

Analyse spectrale

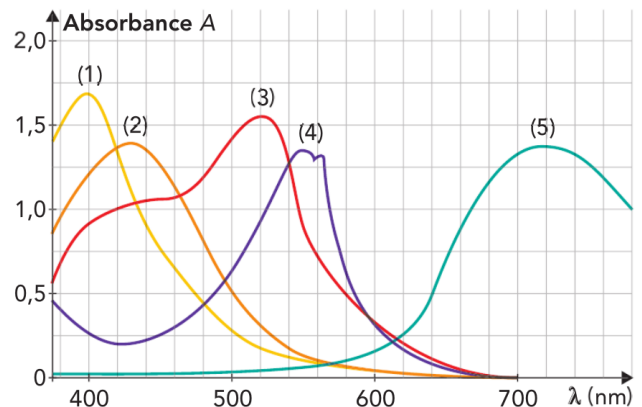
1 - Spectroscopie UV-visible

1.1 - Présentation des spectres UV-visible

La spectroscopie est l'étude quantitative des interactions entre la lumière et la matière. Lorsque la lumière traverse une solution, elle est en partie absorbée et en partie transmise par diffusion et réflexion.

Dans tous les spectres UV-visible, la longueur d'onde λ des radiations est portée en abscisse. L'absorbance A , grandeur liée à la proportion de lumière absorbée, figure en ordonnée.

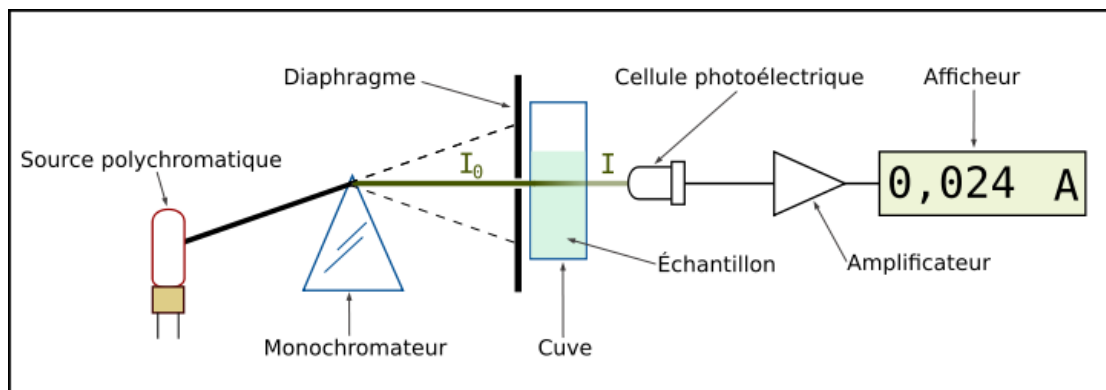
La région visible du spectre correspond à des longueurs d'onde, dans le vide ou l'air, comprises entre 400 et 800 nm et la région ultraviolette entre 200 et 400 nm.



Solutions aqueuses :

— Diiode — Jaune d'alizarine — Colorant E124
— Permanganate de potassium — Sulfate de cuivre

L'absorbance est définie par $A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$.



Pour une espèce donnée en solution, l'absorbance suit la loi de Beer-Lambert

$$A = \varepsilon(\lambda) \times \ell \times c$$

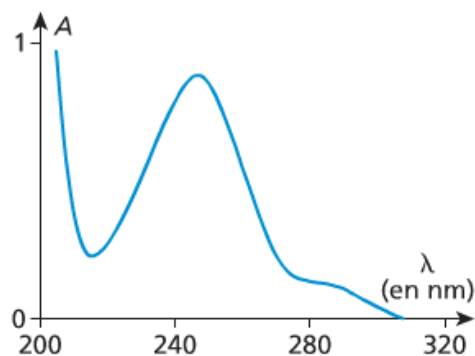
où ℓ est l'épaisseur de solution traversée (cm), c sa concentration (mol/L) et $\varepsilon(\lambda)$ le coefficient d'extinction molaire de l'espèce pour la longueur d'onde considérée ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$).

Cette loi reste valable si la concentration n'est pas trop élevée (pas plus de 0,1 mol/L en général).

En spectroscopie UV-visible, une espèce est caractérisée par la longueur d'onde du maximum d'absorption λ_{max} et par la valeur $\varepsilon(\lambda)$ du coefficient d'absorption molaire correspondante.

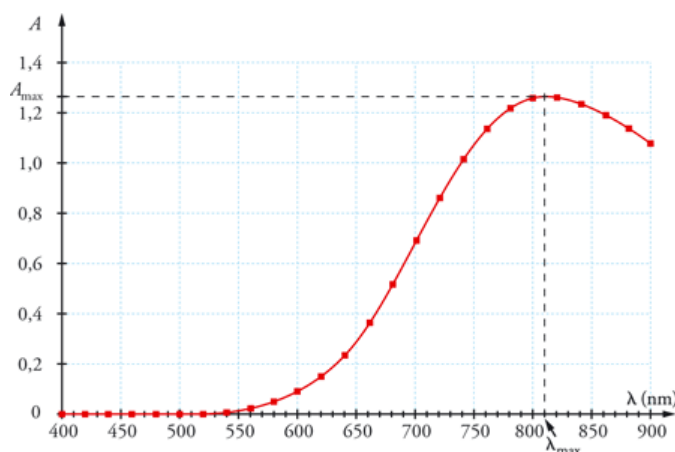
1.2 - Couleur perçue et λ_{\max}

Le spectre du paracétamol indique que cette molécule n'absorbe que dans l'ultraviolet : elle est incolore. Ce résultat est général : une espèce incolore n'absorbe aucune radiation du spectre visible. Pour ce spectre, $\ell = 1 \text{ cm}$; $c = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

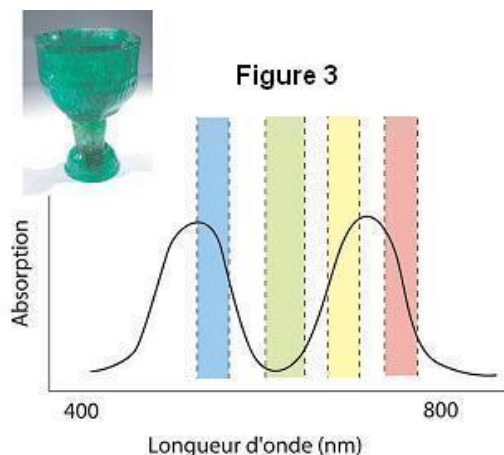


Lorsqu'une espèce chimique n'absorbe qu'un seul domaine de longueurs d'onde du visible, sa couleur est la couleur complémentaire de celles des radiations absorbées.

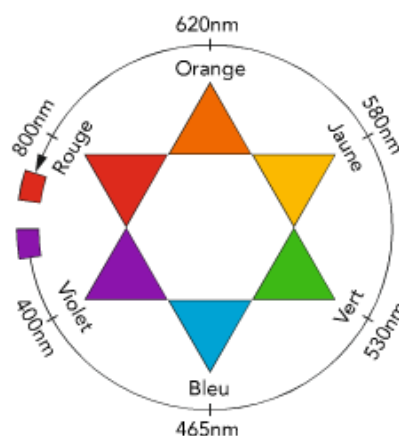
Les ions cuivre(II), Cu^{2+} , absorbent dans le rouge-orangé ($\lambda_{\max} = 800 \text{ nm}$) : ils donnent des solutions de couleur bleu-vert.

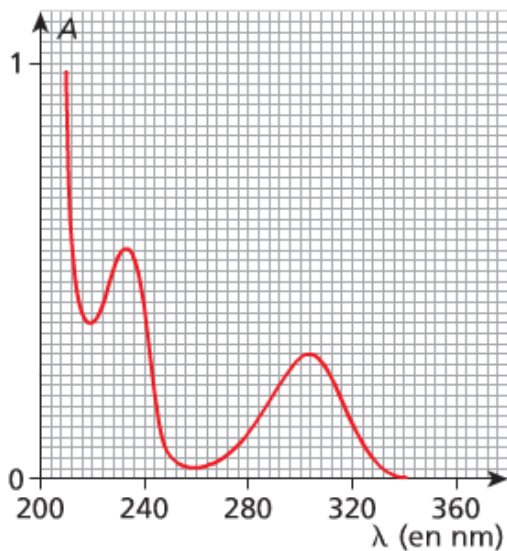


Lorsqu'une espèce absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.



Les ions chrome(III), Cr^{3+} , absorbent dans le violet ($\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$), couleur complémentaire du jaune, et dans l'orangé ($\lambda_{\max} = 640 \text{ nm}$), couleur complémentaire du bleu : ils donnent donc des solutions vertes.





Spectre UV de l'acide salicylique dans le méthanol ($c = 7,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; $l = 1,0 \text{ cm}$).

On note $\lambda_{\text{max}1} = 235 \text{ nm}$ et $\lambda_{\text{max}2} = 302 \text{ nm}$.

