

Chapitre 5 : chimie et spectroscopie

1. Comment nommer les composés organiques ?

1.1. Les alcanes

Un **alcane** est un hydrocarbure dont la molécule ne comporte que des liaisons covalentes simples.

On dit que la molécule est **saturée**.

Les quatre premiers alcanes portent des noms usuels. Les alcanes suivants portent des noms qui indiquent en préfixe le nombre d'atomes de carbone suivi de la terminaison -ane.

On nomme un alcane ramifié en considérant qu'il est formé d'une chaîne principale sur laquelle se fixent des groupes.

CH₃ - est le groupe méthyle

CH₃ - CH₂ - est le groupe éthyle

CH₃ - CH₂ - CH₂ - est le groupe propyle

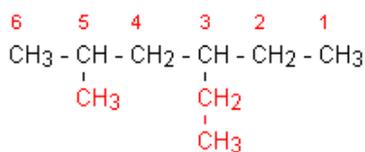
CH₃ - CH₂ - CH₂ - CH₂ - est le groupe butyle

Etc.

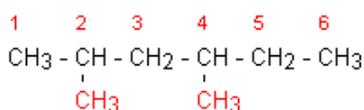
méthane	CH ₄
éthane	CH ₃ - CH ₃
propane	CH ₃ - CH ₂ - CH ₃
butane	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃
pentane	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃
hexane	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₂ - CH ₃
heptane	CH ₃ - CH ₂ - CH ₃
octane	CH ₃ - CH ₂ - CH ₃

Pour établir le nom d'un alcane ramifié :

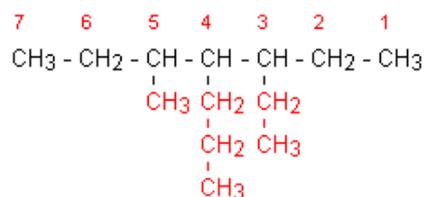
- **On cherche la chaîne carbonée la plus longue.** C'est elle qui donne son nom à l'alcane.
- En préfixe, on ajoute le nom (sans le e final) du groupe ramifié sur la chaîne principale.
- On repère sa position en numérotant la chaîne principale afin de donner le plus petit nombre au carbone qui porte le groupe. Ce nom est placé devant le nom du groupe.
- Lorsqu'il y a plusieurs groupes identiques, on place le préfixe di-, tri-, tétra- devant le nom du groupe.
- Lorsqu'il y a des groupes différents, on les nomme dans l'ordre alphabétique. Le plus petit nombre étant affecté au groupe placé en tête dans l'ordre alphabétique.



3-éthyl-5-méthylhexane



2,4-diméthylhexane



3-éthyl-5-méthyl-4-propylheptane

1.2. Les Alcènes

Pour nommer un alcène :

- On identifie la chaîne carbonée la plus longue qui comprend la double liaison.
- **On numérote la chaîne de façon à obtenir le plus petit indice pour le premier carbone portant la liaison double.** Seul l'indice le plus bas des deux atomes de carbone de la liaison double est cité.
- On repère les ramifications alkyle sur la chaîne principale, on écrit le numéro du carbone portant la ramification, puis un tiret et enfin le nom de la ramification avant le nom de la chaîne principale. Si il y a plusieurs ramifications, on les place dans l'ordre alphabétique.
- On indique par un indice placé avant la terminaison -ène la place de la double liaison.
- On précise entre parenthèses, avant le nom, le diastéréoisomère Z ou E.

formule semi-développée	nom
	(Z)-pent-2-ène

Chapitre 5 : chimie et spectroscopie

1.3. Les Alcools

Pour nommer un alcool :

- On identifie la plus longue chaîne carbonée **comprenant le carbone lié au groupe hydroxyle**.
- On numérote la chaîne de façon à obtenir le plus petit indice pour le carbone lié au groupe hydroxyle.
- On repère les ramifications alkyle sur la chaîne principale puis on procède comme pour les alcanes.
- On indique par un indice placé avant la terminaison -ol la place du groupe hydroxyle.

Nom	formule semi-développée	classe d'alcool
Ethanol	CH ₃ -CH ₂ -OH	Primaire
propan-2-ol	CH ₃ -CHOH-CH ₃	Secondaire
2-méthylpropan-2-ol	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $	Tertiaire

1.4. Acide carboxylique

Pour établir le nom des acides carboxyliques :

- On recherche la chaîne la plus longue comportant l'atome de carbone du groupe carboxyle COOH.
- On numérote les atomes de carbone à partir de celui-ci.
- On repère les ramifications alkyle sur la chaîne principale puis on procède comme pour les alcanes.
- Le nom du composé est précédé du mot acide. On remplace ensuite le 'e' du nom de l'alcane correspondant par la terminaison 'oïque'.

