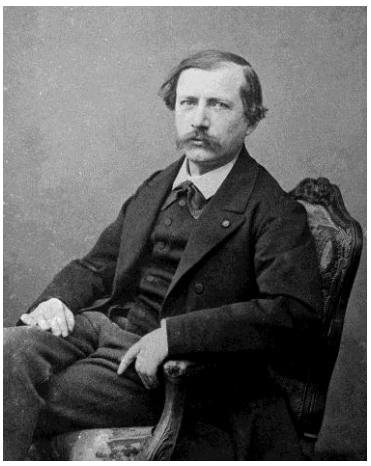
Cours Chimie 03 **BCPST 1C**

- 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, aldéhyde, alcool, thiol, ester, acide carboxylique, hémiacétal 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 ^{1}H.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 19ème 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 19ème 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'éthyne 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 voir comment les méthodes spectroscopiques permettent de les identifier.

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***).

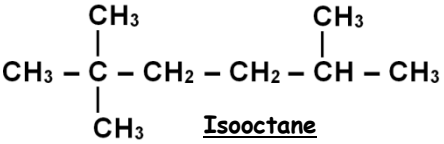
a/ Les ALCANES :

CH_4

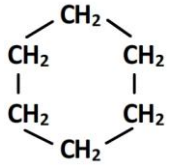
Méthane
(gaz naturel)

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

Butane
(gaz domestique)



Isooctane
(carburant)



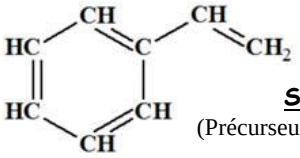
Cyclohexane (solvant)

☛

b/ Les ALCENES :

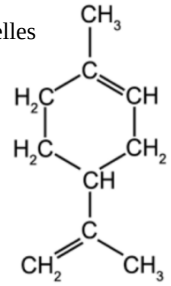
$CH_2 = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

Hex-1-ène
(Précurseur de lubrifiants)



Styrène
(Précurseur du polystyrène)

Limonène
(Huiles essentielles d'agrumes)



☛

c/ Les DERIVES HALOGENES :

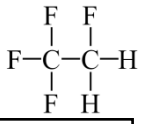
$CH_3 - I$

Iodométhane (Gaz émis par le riz)

$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - Cl$

1-chlorobutane (vermifuge)

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

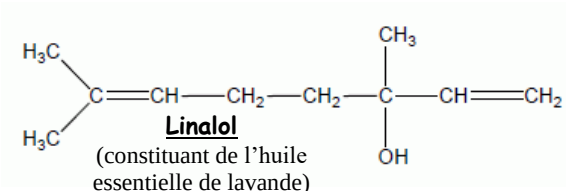


☛

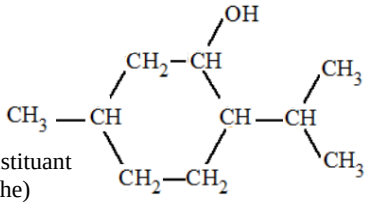
d/ Les ALCOOLS :

$CH_3 - CH_2 - OH$

Ethanol (alcool du vin)



Linalol
(constituant de l'huile essentielle de lavande)



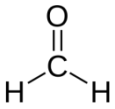
Menthol (constituant de la menthe)

☛

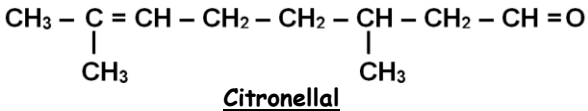
e/ Les ALDEHYDES :

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

Hexanal (Utilisé dans l'industrie des arômes)



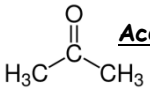
Formol (liquide de conservation des tissus utilisé en taxidermie)



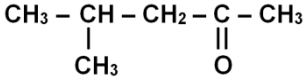
Citronellal
(constituant de l'huile essentielle de citronnelle)

☛

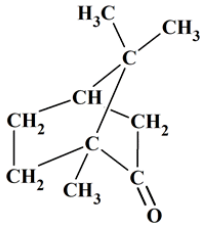
f/ Les CETONES :



Acétone (Solvant)



Méthylisobutylcétone
(Solvant pour vernis et peintures)

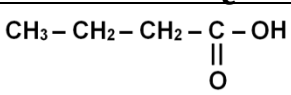


Camphre

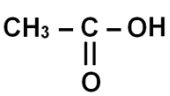
☛

g/ Les ACIDES CARBOXYLIQUES :

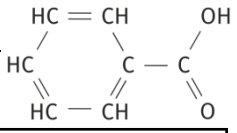
Acide butyrique
(odeur rance du beurre)



Acide acétique
(acide du vinaigre)



Acide benzoïque
(conservateur alimentaire)



☛

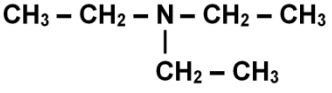
h/ Les AMINES :

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$

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

$NH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$

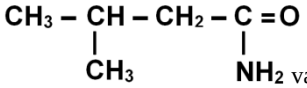
Cadaverine (produit lors de la putréfaction d'animaux et de végétaux)