On peut calculer les coefficients d'extinction molaire de cette espèce pour chaque λ_{max} ,

$$\epsilon_{235} = \frac{A_{235}}{l \cdot c} = \frac{0,55}{1,0 \times 7,2 \cdot 10^{-5}} = 7,6 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$\epsilon_{302} = \frac{A_{302}}{l \cdot c} = \frac{0,30}{1,0 \times 7,2 \cdot 10^{-5}} = 4,2 \cdot 10^3 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

1.3 - Lien entre couleur perçue et structure chimique

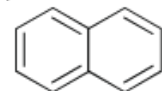
Le β -carotène (carotte) et le lycopène (tomate) sont colorés ; tous deux possèdent de très nombreuses liaisons conjuguées. Ci-contre, plusieurs dérivés du benzène et les valeurs des longueurs d'onde des maxima d'absorption λ_{max} : on constate que plus le nombre de liaisons conjuguées est élevé, plus λ_{max} est élevé (plus les radiations absorbées ont une grande longueur d'onde).

Benzène (incolore)



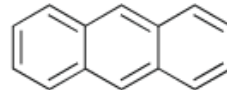
$\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$

Naphtalène (incolore)



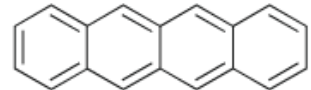
$\lambda_{\text{max}} = 314 \text{ nm}$

Anthracène (jaune)



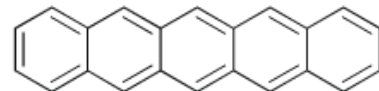
$\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$

Naphtacène (orange)

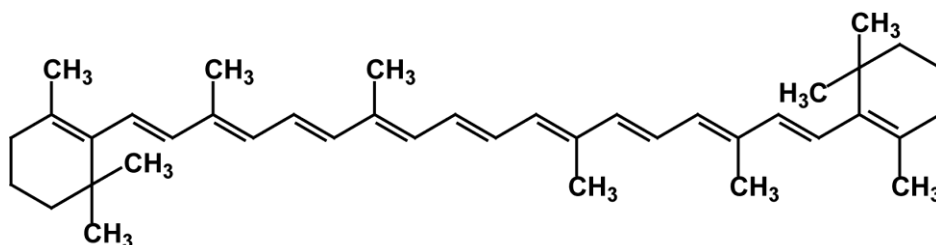


$\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$

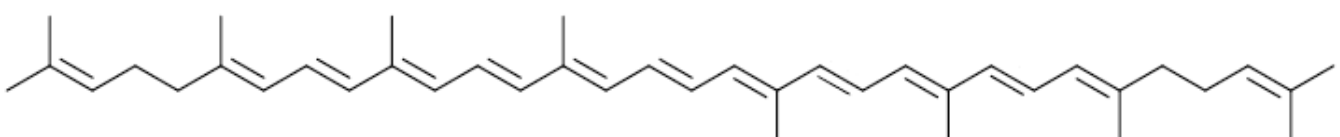
Pentacène (violet)



$\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$



Ci-contre, le β -carotène, orange
Ci-dessous, le lycopène, rouge.
Ce sont tous deux des terpènes constitués de 8 isoprènes, de formule brute $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$.



2 - Spectroscopie IR

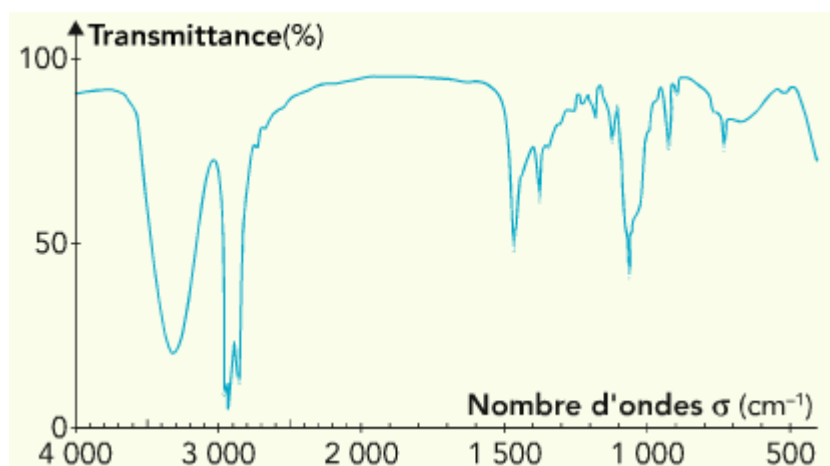
2.1 - Présentation des spectres IR

En ordonnée figure la transmittance T ou intensité lumineuse transmise par l'échantillon, exprimée en pourcentages : une transmittance de 100 % indique qu'il n'y a pas d'absorption. De ce fait, les bandes d'absorption d'un spectre IR pointent vers le bas.

Sur un axe orienté de droite à gauche est porté en abscisse le nombre d'onde σ , grandeur inverse de la longueur d'onde, généralement exprimé en cm^{-1} .

$$\sigma = \frac{1}{\lambda}$$

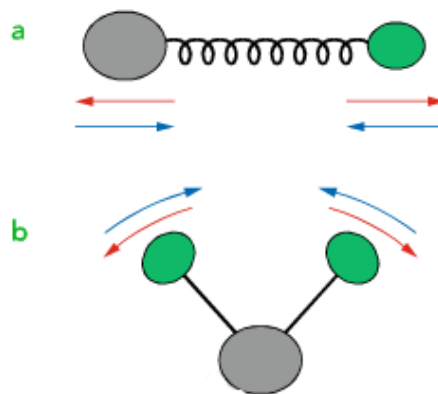
Le domaine IR du spectre s'étend de 800 nm à 1 mm, mais l'analyse spectrale n'exploite que la fenêtre comprise entre 500 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .



Spectre IR de l'hexan-1-ol, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{OH}$.

2.2 - Origine des spectres IR

Quel que soit l'état physique, les atomes d'une molécule ne sont pas fixes : ils vibrent. Les vibrations correspondent à une élongation longitudinale (a) ou à une déformation angulaire (b). Les vibrations des liaisons d'une molécule sont à l'origine de son spectre infrarouge.



Un spectre infrarouge renseigne ainsi sur la nature des liaisons présentes dans une molécule et donc sur ses groupes caractéristiques.

Les bandes d'absorption associées à chacun des liaisons rencontrées en chimie organique correspondent à un domaine de nombre d'ondes σ bien précis.

Pour chacune de ces liaisons, les nombres d'ondes correspondant au maximum d'absorption sont donnés dans des tableaux.

Liaison	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité
O-H	3 200 à 3 650	F
N-H	3 100 à 3 500	M
C _{tri} -H	3 000 à 3 100	M
C _{tét} -H	2 800 à 3 000	F
C=O	1 650 à 1 750	F
C=C	1 625 à 1 685	M
C _{tét} -H	1 415 à 1 470	F
C-O	1 050 à 1 450	F

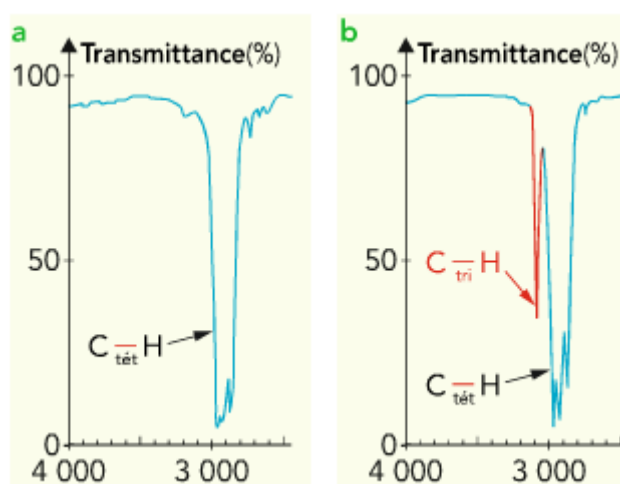
3.3 – Bandes d'absorption caractéristiques

Hormis à de rares exceptions, telles que la bande C-O vers 1 070 cm⁻¹, seules les bandes d'absorption correspondant à des nombres d'onde supérieurs à 1 400 cm⁻¹ sont utilisées pour identifier les liaisons et les groupes caractéristiques. L'analyse de ces spectres montre que plus une liaison est forte, plus le nombre d'onde d'absorption d'élongation est élevé.

Bande C-H

Pour la liaison C-H, le nombre d'onde σ_{C-H} voisin de 3 000 cm⁻¹ dépend de la nature du carbone : il est plus faible pour un atome C tétragonal C_{tetra} que pour un atome C trigonal, C_{tri}. Ceci permet de repérer un groupe alcène de type H-C=C. Le spectre des alcanes, tels que le pentane, présente aussi une absorption intense vers 1 460 cm⁻¹, liée à la déformation angulaire aisée des liaisons C-H.

Les liaisons C-H se retrouvent dans de très nombreuses molécules organiques, des bandes d'absorption aux alentours de 1 460 cm⁻¹ et 3 000 cm⁻¹ se retrouvent dans la plupart des spectres IR.