Nom	formule semi-développée
acide méthanoïque	H-COOH

1.5. Aldéhydes et cétones

- Pour les aldéhydes, les règles sont identiques à celles des acides carboxyliques. On remplace ensuite le "e" du nom de l'alcane correspondant par la terminaison '**al**'
- Pour les cétones, les règles sont identiques à celles des alcools. On remplace ensuite le "e" du nom de l'alcane correspondant par la terminaison '**one**'

nom	formule semi-développée
Ethanal	CH ₃ -CHO
Hexan-3-one	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $

1.6. Les amines

Pour les amines primaires, les règles sont identiques à celles des alcools. On remplace ensuite le "e" du nom de l'alcane correspondant par la terminaison '**amine**'. Pour les autres (lorsque l'atome d'azote est lié à d'autres groupes alkyles), le nom de l'amine est précédé de la mention **N-alkyl**. S'il y a 2 groupes alkyles, le nom est précédé de la mention **N-alkyl,N-alkyl**.

formule semi-développée	nom	classe
CH ₃ -NH ₂	Méthanamine	Primaire
CH ₃ -CH ₂ -NH-CH ₃	N-méthyl-éthanamine	Secondaire
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array} $	N-éthyl,N-méthyl-éthanamine	Tertiaire

Chapitre 5 : chimie et spectroscopie

1.7. Les amides

Les règles sont identiques à celles des acides carboxyliques. On remplace ensuite le "e" du nom de l'alcane correspondant par la terminaison '**amide**'. Lorsque l'atome d'azote est lié à d'autres groupes alkyles, le nom de l'amide est précédé de la mention **N-alkyl**. S'il y a 2 groupes alkyles, le nom est précédé de la mention **N-alkyl,N-alkyl**.

formule semi-développée	nom
$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NH}-\text{CH}_3 \end{array}$	N-méthyléthamide

1.8. Les esters

Les esters sont formés à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique. Ils sont de formule R-COO-R' où R est la partie issue de l'acide carboxylique et R' celle issue de l'alcool.

- On recherche la chaîne provenant de l'acide carboxylique. On remplace ensuite le 'e' du nom de l'alcane correspondant par la terminaison 'oate'.
- On ajoute 'de' après ce terme.
- On recherche la chaîne provenant de l'alcool. On remplace ensuite le 'e' du nom de l'alcane correspondant par la terminaison 'yle'.

formule semi-développée	nom
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$	propanoate de méthyle

1.9. Les espèces à plusieurs groupes caractéristiques

- Certaines molécules comportent plusieurs fonctions. Pour les nommer, on repère d'abord les groupes caractéristiques et on détermine leur ordre de priorité définie conventionnellement.
- Puis, on applique les mêmes règles que précédemment :

- La chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe prioritaire ;
- Les autres groupes sont désignés par des préfixes : hydroxyde pour -OH, oxo pour C=O, amino pour -NH₂ ...

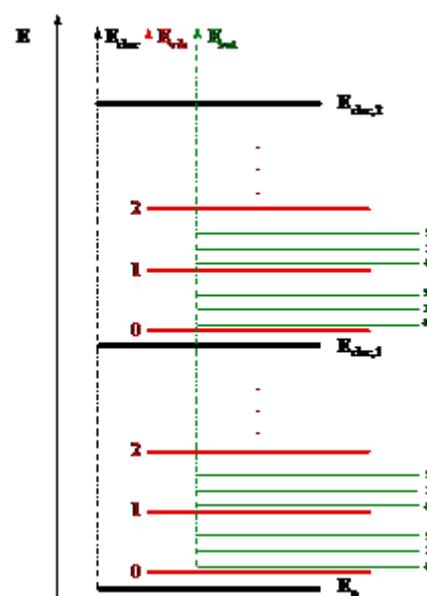
↑ Priorité croissante	Acide carboxylique
	Ester
	Amide
	Aldéhyde
	Cétone
	Alcool
	Amine