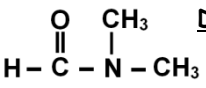
Triéthylamine (solvant)

☛

i/ Les AMIDES :

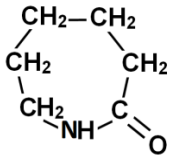


Isovaléramide
(présent dans la valériane, anxiolytique)



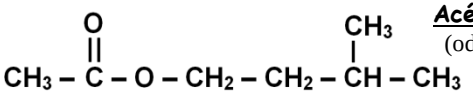
Diméthylformamide
(solvant et réactif en chimie organique)

Caprolactame
(Précurseur du nylon)

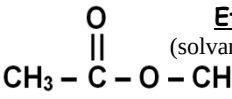


☛

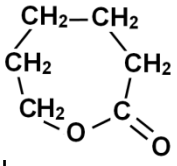
j/ Les ESTERS :



Acétate d'isoamyle
(odeur de la banane)



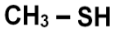
Ethanoate d'éthyle
(solvant, parfums, entomologie)



Caprolactone
(Précurseur du nylon)

☛

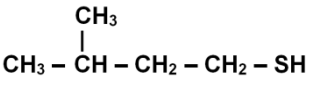
k/ Les THIOLS :



Méthanethiol
(odeur de mauvaise haleine)



Ethanethiol
(adjuvant au gaz domestique)

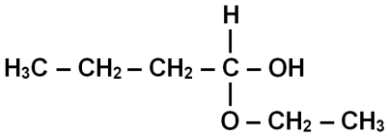


3-méthylbutan-1-thiol
(projeté par la moufette)

☛

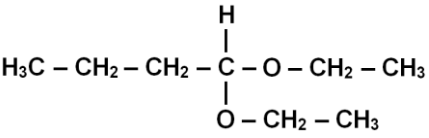
l/ Les HEMIACETALS :

☛



m/ Les ACETALS :

☛



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

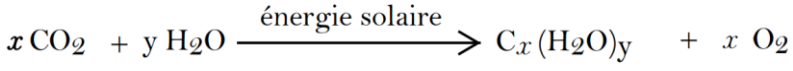
Les groupes caractéristiques présentés dans le **I.1)** sont présents dans un grand nombre de molécules intervenant dans la chimie du vivant comme les glucides, les protéines, les lipides et les acides nucléiques. L'objet de ce paragraphe est de présenter ces molécules, indispensables aux être vivants.

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 :

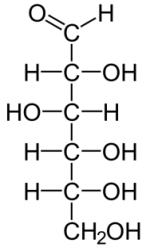


On classe les glucides en fonction de leur capacité à subir ou non une hydrolyse. On distingue alors 2 classes de glucides : les ***osides*** et les ***oses***.

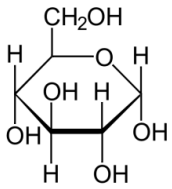
Les OSES

☛

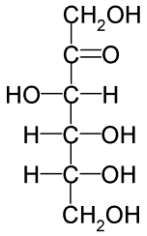
Ces sucres contiennent entre 3 et 7 atomes de carbone et appartiennent soit à la famille des aldéhydes (***aldoses***) ou des cétones (***cétoses***).



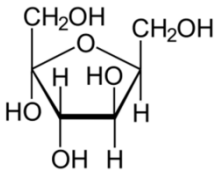
Glucose (forme linéaire)



α-Glucose (forme cyclique)



Fructose (forme linéaire)

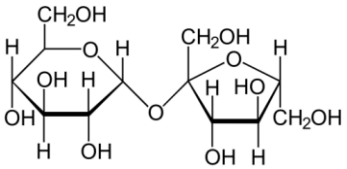
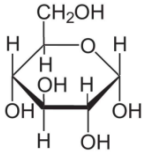
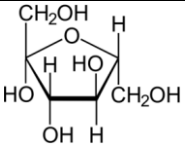
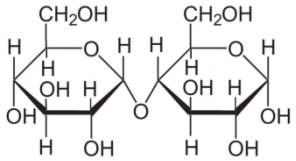
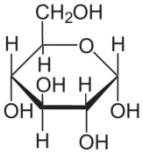
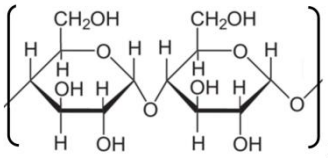
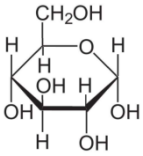
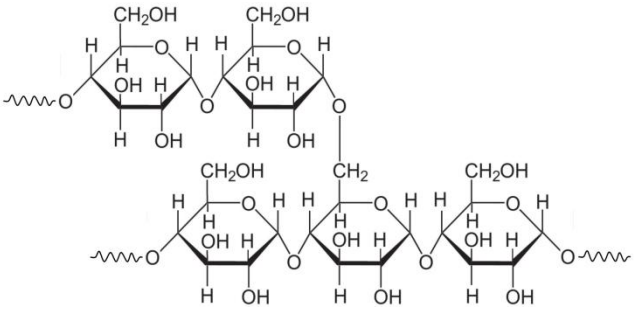
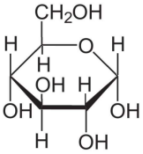
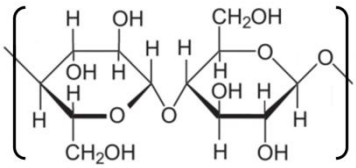
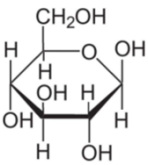