Extraits des spectres IR du pentane (a) et du pent-1-ène (b).
La bande fine à 3 080 cm⁻¹ dans le spectre du pent-1-ène est caractéristique de la liaison C=C-H.

Bande C=C

La liaison C=C donne une très faible absorption vers $1\,640\text{ cm}^{-1}$, généralement non exploitable. En revanche, la liaison C=C des alcènes tels que le pent-1-ène se repère par sa bande d'absorption vers $1\,640\text{ cm}^{-1}$.

Lorsqu'elle est conjuguée à d'autres doubles liaisons, la liaison C=C est affaiblie et le nombre d'ondes correspondant diminue.

Bande C=O

La liaison C=O est présente dans de nombreuses molécules organiques : aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters, amides, etc.

La position de la bande d'absorption dépend de la nature de la fonction ; elle est généralement comprise entre $1\,650\text{ cm}^{-1}$ et $1\,750\text{ cm}^{-1}$.

Lorsqu'elle est conjuguée à d'autres doubles liaisons, la liaison C=O est affaiblie et le nombre d'ondes correspondant diminue.

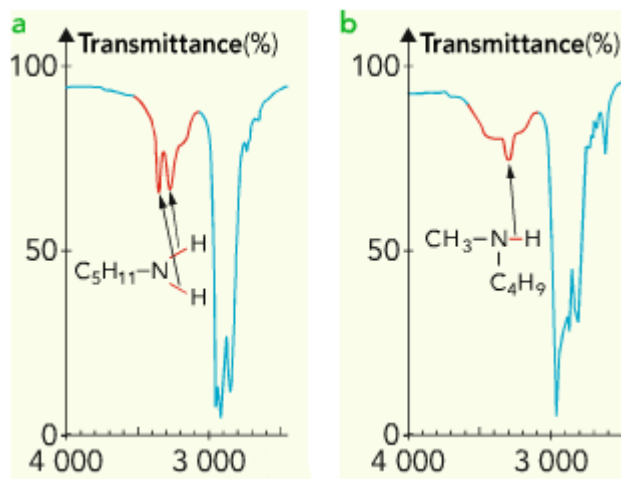
Bande C-O

La liaison C-O se rencontre dans les alcools, les acides carboxyliques, etc. Sa bande d'absorption se situe entre $1\,070$ et $1\,450\text{ cm}^{-1}$.

Bande N-H

La liaison N-H, présente dans certaines amines et certains amides, absorbe entre $3\,100\text{ cm}^{-1}$ et $3\,500\text{ cm}^{-1}$.

La spectroscopie IR permet de distinguer les amines de formule R-NH₂ des amines de formule RR'NH. En effet, la présence des deux atomes d'hydrogène dans R-NH₂ conduit à une bande d'absorption qui se dédouble dans sa partie terminale, ce qui n'est pas le cas pour RR'NH.

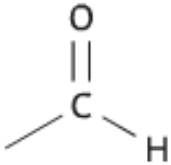
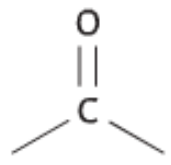
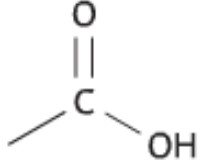
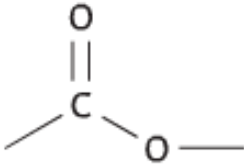
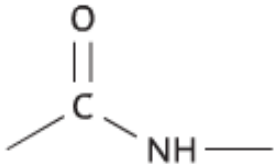
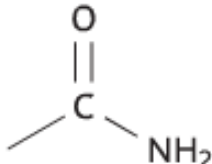


Un peu de méthode

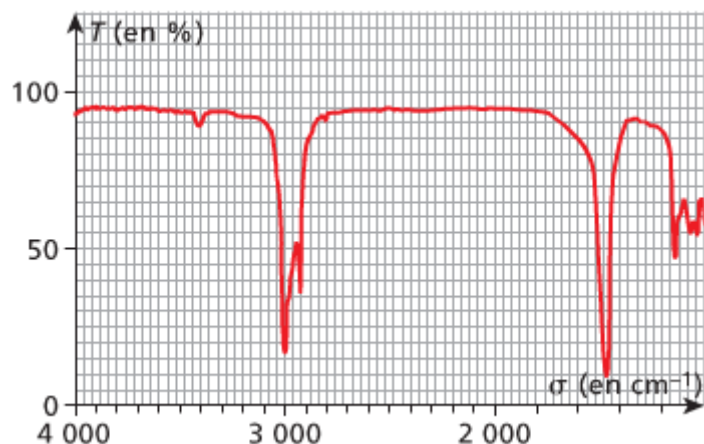
Pour analyser un spectre IR, il faut dans l'ordre

- Repérer les liaisons chimiques grâce à leurs nombres d'onde
- Rechercher les groupes caractéristiques possédant ces liaisons ; certaines liaisons appartiennent à plusieurs groupes.
- Vérifier que toutes les bandes caractéristiques des groupes retenus sont sur le spectre

- Utiliser éventuellement les valeurs précises des nombres d'onde pour départager deux groupes

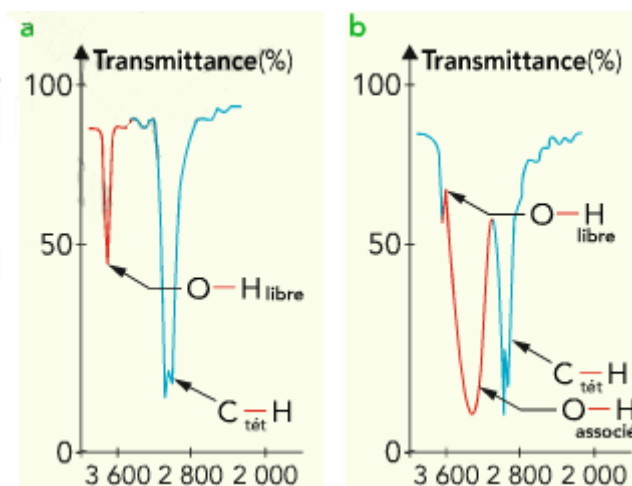
Groupes caractéristiques	Formule	Fonction	Bandes caractéristiques (cm ⁻¹)
hydroxyle	—OH	alcool	O—H alcool libre : 3 580 – 3 670 O—H alcool lié : 3 200 – 3 400
carbonyle (fin de chaîne)		aldéhyde	C=O : 1 650 – 1 730 C _{ald} —H : 2 750 – 2 900 (deux bandes)
carbonyle (milieu de chaîne)		cétone	C=O : 1 650 – 1 730
carboxyle (fin de chaîne)		acide carboxylique	O—H : 3 200 – 3 400 C=O : 1 680 – 1 710
carboxyle (milieu de chaîne)		ester	C=O : 1 700 – 1 740
amino	ou —NH ₂ —NH—	amine	N—H : 3 100 – 3 500 (souvent deux bandes) et 1 560 – 1 640 (large)
amide	 ou 	amide	N—H : 3 100 – 3 500 et 1 560 – 1 640 C=O : 1 640 – 1 690

Exemple d'application



Fonction	Indices
aldéhyde	Il manque la liaison $C_{ald}-H$
cétone	$\sigma = 1\,735\text{ cm}^{-1}$ est trop élevé pour une cétone
acide carboxylique	Il manque la liaison OH
ester	$\sigma = 1\,735\text{ cm}^{-1}$ correspond à la zone des esters
amide	Il manque la liaison $N-H$

3.4 - Cas de la liaison O-H. Liaison hydrogène

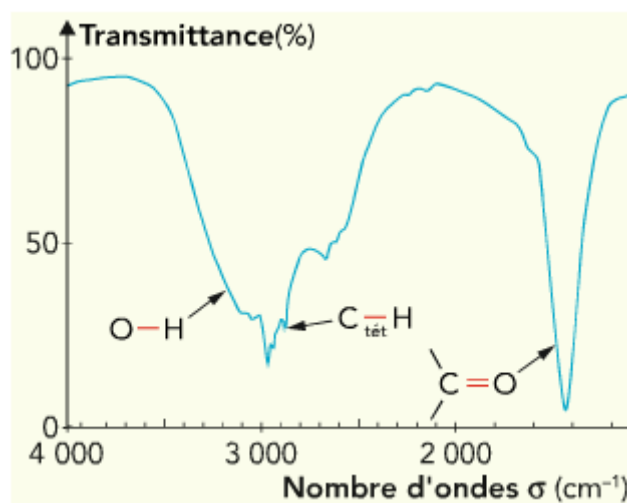


Extraits du spectre IR de l'éthanol, à l'état gazeux (a) et à l'état liquide (b).

