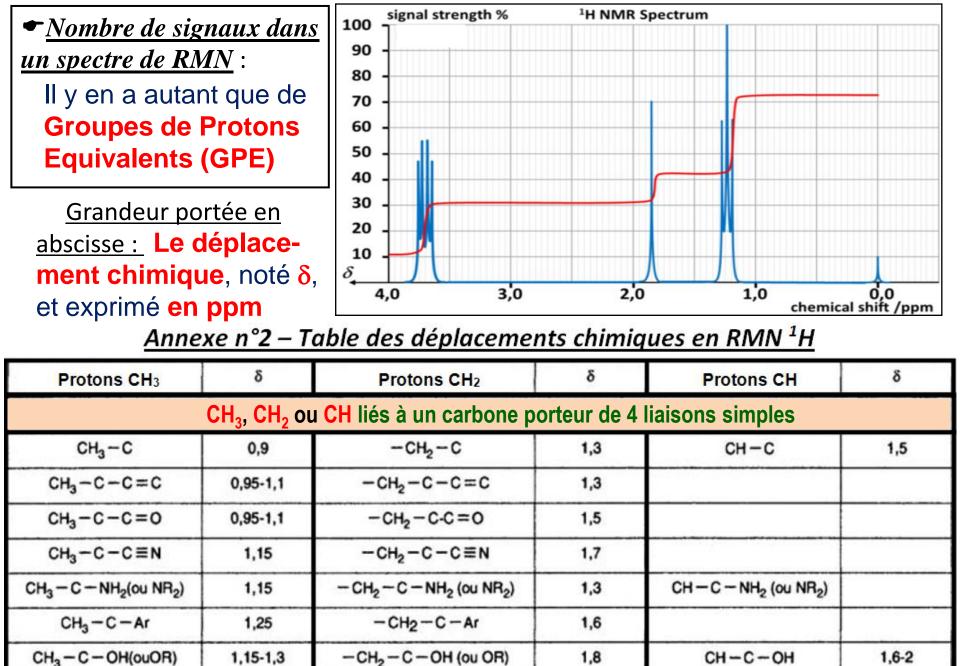


# **◆**Nombre de signaux dans un spectre de RMN :

Il y en a autant que de Groupes de Protons Equivalents (GPE)

Grandeur portée en abscisse : Le déplacement chimique, noté  $\delta$ , et exprimé en ppm (partie par million)





-CH2-C-CI

1,7

CH-C-CI

1,6

CH3-C-CI

1,5

Protons CH <sub>3</sub>	δ	Protons CH <sub>2</sub>	δ	Protons CH	δ
	CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> o	u CH liés à un carbone po	rteur d'une l	iaison multiple	
CH <sub>3</sub> -C=C	1,6	-CH <sub>2</sub> -C=C	2,1-2,3	CH-C=C	2,5
CH <sub>3</sub> -C≡C	1,8	-CH <sub>2</sub> -C≡C	2,6		
CH <sub>3</sub> -C≡N	2,0	-CH <sub>2</sub> -C≡N	2,4	CH-C≡N	2,7
CH <sub>3</sub> -CO-OR	2,0	-CH <sub>2</sub> -CO-OR	2,2		
сн₃-со-он	2,1	-CH <sub>2</sub> -CO-OH	2,35	сн-со-он	2,6
CH <sub>3</sub> -CO-NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	2-2,1	-CH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	2,1-2,2		
CH <sub>3</sub> -C=C-C=O	2,0	-CH <sub>2</sub> -C=C-C=O	2,4		
CH <sub>3</sub> -CO-R	2,1-2,2	-CH <sub>2</sub> -CO-R	2,4	CH-CO-R	2,5-2,7
CH <sub>3</sub> -Ar	2,3-2,4	-CH <sub>2</sub> -Ar	2,7	CH -Ar	3,0
CH <sub>3</sub> -CO-Ar	2,6	-CH <sub>2</sub> -CO-Ar	2,9	CH-CO-Ar	3,3
	***************************************	C=C-CH <sub>2</sub> -C=C	2,9		
		C=C-CH2-C=O	3,1-3,2		
		O=C-CH2-C=O	3,4	LIEBRY NO.	

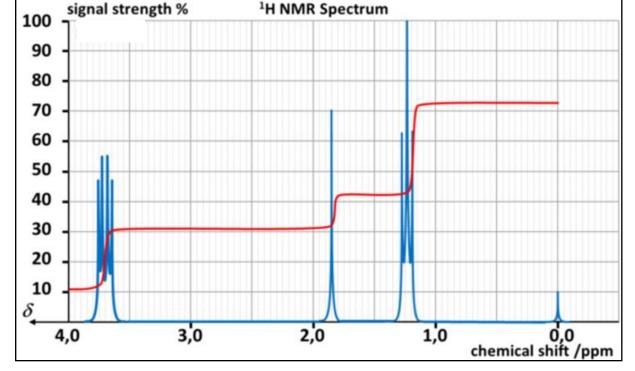
# Annexe n°2 – Table des déplacements chimiques en RMN <sup>1</sup>H