α-Fructose (forme cyclique)

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 stuctural et de soutien. Elle forme les fibres constituant les parties dures des végétaux.		 (β-Glucose)

b/ Les LIPIDES :

☛

Tout comme les glucides, les lipides constituent une ***source d'énergie*** pour l'organisme. Mais ils ont aussi un ***rôle structural*** (constituants majeurs des membranes cellulaires et des cellules du système nerveux), de ***transport de vitamines*** liposolubles (vitamines A, D, E, K …) et participent à la ***synthèse de certaines hormones***. Les lipides ont des structures très diverses, mais leur caractéristique commune est la présence de ***très longues chaînes carbonées***.

Les ACIDES GRAS

☛

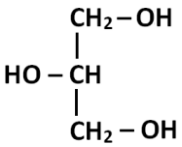
Acide palmitique (= hexadécanoïque) Acide gras présent dans 20 à 30 % du gras animal et dans certains végétaux comme l'huile de palme (35 à 45 %) ou de coco.	$CH_3 - (CH_2)_{14} - CO_2H$
Acide oléique Acide gras le plus abondant dans le tissu adipeux et le plasma.	$CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - CO_2H$
Acide linoléique Acide gras essentiel, appelé oméga-6, uniquement apporté par l'alimentation : dans l'huile de pépin de raisins ou d'arachide.	$CH_3 - (CH_2)_3 - (CH_2 - CH = CH)_2 - (CH_2)_7 - CO_2H$

Les TRIGLYCERIDES

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.

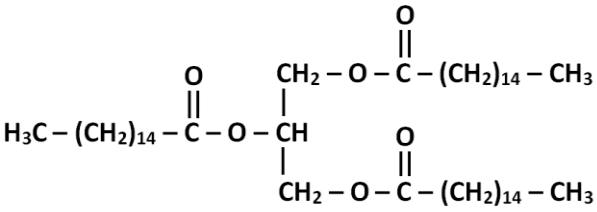
☛

Formule générale :

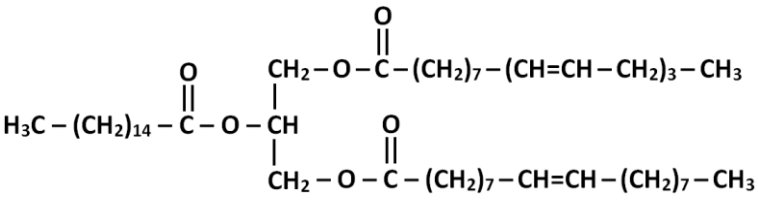


Glycérol

Triglycéride palmitique (tripalmitine)
Le plus abondant chez les animaux et les plantes dont huile de palme, beurre, fromage, lait et viande



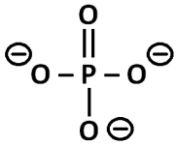
Triglycéride
Présent dans toutes les huiles animales et végétales, dans le beurre de karité



Les PHOSPHOGLYCERIDES

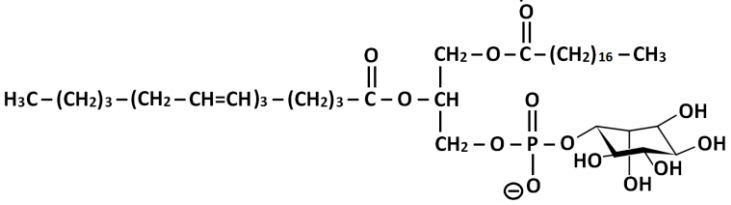
Les phosphoglycérides sont les ***constituants essentiels des membranes cellulaires***. Leur structure particulière leur permet en effet de s'organiser en bicouche séparant l'intérieur d'une cellule du milieu extracellulaire.

☛

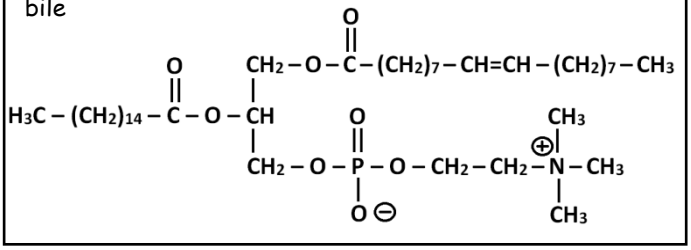


Phosphate

Phosphatidylinositol (40:3)
Constituant des membranes cellulaires, préférentiellement situé du côté intracellulaire, très abondant dans le système nerveux.