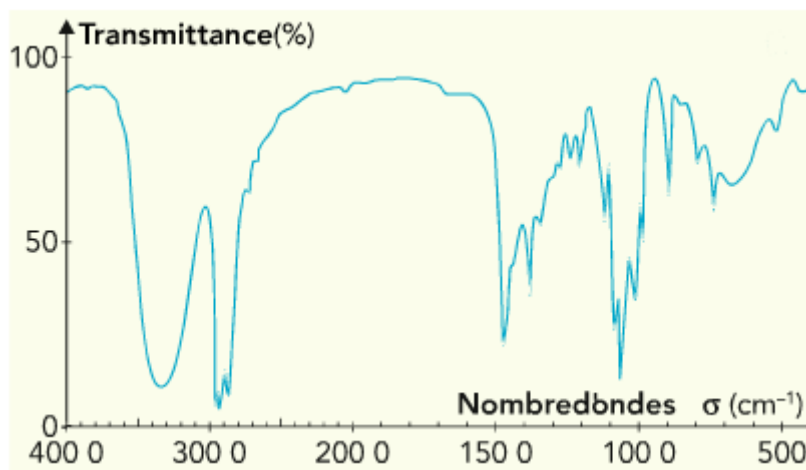
A l'état gazeux, la liaison O-H donne une bande d'absorption forte et fine vers $3\,620\text{ cm}^{-1}$. Or, à l'état gazeux, il n'existe pas de liaison hydrogène entre les molécules d'éthanol et la liaison O-H n'est pas affaiblie : elle est dite libre. Il en est de même lorsque l'alcool est en solution très diluée dans un solvant ne pouvant établir de liaison hydrogène (solvant aprotique).

A l'état liquide, la liaison O-H se manifeste par une bande d'absorption forte et large de $3\,200\text{ cm}^{-1}$ à $3\,400\text{ cm}^{-1}$. Les liaisons hydrogène établies entre les molécules d'alcool affaiblissent les liaisons covalentes O-H et conduisent à l'abaissement du nombre d'ondes σ_{O-H} et à un élargissement de la bande. La liaison O-H est dans ce cas dite associée.

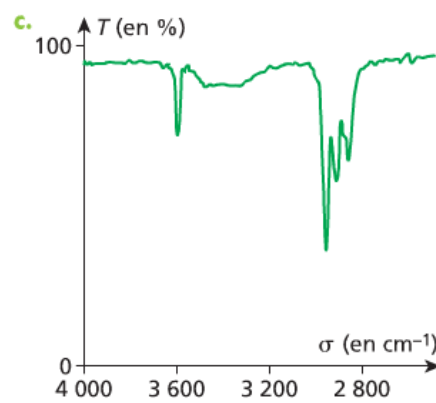
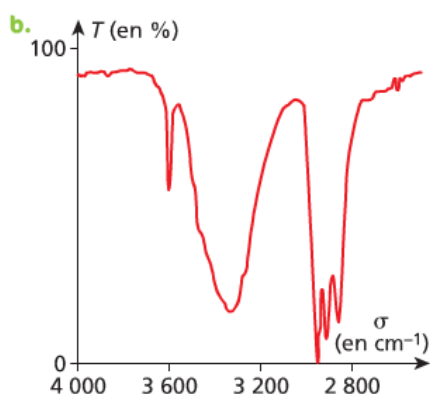
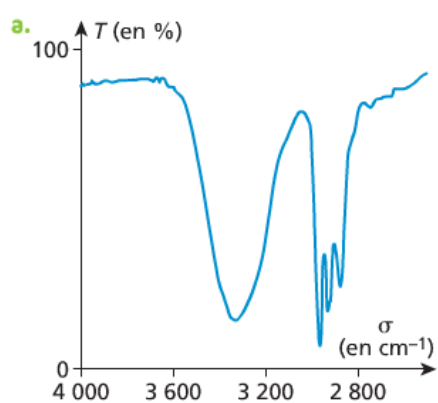
Pour les acides carboxyliques en solution relativement concentrée, le déplacement de la bande O-H dû aux liaisons hydrogène est si important que l'on observe le chevauchement des bandes d'absorption des liaisons O-H et $C_{tetra}-H$ conduisant à un aspect très caractéristique du spectre dans le domaine compris entre $2\,600\text{ cm}^{-1}$ et $3\,200\text{ cm}^{-1}$.



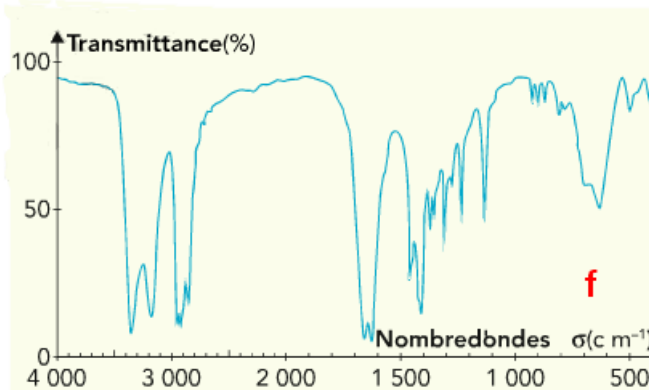
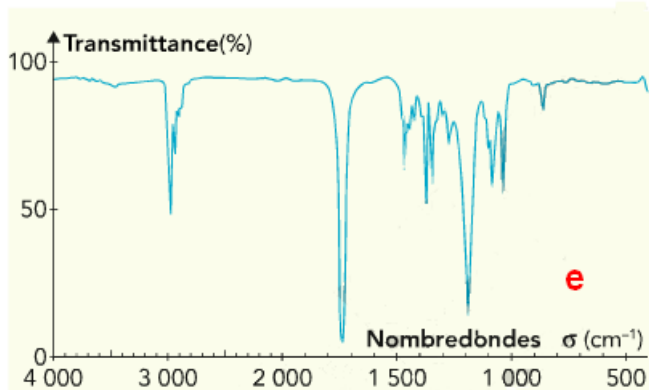
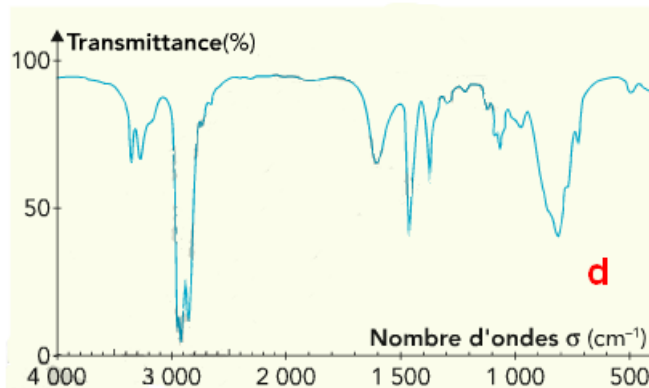
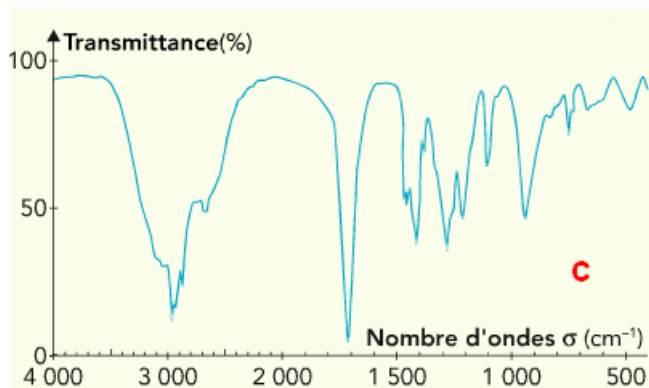
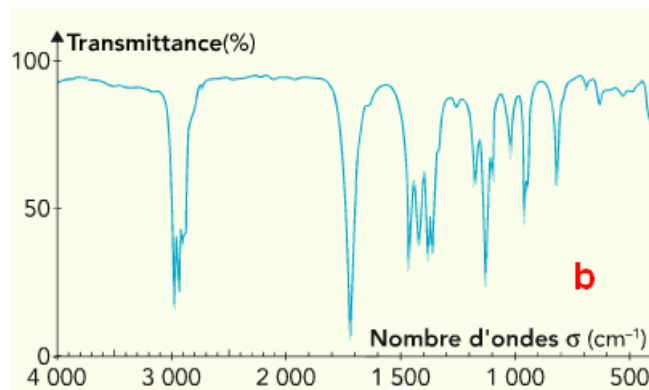
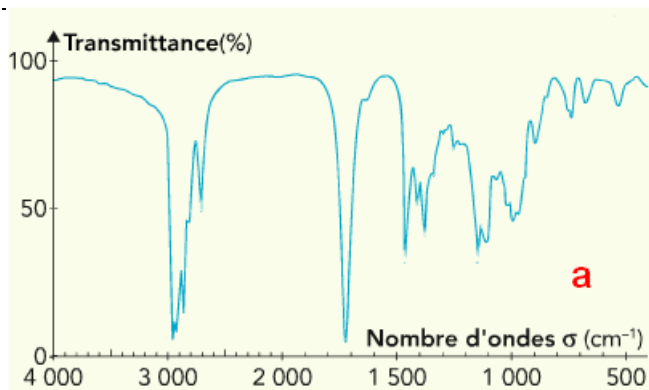
Spectre de l'acide butanoïque en solution concentrée