Protons CH <sub>3</sub>	δ	Protons CH <sub>2</sub>	δ	Protons CH	δ
CH <sub>3</sub> , C	CH <sub>2</sub> ou CH lié	s à un carbone porteur	d'un hétéro	atome (O, N, S, CI)	
CH <sub>3</sub> - SH (ou SR)	2,0-2,1	-CH <sub>2</sub> -SH (ou SR)	2,4-2,5	CH - SH (ou SR)	3,2
CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	2,1-2,3	-CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	2,5	CH - NH <sub>2</sub> (ou NR <sub>2</sub> )	2,9
CH3-NH-COR	2,8-2,9	-CH <sub>2</sub> -NH-COR	3,3	CH-NH-COR	3,8-4,1
CH <sub>3</sub> -CI	3,0	-CH <sub>2</sub> -CI	3,6	CH-CI	4,0
CH <sub>3</sub> -OR	3,3	-CH <sub>2</sub> -OR	3,4	CH-OR	3,7
CH <sub>3</sub> -OH	3,4	-CH <sub>2</sub> -OH	3,6	сн-он	3,9
CH <sub>3</sub> -OCOR	3,7	-CH <sub>2</sub> -OCOR	4,2	CH-OCOR	4,8-5,1
CH <sub>3</sub> -OAr	3,8	-CH <sub>2</sub> -OAr	4,0	CH - OAr	4,0
CH <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	4,3	-CH <sub>2</sub> -NO <sub>2</sub>	4,4	CH - NO <sub>2</sub>	4,5-4,7
H liés à un carbone	insaturé	H	portés par ur	n hétéroatome	
-c≡cH	1,8-3,1	ОН		NH	
-с=сн	4,5-6,0	alcool (ROH) phénol (ArOH)	0,7-5,5 4,5-7,1	amine aliphatique amine aromatique	0,6-5,0 2,9-4,7
ArH benzène	6,5-8,2 7,27	oxime (C = NOH)	8,5-12,0	amides ( - CO - NH <sub>2</sub> , - CO - NH - )	6,0-8,5
-N=CH-	6,8-8,2	acide R - CO - OH	10,5-12,5	Ar = Aromati	ique
RCH=0; ArCH=0	9,5-10,5	énol (=C-OH)	15-20		
H-CO-O-	8,0-8,2			; ,	;

**◆** Nombre de signaux dans un spectre de RMN :

Il y en a autant que de Groupes de Protons Equivalents (GPE)

Grandeur portée en abscisse: Le déplacement chimique, noté δ, et exprimé en ppm (partie par million)



Application 3: Le spectre correspond à une des 4 molécules précédentes : laquelle ? Ce spectre présente 3 signaux, comme <u>l'éthanol</u> : le signal à 0 ppm n'est pas à prendre en compte (il correspond à une <u>molécule de référence servant à étalonner l'appareil</u>, le tétraméthylsilane TMS).

### b/ <u>La courbe d'intégration</u>

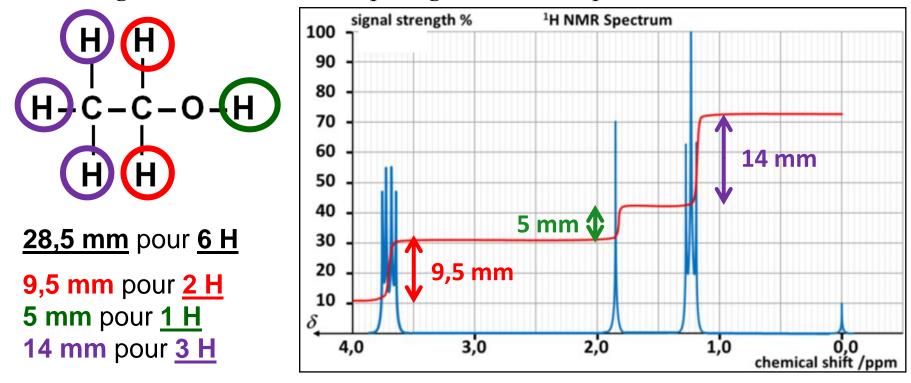
Courbe supplémentaire en forme de marches d'escaliers

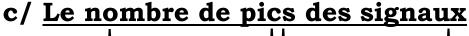
La hauteur de la marche d'un GPE est proportionnelle au nombre de protons de ce GPE (en réalité, c'est l'aire entre le signal et l'axe des abscisses).

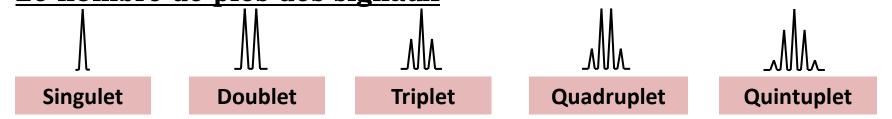
### b/ La courbe d'intégration

La hauteur de la marche d'un GPE est proportionnelle au nombre de protons de ce GPE (en réalité, c'est l'aire entre le signal et l'axe des abscisses).