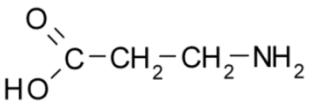
Phosphatidylcholine
Produite par le foie, c'est un important constituant de la bile



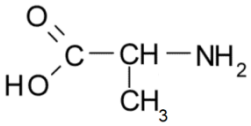
c/ Les PROTIDES :

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.

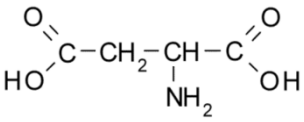
Les ACIDES AMINES



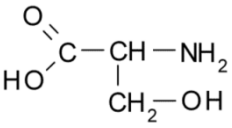
β-Alanine



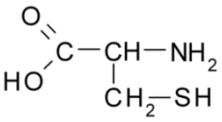
α-Alanine



Acide aspartique



Sérine



Cystéine

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.

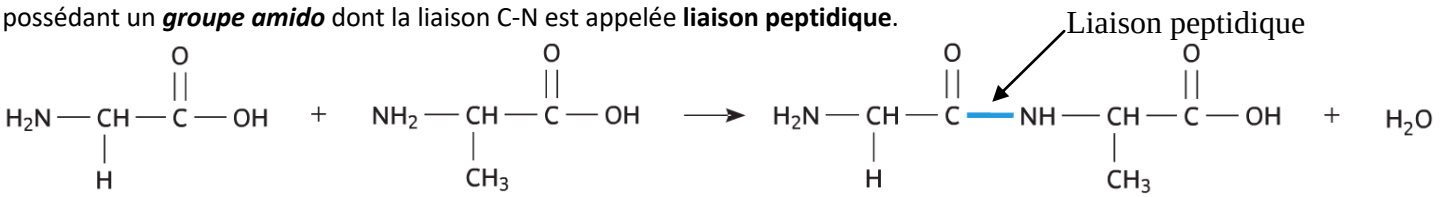
☛

(**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**.

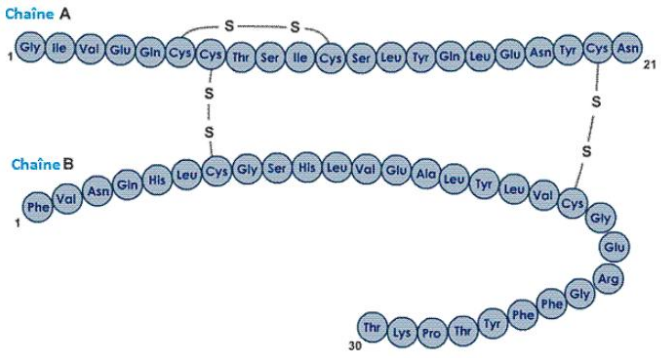


Glycine **Alanine** **Dipeptide « Gly-Ala »**

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…).



Structure primaire de l'insuline bovine

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)	***Adénosine***	***Guanosine***	***Ribothymidine****	***Uridine***	***Cytidine***
	DESOXYRIBOSE (Dans l'ADN)	***Désoxyadénosine***	***Désoxyguanosine***	***(Désoxy)thymidine***	***Désoxyuridine****	***Désoxycytidine***

** La ribothymidine est un nucléoside rare qu'on trouve principalement dans le bras T des ARN_t.*
*** La désoxyuridine n'est normalement pas présente dans l'ADN, mais elle peut se former in vivo par désamination de la désoxycitidine ; des mécanismes de réparation permettent d'y remédier.*

Les NUCLEOTIDES

☛

Adénosine MonoPhosphate (AMP) **Adénosine DiPhosphate (ADP)** **Adénosine TriPhosphate (ATP)**

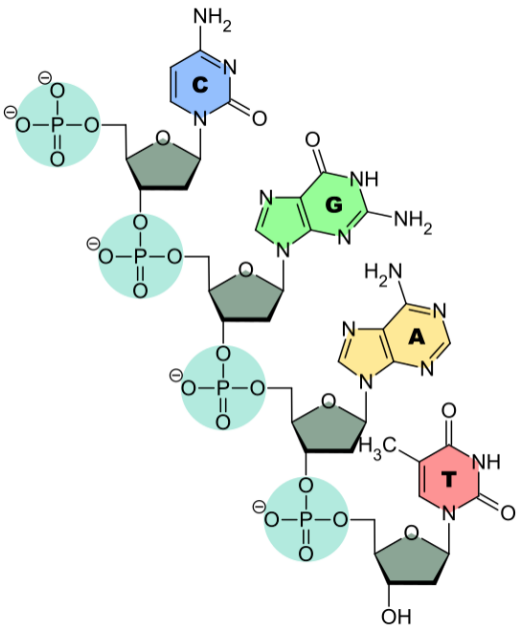
- En milieu aqueux, au pH physiologique, les groupes OH *portés par les atomes de phosphore perdent leur hydrogène et deviennent chargés* O^-.
*- Chez tous les êtres vivants, l'*ATP *fournit l'énergie nécessaire aux réactions chimiques du métabolisme. Afin de libérer cette énergie, la molécule est hydrolysée 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