Spectre du pentan-1-ol

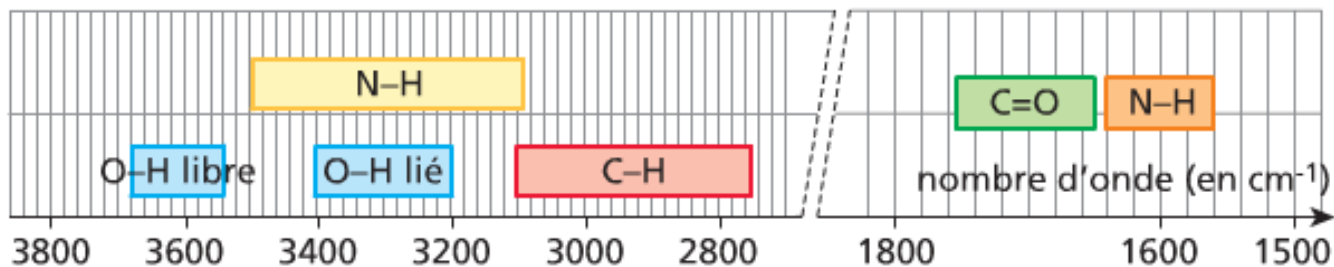


Bandes caractéristiques de l'hexan-1-ol : a. liquide pur - b. solution diluée - c. solution très diluée.



a. pentanal b. pentan-3-one c. acide pentanoïque d. pentan-1-amine
 e. propanoate d'éthyle f. pentanamide

Résumé



Note
 La plage de nombres d'onde correspondant à la bande caractéristique de la liaison C-H dépend de la nature de cette liaison :

- pour les alcanes, $\sigma(\text{C}_{\text{ane}}-\text{H})$: entre 2 800 et 3 000 cm^{-1} ;
- pour les alcènes, $\sigma(\text{C}_{\text{ène}}-\text{H})$: entre 3 000 et 3 100 cm^{-1} ;
- pour les aldéhydes, $\sigma(\text{C}_{\text{ald}}-\text{H})$: entre 2 750 et 2 900 cm^{-1} .

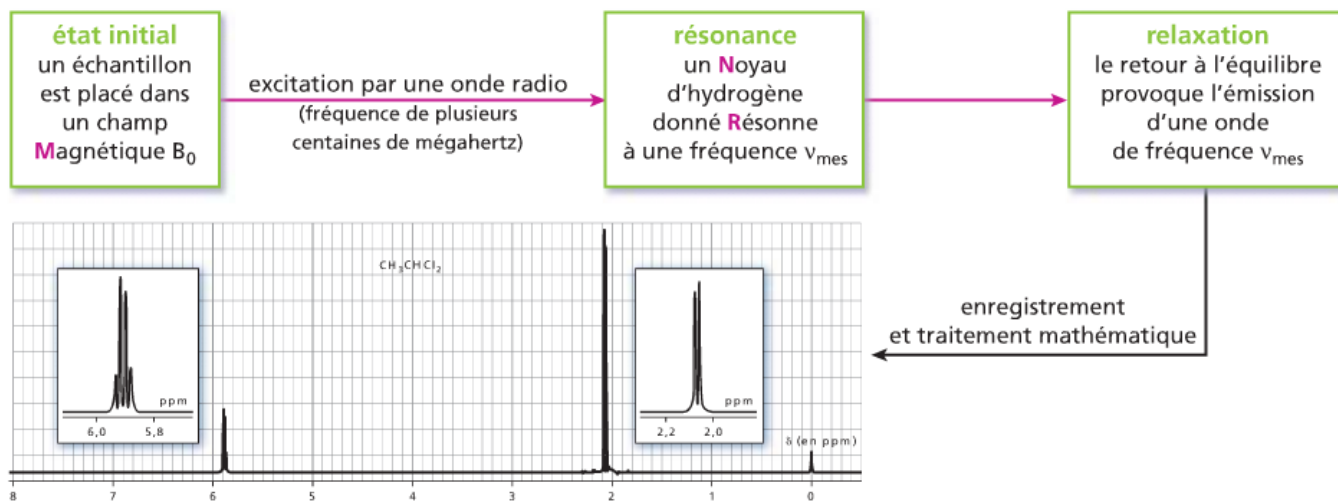
4 - Spectroscopie RMN

4.1 - Origine du spectre

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire ou RMN est basée sur l'énergie que possèdent certains noyaux lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique et soumis à un rayonnement électromagnétique.

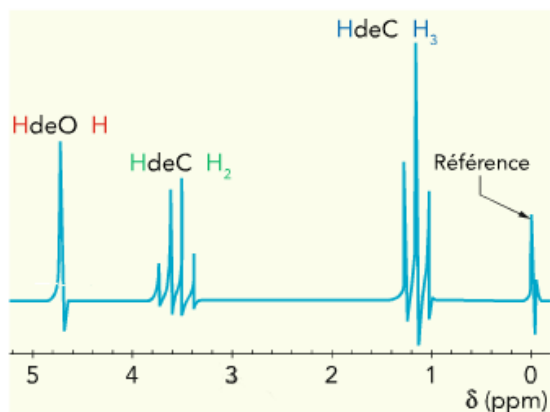
Bien que de très nombreux éléments puissent être étudiés en RMN, l'étude sera ici limitée à la RMN du noyau de l'atome d'hydrogène ^1H appelée RMN du proton.

L'énergie des protons d'une molécule dépendant de leur environnement électronique, la RMN permet, par exemple, de distinguer, dans la molécule d'éthanol, les protons du groupe méthyle CH_3 de ceux du groupe méthylène CH_2 ou encore de celui du groupe hydroxyle OH .



Exemple de spectre RMN du proton

4.2 - Présentation des spectres RMN. Notion de déplacement chimique



Prenons par exemple le spectre de l'éthanol situant l'énergie des protons par rapport à une référence choisie comme origine. Chaque signal, constitué d'un ou plusieurs pics, traduit une absorption d'énergie par les protons : on dit qu'il y a résonance.

Dans le spectre RMN, chaque signal, quasi symétrique, est caractérisé par sa position sur un axe gradué de droite à gauche en déplacement chimique δ exprimé en parties par million (ppm).

Le déplacement chimique δ est exprimé habituellement en parties par millions (ppm) et il est calculé de cette manière,

$$\delta = \frac{f - f_{\text{réf}}}{f_{\text{travail}}} \times 10^6$$

où f est la fréquence de résonance du noyau sondé, $f_{\text{réf}}$ celle d'un noyau de référence et f_{travail} la fréquence de travail.

En RMN du proton, on utilise habituellement le TMS (tétraméthylsilane), dont le déplacement chimique est fixé à 0 par convention. D'autres substances sont utilisées comme référence pour les autres noyaux.

Ainsi un signal de RMN à 300 Hz par rapport au TMS avec une fréquence appliquée de 300 MHz donne un déplacement chimique de

$$\delta = \frac{300 - 0}{300 \cdot 10^6} \times 10^6 = 1 \text{ ppm}$$

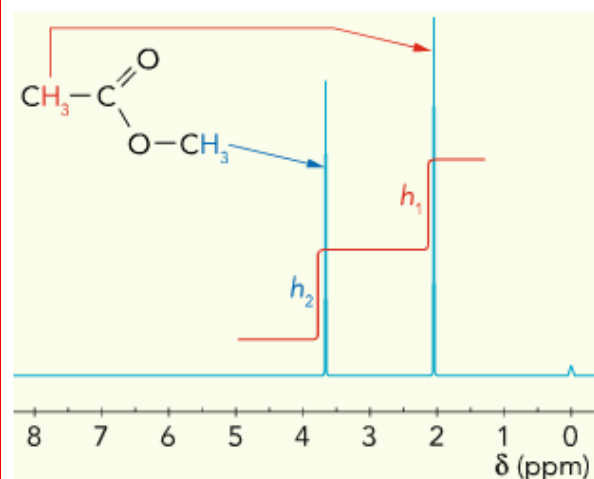
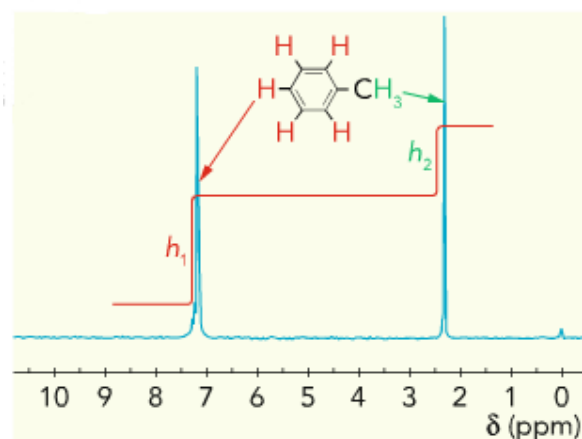
Ce mode de calcul permet de s'affranchir du spectromètre utilisé (et de son champ magnétique, différent d'un appareil à l'autre) ; la fréquence de travail dépend du champ mais pas le déplacement chimique. Le champ magnétique a cependant un impact: il permet une meilleure résolution lorsqu'il est élevé.