Application 4: Indiquer le nombre de protons équivalents pour chaque marche de la courbe d'intégration et attribuer chaque signal à un GPE précis de la molécule étudiée.







# c/ Le nombre de pics des signaux

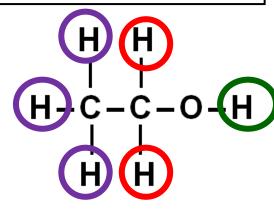


# Influence de protons voisins EQUIVALENTS ENTRE EUX (couplage $A_mX_a$ )



Un proton porté par un hétéroatome (O, N ...) donne toujours un <u>SINGULET</u>;

<u>Application 5</u>: Justifier l'allure des signaux pour le spectre étudié précédemment.



<u>GPE</u>	<b>H</b> voisins	Multiplicité du signal	<u>Intégration</u>	<u>δ</u>
3 H	2 H	2 + 1 = 3 pics = TRIPLET	3	
2 H	3 H	3 + 1 = 4 pics = QUADRUPLET	2	
1 H lié à hétéroatome		1 pic = SINGUI FT	1	



Un proton porté par un hétéroatome (O, N ...) donne un <u>SINGULET</u>;

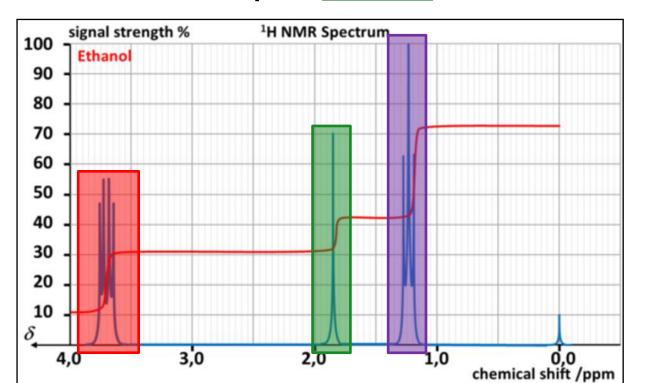
≥ Application 5 : Justifier l'allure des signaux pour le spectre étudié précédemment.

<u>GPE</u>	<u>H voisins</u>	<u>Multiplicité du signal</u>	<u>Intégration</u>	<u>δ</u>
3 H	2 H	2 + 1 = 3 pics = TRIPLET	3	1,2 ppm
2 H	3 H	3 + 1 = 4 pics = QUADRUPLET	2	3,75 ppm

1 H lié à hétéroatome

1 pic = 
$$\underline{SINGULET}$$

1,8 ppm

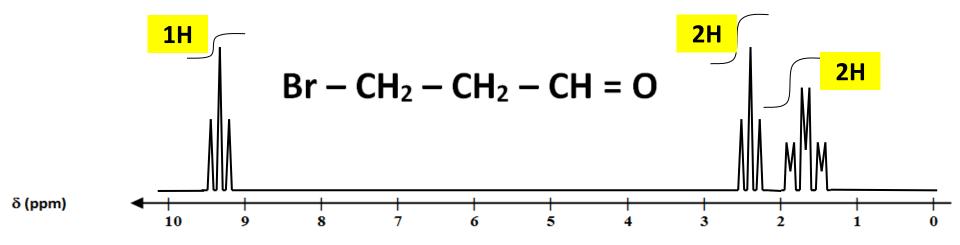


🕿 - Application 5 : Justifier l'allure des signaux pour le spectre étudié précédemment.

<u>GPE</u>	<u>H voisins</u>	<u>Multiplicité du signal</u>	<u>Intégration</u>	<u>δ</u>
3 H	2 H	2 + 1 = 3 pics = TRIPLET	3	1,2 ppm
2 H	3 H	3 + 1 = 4 pics = QUADRUPLET	2	3,75 ppm
1 H lié à	à hétéroatome	1 pic = SINGULET	1	1,8 ppm

Influence de protons voisins NON EQUIVALENTS ENTRE EUX (couplage  $A_m M_p X_q$ )

🖎 - Application 6 : Justifier l'allure des signaux pour le spectre du 3-bromopropanal.



# Influence de protons voisins NON EQUIVALENTS ENTRE EUX (couplage $A_m M_p X_q$ )

**Application 6**: Justifier l'allure des signaux pour le spectre du 3-bromopropanal. 1H **2H 2H**  $Br - CH_2 - CH_2 - CH = O$ δ (ppm) 10 <u>GPE</u> **H** voisins Multiplicité du signal <u>Intégration</u> 2 + 1 = 3 pics = TRIPLET1 H 2 H 9,3 ppm 2 + 1 = 3 pics = TRIPLET2 H 2 H 2,4 ppm 2 H TRIPLET de DOUBLETS 2 H + 1 H**1,7 ppm** 

ou **DOUBLET** de TRIPLETS