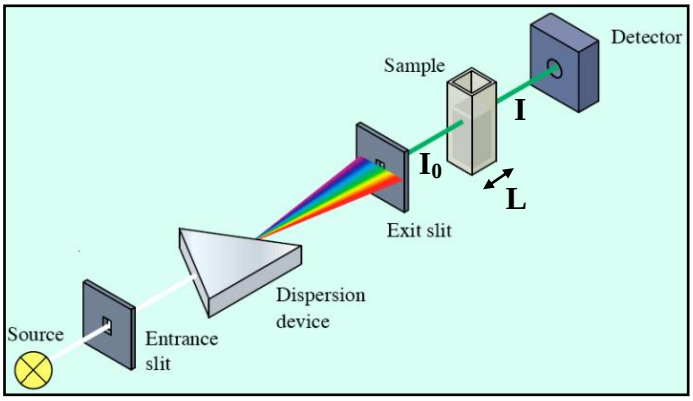
La spectroscopie est une méthode d'analyse couramment utilisée dans les laboratoires : elle permet aussi bien des mesures qualitatives permettant d'accéder à la nature des composés étudiés, que des mesures quantitatives renseignant sur la concentration d'espèces absorbantes présentes dans l'échantillon.

Cette technique repose sur l'interaction matière : lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement électromagnétique, elle peut en effet absorber l'énergie de celui-ci. On distingue alors différentes spectroscopies selon la nature du rayonnement électromagnétique absorbé.

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 $\mathbf{I_0}$ 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.



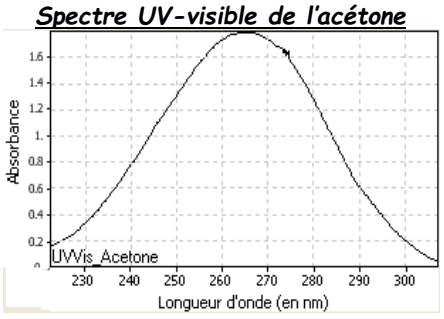
La réalisation de la mesure se fait généralement dans une cuve d'épaisseur **L** dans laquelle on place une ***solution diluée*** de l'espèce absorbante.

☛ ***Absorbance*** :

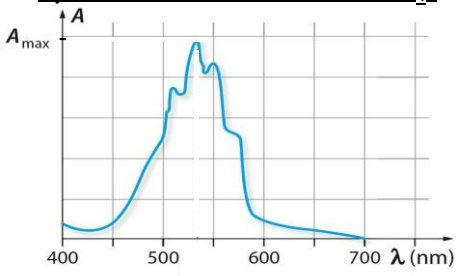
☛ ***Origine de l'absorption*** :

b/ Les informations d'un spectre d'absorption A = f(λ) :

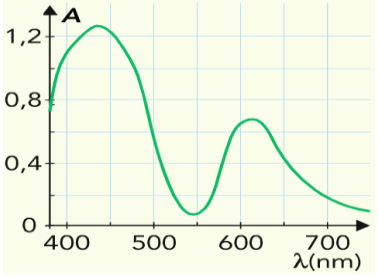
Spectre UV-visible de l'acétone



Spectre UV-visible de l'ion MnO_4^-

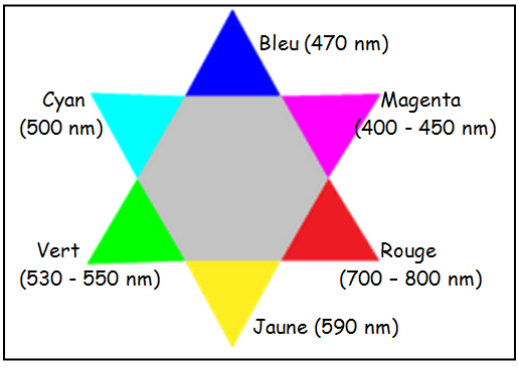


Spectre UV-visible de l'ion Cr^{3+}



Ces spectres d'absorption **A = f(λ)** révèlent que l'absorbance d'une espèce dépend de la longueur d'onde du rayonnement auquel elle est soumise. Ces spectres présentent un ou plusieurs pic(s) d'absorption caractérisé(s) par une abscisse λ_{max} et une ordonnée $\mathbf{A_{max}}$. La couleur de l'espèce est directement reliée aux abscisses de ces pics d'absorption.