Ainsi, dans l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, les protons du groupe méthyle CH_3 résonnent vers 1,2 ppm ; ceux du groupe méthylène CH_2 vers 3,6 ppm et ceux du groupe hydroxyle OH vers 4,7 ppm.

Les valeurs des déplacements chimiques sont le plus souvent comprises entre 0 et 10 ppm.

Le proton du groupe carboxyle $\text{-CO}_2\text{H}$ des acides carboxyliques, qui résonne entre 8,5 et 13 ppm, et le proton lié au groupe carbonyle des aldéhydes -CHO , qui résonnent entre 9 et 10 ppm, sont des exceptions remarquables.

Il est intéressant de remarquer que les protons du benzène C_6H_6 ou de ses dérivés Ar-H résonnent vers 7-8 ppm, valeur relativement élevée et donc facilement repérable dans un spectre.



Les déplacements chimiques des protons des groupes méthyle CH_3 de l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$ illustrent l'importance de l'environnement des protons considérés : $\delta(\text{CH}_3) \sim 2$ ppm alors que $\delta(\text{CH}_3) \sim 3,7$ ppm.

4.3 - Protons équivalents

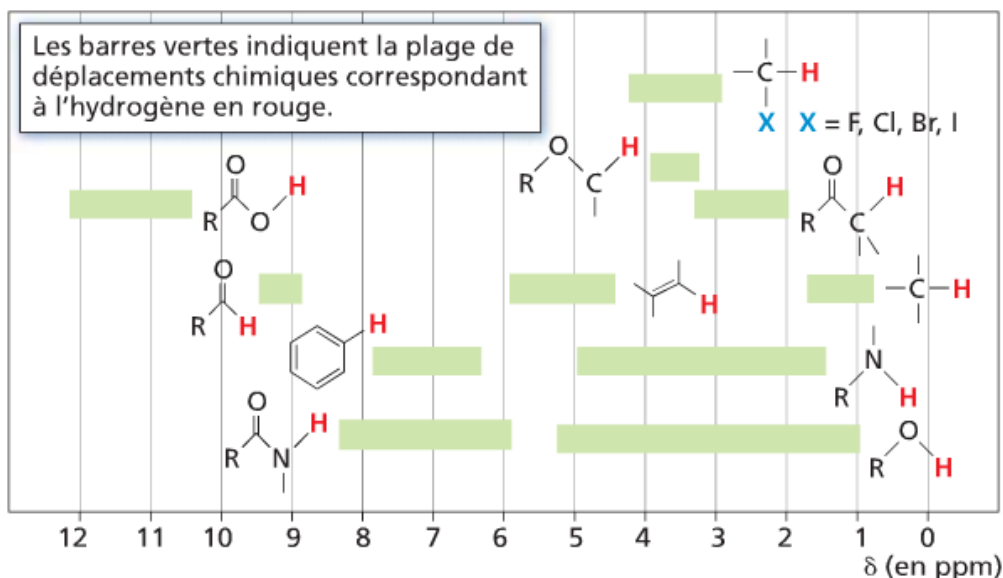
Dans l'éthanoate de méthyle, les trois protons du groupe méthyle CH_3 résonnent tous les trois pour $\delta(\text{CH}_3) \sim 2$ ppm : on dit qu'ils sont équivalents. Il en est de même pour ceux du groupe méthyle CH_3 : $\delta(\text{CH}_3) \sim 3,7$ ppm.

Des protons équivalents ont la même valeur de déplacement chimique δ : c'est le cas de protons qui ont le même environnement chimique dans une molécule.

Ainsi, les quatre protons des groupes méthylène CH_2 du 1,2-dichloroéthane, $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ sont équivalents : $\delta(\text{CH}_2) = 3,4 \text{ ppm}$. Il en est de même pour les six protons des groupes méthyle du 2-méthylpropan-1-ol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-OH}$: $\delta(\text{CH}_3) = 3,1 \text{ ppm}$.

En revanche, les protons des groupes méthylène CH_2 et CH_2 du 1-chloro-2-iodoéthane $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-I}$ ne sont pas équivalents : $\delta(\text{CH}_2) = 3,4 \text{ ppm}$ et $\delta(\text{CH}_2) = 3,1 \text{ ppm}$.

Remarque : il est possible que des protons résonnent pour la même valeur de déplacement chimique δ sans être chimiquement équivalents : ainsi, les protons des groupes méthyle du toluène $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$ et de la méthanimine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$ résonnent pour $\delta(\text{CH}_3) = 2,3 \text{ ppm}$.



4.4 - Intégration du signal

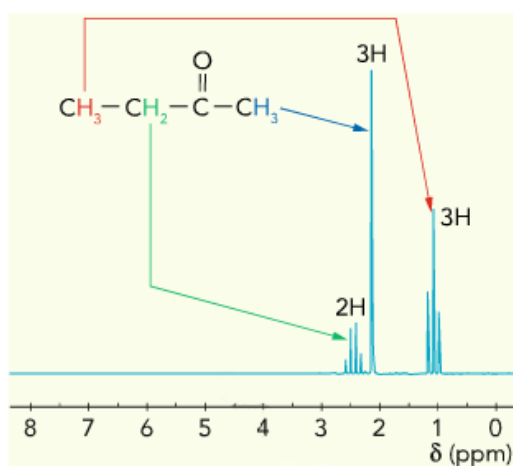
Sur les spectres précédents, une courbe superposée aux signaux présente des paliers : cette courbe est appelée courbe d'intégration des signaux.

La hauteur séparant deux paliers successifs est proportionnelle au nombre de protons résonant au déplacement chimique correspondant.

Ainsi, on peut constater que

- pour l'éthanoate de méthyle, $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$, $h_1 = h_2$
- pour le toluène, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$, $h_1 = 5/3 h_2$

Ce résultat est général : dans un spectre RMN, la courbe d'intégration permet de déterminer le nombre de protons équivalents résonant pour une donnée du déplacement chimique δ . Dans certains cas, le nombre de protons est directement indiqué sur le spectre au niveau des différents signaux.



4.5 – Multiplicité du signal. Règle des (n+1)-uplets

Dans le spectre de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, le signal du groupe méthyle présente 3 pics : c'est un triplet. Dans l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$, chaque groupe méthyle CH_3 apparaît sous forme d'un seul pic : c'est un singulet.

A quoi est due cette différence ?

En fait, dans une molécule, les protons portés par un atome de carbone interagissent avec les protons portés par les atomes de carbone vicinaux (voisins) : on dit qu'il y a couplage entre protons.

Les atomes d'hydrogène du groupe méthyle de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$, voisins de 2 atomes d'hydrogène du groupe méthylène CH_2 , donnent (2+1) pics, soit 3 pics.

Dans l'éthanoate de méthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_3$, les atomes d'hydrogène de chacun des deux groupes méthyle ont 0 atome d'hydrogène voisin, ils donnent (0+1) pic, soit 1 pic.

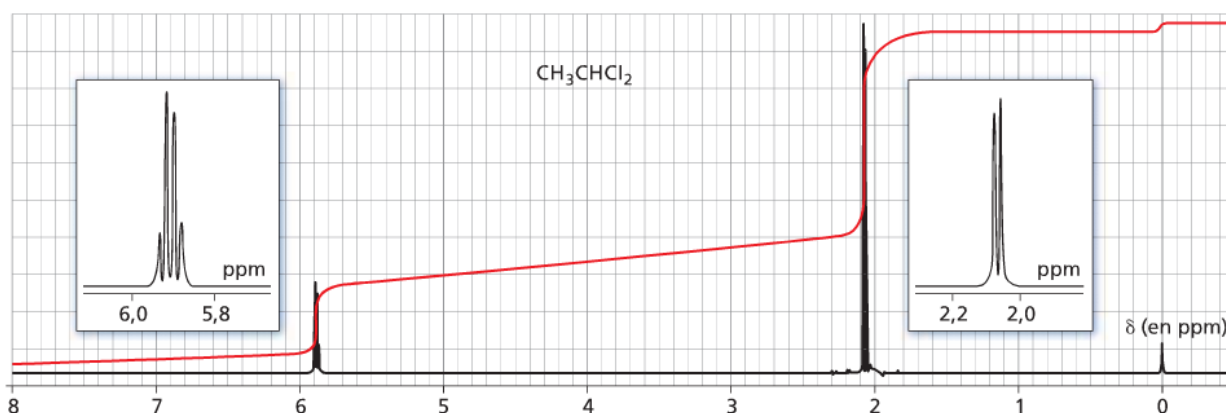
Dans les cas simples, ces résultats peuvent être généralisés et conduisent à la règle des (n+1)-uplets.

Un proton, ou un groupe de protons équivalents, ayant n protons équivalents voisins (c'est-à-dire portés par des atomes de carbone voisins), donne, par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de (n+1) pics appelé multiplet.