☛ **Couleur d'une solution** :

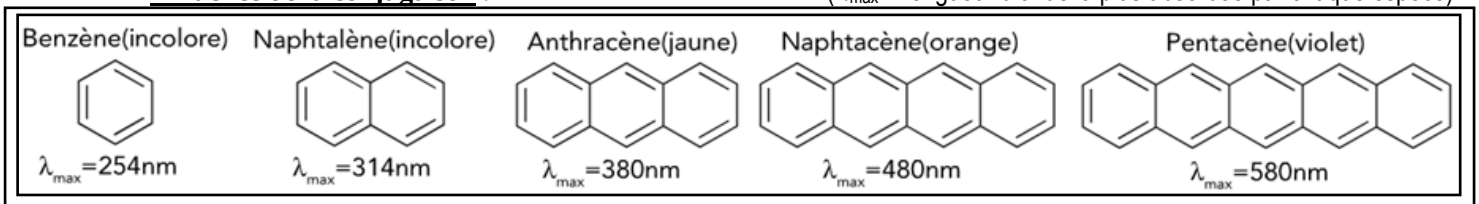


- Exemple 1 : l'acétone :

- Exemple 2 : l'ion permanganate :

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

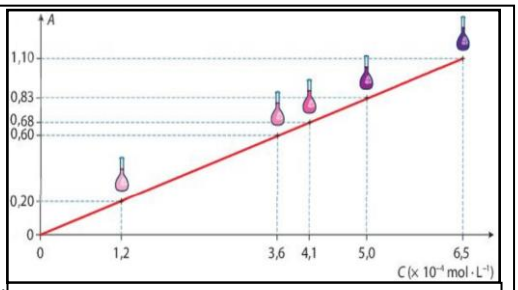
☛ **Influence de la conjugaison** : (λ_{max} = longueur d'onde la plus absorbée par chaque espèce)



c/ La loi de BEER-LAMBERT (voir *TP de Chimie 01*) :

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.

$$A = \varepsilon_\lambda \times L \times C$$



Absorbance à 530 nm d'une solution de permanganate de potassium en fonction de sa concentration

- **A** : **Absorbance** (sans unité) ;
- **L** : **Epaisseur** de solution traversée (en cm) ;
- **C** : **Concentration en quantité de matière** de l'espèce absorbant (en $mol.L^{-1}$) ;
- ε_λ : constante de proportionnalité appelée **coefficient d'absorption molaire** ou **coefficient d'extinction 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 **solutions diluées** ($C < 10^{-2}\ mol.L^{-1}$) *;*

- La loi de Beer-Lambert peut aussi s'exprimer **en fonction d'une concentration en masse** *mais dans ce cas, l'unité de* ε_λ *est le* $L.g^{-1}.cm^{-1}$ *;*

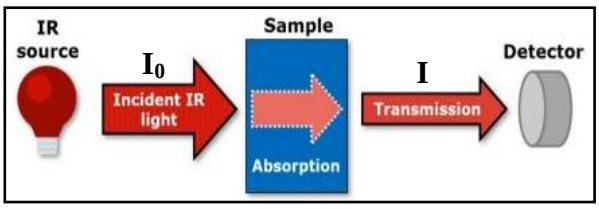
- La loi de Beer-Lambert est **additive**, *c'est à dire que si plusieurs espèces absorbent à une longueur d'onde donnée, la relation précédente devient :*

$$A = A_1 + A_2 + ... = \sum_i \varepsilon_i . \ell . c_i$$

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.

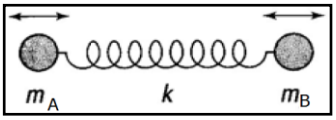


Un photodétecteur compare l'intensité lumineuse $\mathbf{I_0}$ de la radiation incidente à l'intensité lumineuse $\mathbf{I}$ de la radiation sortant de la solution en calculant la ***Transmittance*** de celle-ci pour chaque longueur d'onde étudiée.

☛ ***Transmittance*** :

☛ ***Origine de l'absorption*** :

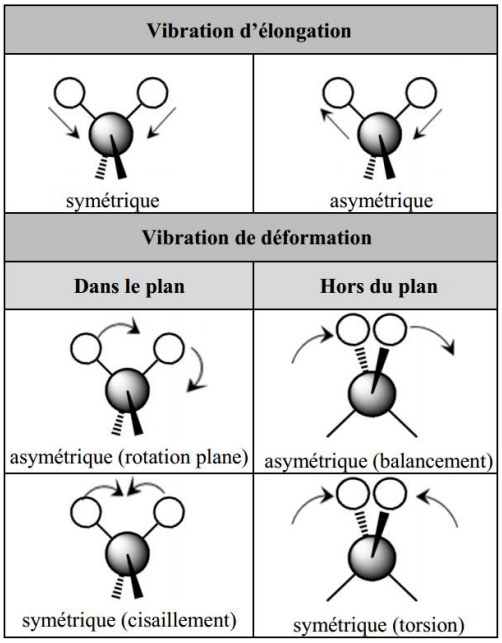
➡ ***Un avant-goût de la 2ème année*** *: on peut modéliser chaque liaison* **A–B** *d'une molécule par un ressort de constante de raideur* ***k*** *reliant les deux atomes* **A** *et* **B** *de masse* m_A *et* m_B.



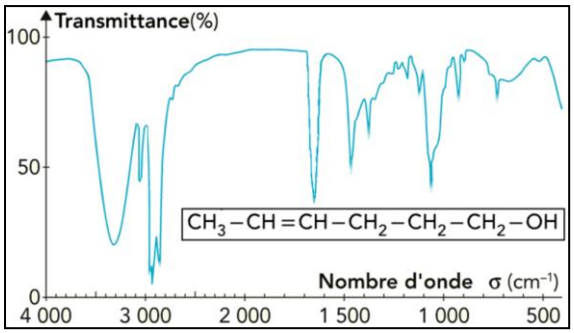
Or, les deux atomes d'une liaison vibrent naturellement l'un par rapport à l'autre à une fréquence propre ν_0 *vérifiant la* ***loi de Hooke*** *:* $\boxed{\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \times \sqrt{\frac{k}{\mu}}}$ *avec* μ *la masse réduite telle que* $\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B}$.

Lorsqu'un photon de fréquence ν_0 *interagit avec une molécule possédant cette liaison* **A–B**, *il 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. Comme le montrent les figures ci-contre, 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).



b/ Allure d'un spectre infrarouge :



☛ ***Ordonnée*** :

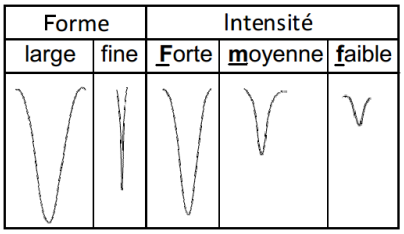
☛ ***Abscisse*** :

☛ 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 :

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



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

- $\sigma < 1500\ cm^{-1}$, appelée « **EMPREINTE DIGITALE** » : très complexe et difficilement interprétable, cette partie du spectre n'est que rarement exploitée ;
- $\sigma > 1500\ cm^{-1}$: 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* $CH_3 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - CH_2 - OH$ *ci-dessus*.

- Liaison …… : bande *large* centrée sur ……
- Liaison …… : bande *fine* centrée sur ……
- Liaison …… : bande *fine* centrée sur ……
- Liaison …… : bande *fine* centrée sur ……

c/ Cas particulier de la liaison O–H :

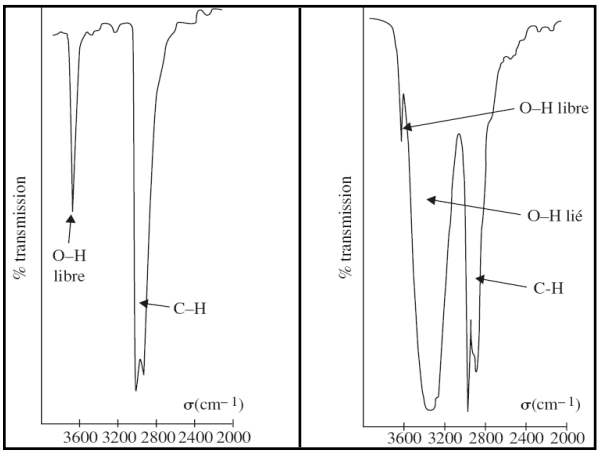
Pour la liaison O-H caractéristique des alcools, les tables de données distinguent le cas « **O-H lié** » du cas « **O-H libre** ».

- ***Spectre de gauche*** **: OH-libre**

  Le pic associé à cette liaison O-H est fin, d'intensité moyenne situé à un nombre d'onde aux alentours de 3600 cm^{-1}. Il est caractéristique de molécules d'alcools trop …… les unes des autres pour que leurs groupes hydroxyles interagissent entre eux via des liaisons hydrogène : c'est pourquoi on parle de OH « libre ».

- ***Spectre de droite*** **: OH-lié**

  Le pic associé à cette liaison O-H est très large, d'intensité forte et situé à un nombre d'onde compris entre 3200 cm^{-1} et 3400 cm^{-1}. Il est caractéristique de molécules d'alcools …… les unes des autres, permettant à leurs groupes hydroxyles de se lier entre eux via des liaisons hydrogène : c'est pourquoi on parle de OH « lié ».



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

☛ ***Principe*** **:**

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

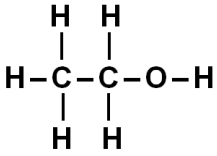
a/ Les protons équivalents d'une molécule :

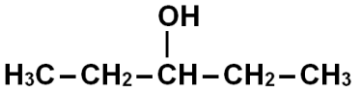
De façon générale, la fréquence ν_i du photon absorbé par le proton d'une molécule ***dépend de son environnement chimique***, c'est-à-dire de la nature des atomes qui l'entourent. Par conséquent, il y aura autant de fréquences différentes absorbées par une molécule que celle-ci contient de « types »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

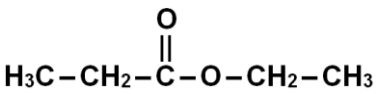
☛ On appelle **Groupe de Protons Equivalents (GPE)** d'une molécule l'ensemble des protons qui ont le même environnement chimique. Ce sont les protons qui sont liés :