Les quatre protons du 1,2-dichloroéthane $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$ sont équivalents ; leur signal est un singulet. En effet, des protons équivalents ne se couplent pas.

Le proton du groupe hydroxyle de l'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ donne un singulet. Ce fait est général :

Les protons des groupes hydroxyle -OH , carboxyle $\text{-CO}_2\text{H}$, amine -NH_2 ou -NH- ne peuvent se coupler avec d'autres atomes d'hydrogène : ils donnent des singulets.

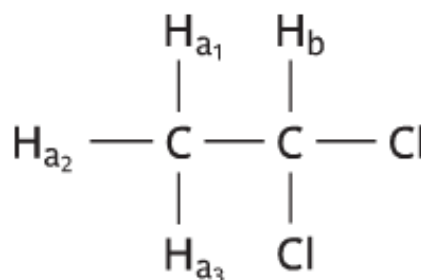


- **Nombre de signaux** : la molécule possède deux types de protons (H_{a_1} , H_{a_2} et H_{a_3} sont équivalents et différents de H_b). Le spectre comporte donc deux signaux observés à environ 2 et 6 ppm.

- **Aire des signaux** : le groupe de protons H_{a_1} , H_{a_2} et H_{a_3} correspond à une aire de 3, le proton H_b , à une aire de 1. Les hauteurs mesurées pour les sauts de la courbe d'intégration permettent d'attribuer le signal à 2 ppm au groupe H_{a_1} , H_{a_2} et H_{a_3} ($h = 3$ cm), et celui à 6 ppm, à H_b ($h = 1$ cm).

- **Multiplicité** : le groupe H_{a_1} , H_{a_2} et H_{a_3} possède 1 voisin donc correspond à une multiplicité $m = 1 + 1 = 2$: le signal à 2 ppm est un doublet. H_b possède 3 voisins donc correspond à une multiplicité $m = 3 + 1 = 4$: le signal à 6 ppm est un quadruplet.

- **Déplacements chimiques** : en utilisant la table de déplacement chimique (Fig. 16), le groupe H_{a_1} , H_{a_2} et H_{a_3} correspond à un signal sortant à $\delta \in [0,8 ; 1,8 \text{ ppm}]$: $\delta_{\text{H}_a} = 2 \text{ ppm}$ est cohérent. H_b correspond a priori à un signal sortant à $\delta \in [0,8 ; 1,8 \text{ ppm}]$. Le déplacement plus élevé que prévu pour H_b s'explique par les effets cumulés des deux atomes de chlore.



Annexe La nomenclature des molécules

Groupes caractéristiques

Les molécules organiques comportent deux parties : un squelette carboné et des groupes caractéristiques. Les molécules qui possèdent le même groupe caractéristique ont des propriétés chimiques communes : ces propriétés définissent une fonction chimique.

Fonction	Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique
Groupe caractéristique	$-O-H$ Hydroxyle	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ H \end{array}$ Carbonyle	$\begin{array}{c} O \\ // \\ C-C \\ \backslash \\ C \end{array}$ Carbonyle	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ OH \end{array}$ Carboxyle
Fonction	Alcène	Ester	Amine	Amide
Groupe caractéristique	$\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$ Alcène	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ O-C \end{array}$ Ester	$-N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ Amine	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \backslash \\ N- \\ \end{array}$ Amide

Règles de nomenclature

Généralités

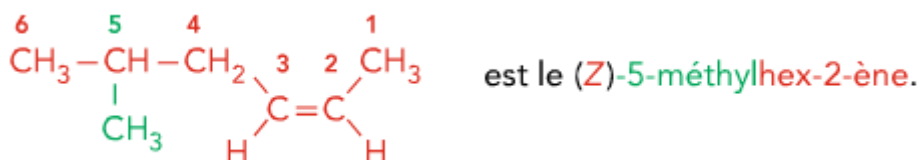
Voir annexe.

Les alcènes

Un alcène est un hydrocarbure acyclique de formule brute C_nH_{2n} présentant une seule double liaison $C=C$.

Le nom de l'alcène vient de celui de l'alcane de même chaîne carbonée, en remplaçant le suffixe -ane par la terminaison -ène précédée de la position de la double liaison dans la chaîne principale (cet indice est le plus petit possible).

Le nom et la position des ramifications sont précisés ; le cas échéant, l'isomérisme Z/E l'est aussi.

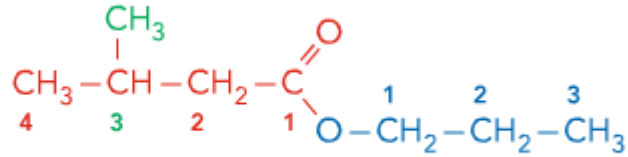


Les esters

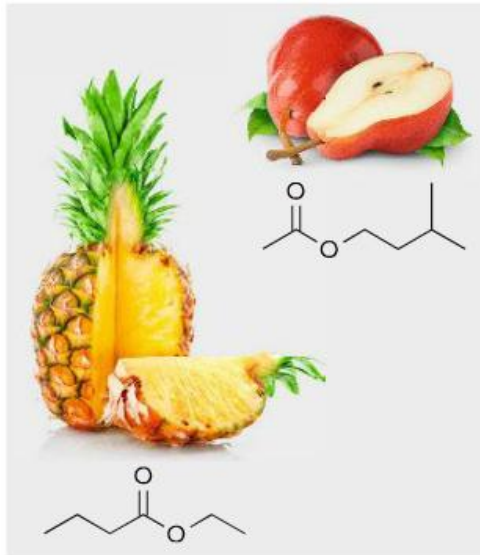
Un ester est un composé de formule générale $R-\overset{O}{\parallel}C-O-R'$

Le nom d'un ester comporte deux termes,

- le premier, avec la terminaison **-oate**, désigne la chaîne carbonée **R - C**, numérotée à partir de **C**
- le second, avec la terminaison **-yle**, est le nom du groupe alkyle **R'**, numéroté à partir de l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène **O**.



est le **3-méthylbutanoate** de **propyle**.

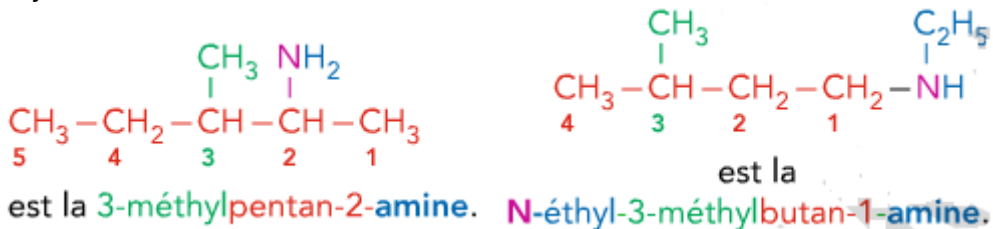


Les amines

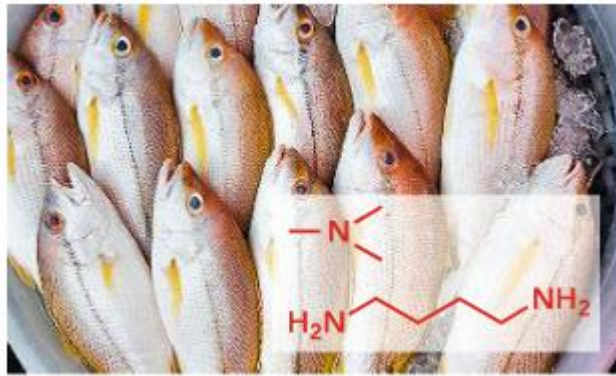
Une amine est un composé de formule générale $\text{R}-\text{N}-\text{R}'$ où R' et R'' peuvent être des atomes d'hydrogène, des groupes alkyles, etc.

Le nom d'une amine de formule R - NH₂ dérive de celui de l'alcane de même chaîne carbonée en remplaçant la terminaison -ane par la terminaison -amine, précédée de l'indice de position (le plus petit possible) du groupe amine dans le squelette (chaîne carbonée la plus longue).

Lorsque l'atome d'azote est lié à d'autres groupes alkyles, le nom de l'amine est précédé de la mention N-alkyle.



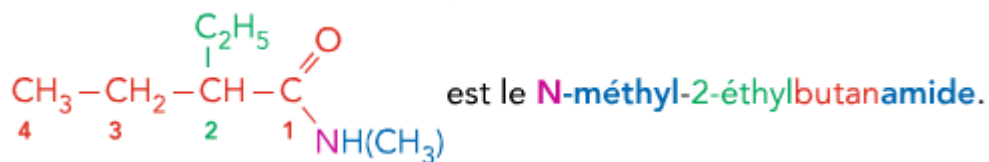
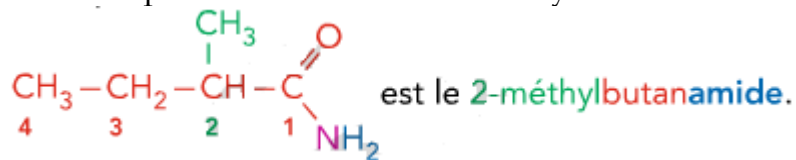
En vieillissant, les poissons dégagent des odeurs nauséabondes dues à la N,N-diméthylméthanamine et à la putrescine ou butane-1,4-diamine, H₂N-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂



Les amides

Un amide est un composé de formule générale $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{R}')-\text{R}''$ où R' et R'' peuvent être des atomes d'hydrogène, des groupes alkyles, etc.