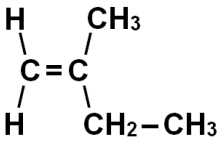
-
-

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





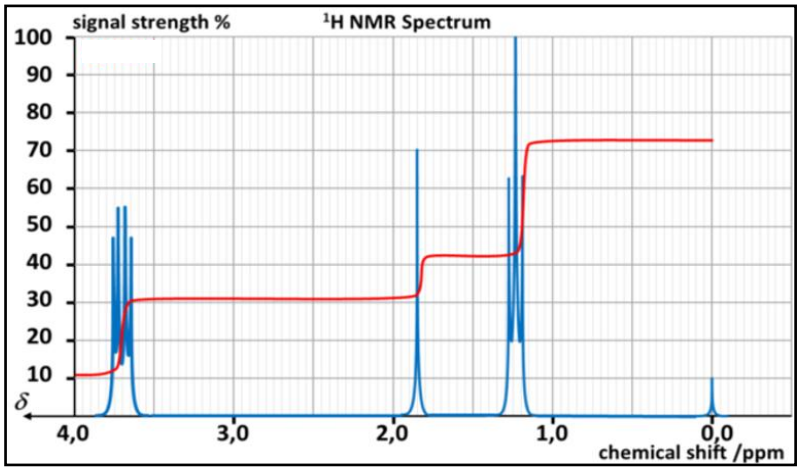




☛ ***Nombre de signaux dans un spectre de RMN*** **:**

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 $\overrightarrow{B_0}$ 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 précédent correspond à l'une des quatre molécules de l'***Application 2** *: laquelle ?*

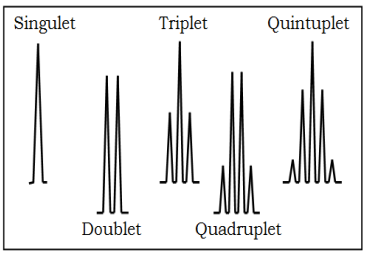
b/ La courbe d'intégration :

Souvent, un spectre de RMN^{1}H 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/ La multiplicité des signaux :

Chaque signal peut être constitué d'un seul ou de plusieurs pics : on parle de la ***multiplicité*** d'un signal (= nombre de pics dans le 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 ^{1}H 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 carbone directement voisins du carbone portant le GPE***.

Influence de protons voisins EQUIVALENTS ENTRE EUX (couplage A_mX_q)

☛ ***Règle des* « (n+1) uplets » :**

Un groupe de **m** protons équivalents, **voisins de q protons** qui ne leur sont pas équivalents mais qui sont équivalents entre eux, apparaît sous la forme d'un …… .



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

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

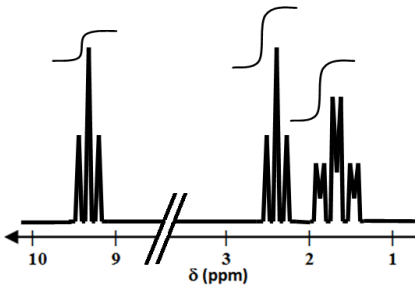
GPE	H voisins	Multiplicité du signal	Intégration	δ

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

☛ Un groupe de **m** protons équivalents, **voisins de p protons et de q autres protons** apparaît sous la forme d'un …… ou inversement.

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

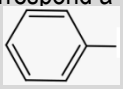
GPE	H voisins	Multiplicité du signal	Intégration	δ



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	
O – H alcool lié	3200 – 3400	Forte / Large	Se superpose à la précédente
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	
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	
C = O acide carboxylique	1680 – 1710	Forte	
C = O amide	1650 – 1695	Forte	
C = C alcène	1625 – 1685	Moyenne	
C = C aromatique*	1450 – 1600	Variable	3 à 4 bandes
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	

* Dans ce tableau, « **Aromatique** » correspond à des structures à un ou plusieurs cycles comme par exemple le groupe ***phényl-***



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

Protons CH_3	δ	Protons CH_2	δ	Protons CH	δ
CH_3, CH_2 ou CH liés à un carbone porteur de 4 liaisons simples					
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		
$CH_3-C-C\equiv N$	1,15	$-CH_2-C-C\equiv N$	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(ouOR)	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
CH_3, CH_2 ou CH liés à un carbone porteur d'une liaison multiple					
$CH_3-C=C$	1,6	$-CH_2-C=C$	2,1-2,3	$CH-C=C$	2,5
$CH_3-C\equiv C$	1,8	$-CH_2-C\equiv C$	2,6		
$CH_3-C\equiv N$	2,0	$-CH_2-C\equiv N$	2,4	$CH-C\equiv N$	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		
CH_3, CH_2 ou CH liés à un carbone porteur d'un hétéroatome (O, N, S, Cl …)					
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)			
$-C\equiv CH$	1,8-3,1	**OH**		**NH**	
$-C=CH$	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 ($-CO-NH_2$, $-CO-NH-$)	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				

Dans ce tableau, « **Ar** » signifie « **Aromatique** », ce qui correspond à des structures à un ou plusieurs cycles comme par exemple le groupe ***phényl-*** :