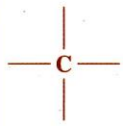
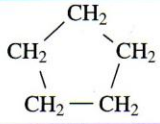
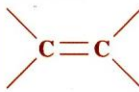
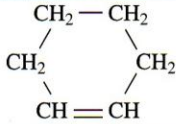
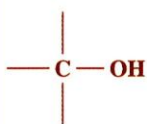
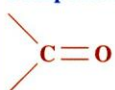
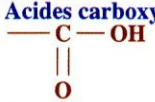
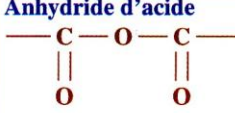

Le nom d'un amide de formule R-CO-NH₂ dérive de celui de l'alcane de même chaîne carbonée, en remplaçant la terminaison -ane par la terminaison -amide. La chaîne carbonée est numérotée à partir de l'atome de carbone C. Lorsque l'atome d'azote est lié à des groupes alkyles, le nom de l'amide est précédé de la mention N-alkyle.



La molécule du piracétam, principe actif de médicaments psychotoniques, présente deux fonctions amide.



Nomenclature des composés organiques

Famille	Sous-famille	Formule brute	Exemple	Nom
Alcanes 	Linéaires	C_nH_{2n+2}	$CH_3 - CH_3$	Éthane
	Ramifiés	C_nH_{2n+2}	$CH_3 - CH_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH} - CH_3$	2-méthylbutane
	Cycliques	C_nH_{2n}		Cyclopentane
Alcènes 	Linéaires	C_nH_{2n}	$CH_3 - CH_2 - CH = CH_2$	But-1-ène
	Ramifiés	C_nH_{2n}	$CH_3 - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{C} = CH - CH_3$	2-méthylbut-2-ène
	Cycliques	C_nH_{2n-2}		Cyclohexène
Alcools 	Primaires $R - CH_2 - OH$	$C_nH_{2n+2}O$	$CH_3 - CH_2 - CH_2 - OH$	Propan-1-ol
	Secondaires $R - CHOH - R'$	$C_nH_{2n+2}O$	$CH_3 - CH_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ OH \end{array}}{CH} - CH_2 - CH_3$	Pentan-3-ol
	Tertiaires $\begin{array}{c} R \\ \\ R'' - C - OH \\ \\ R' \end{array}$	$C_nH_{2n+2}O$	$\begin{array}{c} OH \\ \\ CH_3 - C - CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$	2-méthylpropan-2-ol
Composés carbonylés 	Aldéhydes $\begin{array}{c} O \\ \\ R - C - H \end{array}$	$C_nH_{2n}O$	$CH_3 - CHO$	Éthanal
	Cétones $\begin{array}{c} O \\ \\ R - C - R' \end{array}$	$C_nH_{2n}O$	$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_3$	Pentan-2-one
Acides carboxyliques 	$\begin{array}{c} O \\ \\ R - C - OH \end{array}$	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3 - COOH$	Acide éthanoïque (ou acide acétique)
	$\begin{array}{c} O \\ \\ R - C - OR' \end{array}$	$C_nH_{2n}O_2$	$CH_3 - \underset{\begin{array}{c} \\ O \end{array}}{C} - O - CH_3$	Éthanoate de méthyle
Anhydride d'acide 	Symétriques $\begin{array}{c} R - C(=O) - O - C(=O) - R \end{array}$	$C_nH_{2n-2}O_3$	$CH_3 - \underset{\begin{array}{c} \\ O \end{array}}{C} - O - \underset{\begin{array}{c} \\ O \end{array}}{C} - CH_3$	Anhydride éthanoïque
	Asymétriques $\begin{array}{c} R - C(=O) - O - C(=O) - R' \end{array}$	$C_nH_{2n-2}O_3$	$C_2H_5 - \underset{\begin{array}{c} \\ O \end{array}}{C} - O - \underset{\begin{array}{c} \\ O \end{array}}{C} - CH_3$	Anhydride éthanoïquepropanoïque
Amides 	Non substitué $R - CO - NH_2$	$C_nH_{2n+1}ON$	$CH_3 - CH_2 - CO - NH_2$	Propanamide
	Monosubstitué $R - CO - NH - R'$	$C_nH_{2n+1}ON$	$CH_3 - CO - NH - CH_3$	N-méthyléthanamide
	Disubstitué $\begin{array}{c} R - CO - N - R' \\ \\ R'' \end{array}$	$C_nH_{2n+1}ON$	$HCO - \underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{N} - CH_2 - CH_3$	N-éthyl-N-méthylméthanamide

1. Principes généraux

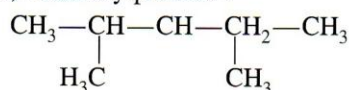
- Le nom d'un composé organique est toujours constitué d'un préfixe et d'un suffixe.
- Le préfixe indique le nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale : celle-ci est constituée de l'enchaînement le plus long d'atomes de carbone contenant la fonction lorsqu'il y en a une.
- Le suffixe (ou terminaison) indique la famille du composé organique.
- Les ramifications constituées par des groupes carbonés (alkyles) se nomment en remplaçant la terminaison ane de l'alcane par la terminaison yl soit
 - $-\text{CH}_3 =$ méthyl
 - et $-\text{C}_2\text{H}_5 =$ éthyl
 pour les groupes les plus fréquents. La numérotation de la chaîne principale s'effectue de manière à attribuer les numéros les plus faibles aux substituants. Ils sont placés avant le nom et précédés par le numéro de l'atome de carbone précisant leur position.

Nbre d'atomes de carbone	Préfixe
1	Meth-
2	Eth-
3	Prop-
4	But-
5	Pent-
6	Hex-
7	Hept-
8	Oct-
9	Non-
10	Dec-

Famille	Suffixe
Alcane	-ane
Alcène	-ène
Alcool	-an...-ol
Aldéhyde	-anal
Cétone	-an...-one
Acide carboxylique	Acide...-anoïque
Ester	Carboxylate d'alkyle
Anhydride d'acide	Anhydride oïque
Amide	An amide

- On classe les substituants par ordre alphabétique et, s'ils apparaissent à plusieurs reprises, ils sont précédés des préfixes di-(pour 2) ou tri-(pour 3) ou tétra-(pour 4). De plus, il faut préciser toutes les positions.

- Exemple : 2,4-diméthylpentane :



- La fonction est prioritaire sur les substituants : on doit numéroter la chaîne principale en attribuant le numéro le plus faible à la fonction.

2. Alcènes

- Pour les alcènes, on intercale le numéro de l'atome de carbone porteur de la fonction entre le préfixe et le suffixe (entre deux tirets).

- Exemple : $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_2 - \text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

La chaîne carbonée la plus longue contient 5 atomes de carbone, mais elle ne contient pas la fonction. Donc la chaîne carbonée la plus longue contenant la fonction comporte 4 atomes de carbone. Cet alcène se nomme 2-éthylbut-1-ène.

3. Alcools

- Le numéro de l'atome de carbone porteur de la fonction s'intercale entre le radical et la terminaison.
- Exemples : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ est le propan-1-ol ;
 $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3$ est le propan-2-ol.

4. Aldéhydes

- Comme la fonction est obligatoirement en bout de chaîne, l'atome de carbone porteur de la fonction porte le numéro 1 et n'est donc pas précisé dans le nom.
- Exemple : $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ se nomme 3-méthylbutanal.

5. Cétones

- Le numéro de l'atome de carbone porteur de la fonction s'intercale entre le radical et la terminaison.
- Exemple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ est la pentan-3-one.

6. Acides carboxyliques

- Comme la fonction est obligatoirement en bout de chaîne, l'atome de carbone porteur de la fonction porte le numéro 1 et n'est donc pas précisé dans le nom.
- Exemple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3 - \text{CH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$ se nomme acide-2-éthylbutanoïque.

7. Esters

- Leur nom provient de l'acide (qui devient carboxylate) et de l'alcool (qui devient le groupe alkyle) dont l'ester est issu.
- Exemple : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{OCH}_3$ est le propanoate de méthyle, provenant de l'acide propanoïque et du méthanol.

8. Anhydrides d'acide

- Leur nom provient des acides dont ils sont issus.
- Exemples : $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{CH}_3$ est l'anhydride éthanoïque ;
 $\text{H} - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$ est l'anhydride méthanoïque propanoïque.

9. Amides

- Il faut distinguer les substituants de la chaîne principale des substituants de l'atome d'azote.
- Exemples : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}_3$ est la N-méthylbutanamide ;
 $\text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$ est la 3-méthylbutanamide.