2. Comment identifier les groupes caractéristiques d'une molécule organique ?

2.1. Niveaux d'énergie électroniques d'une molécule.

- Dans une molécule, les électrons de la couche externe des atomes peuvent prendre différentes configurations qui sont décrites par des **niveaux d'énergie électronique quantifiés**.
- Les liaisons entre atomes ne sont pas rigides : les atomes peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre ou tourner autour de l'axe de la simple liaison. A chacun de ces modes de vibration ou de rotation est associé un niveau d'énergie.
- Chaque niveau d'énergie électronique, correspondant à une liaison covalente, est subdivisé en sous-niveaux de vibration, et chaque sous-niveau de vibration est lui-même subdivisé en sous-niveaux de rotations.
- Les différences entre niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle ne sont pas du même ordre de grandeur :

$$\Delta E_{\text{rot}} \ll \Delta E_{\text{vib}} \ll \Delta E_{\text{elec}}$$



Chapitre 5 : chimie et spectroscopie

2.2. Spectre d'absorption infrarouge (spectre IR) d'une molécule.

Lorsqu'un photon arrive sur une molécule, il peut être absorbé s'il possède une énergie égale à une transition énergétique possible du niveau d'énergie initial de la molécule vers un niveau d'énergie plus haut.

	Niveaux d'énergie électroniques		Niveaux d'énergie vibrationnelle		Niveaux d'énergie rotationnelle	
Gamme d'énergie des transitions possibles	25 eV	1,6 eV		0,05 eV		$1,2 \cdot 10^{-5}$ eV
Longueur d'onde des photons absorbés	0,5 nm	800 nm		240 μ m		10 cm
Domaine d'ondes électromagnétiques	UV-visible		Infrarouge proche		Infrarouge lointain	

La nature de atomes liés entre eux ainsi que le type de liaison (simple, double, triple) influe sur les transitions énergétiques des niveaux de vibration et de rotation.

L'absorption d'une molécule dans le domaine infrarouge, appelé spectre IR, indique le type de liaison entre atomes et permet d'identifier des groupes caractéristiques.

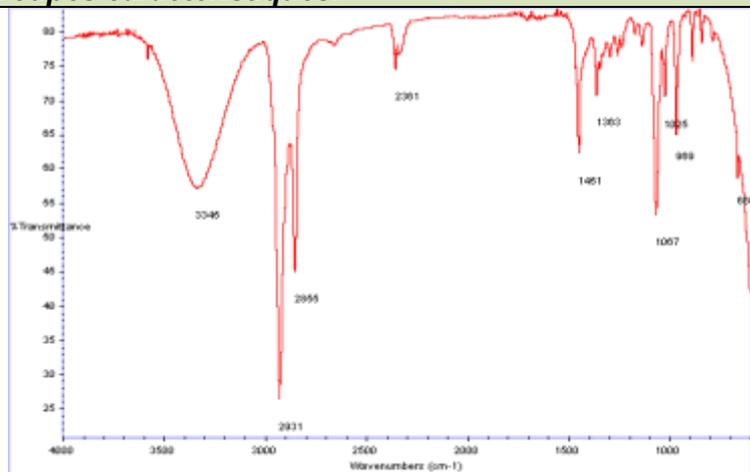
Le spectre IR représente par convention la **transmittance** T , qui est la proportion de lumière transmise, en fonction du **nombre d'onde** σ , qui est l'inverse de la longueur d'onde.

Les molécules organiques ont des transitions vibrationnelles et rotationnelles correspondant à :

$$500 \text{ cm}^{-1} < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1}$$

Transmittance

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



$$\text{Nombre d'onde } \sigma = \frac{1}{\lambda} \text{ en cm}^{-1}$$

- Plus une liaison covalente est forte, plus le nombre d'onde d'absorption est élevé.
- L'exploitation des spectres IR se base en général sur recherche du groupe carbonyle.

Absence du groupe carbonyle C = O		
<ul style="list-style-type: none"> • Si la liaison O-H est présente avec une large bande, et • Si la liaison C-O est présente : Il s'agit d'un alcool 	<p>3300 - 3600</p> <p>1000 à 1300</p>	R — OH
<ul style="list-style-type: none"> • Si la liaison N-H est présente : Il s'agit d'une amine primaire ou secondaire 	<p>3500cm⁻¹.</p>	<p>R — NH₂ R — NH — R'</p> <p>amine I amine II</p>

Chapitre 5 : chimie et spectroscopie

	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Groupe caractéristique
Présence du groupe carbonyle C = O	1650 à 1750	
• Si la liaison O - H est présente : Il s'agit d'un acide carboxylique .	2400-3400	
• Si la liaison N - H est présente : Il s'agit d'un amide primaire ou secondaire.	3500cm ⁻¹	
• Si la liaison C - O est présente : Il s'agit d'un ester.	1000 à 1300	
• Si la liaison C-H est présente : Il s'agit d'un aldéhyde.	deux pics à 2750 et 2850	
• Il s'agit d'une cétone si les 5 choix précédents ont été éliminés.		

- **La présence de liaison hydrogène modifie les bandes d'absorption.** C'est le cas de la liaison O-H des alcools à l'état liquide : les liaisons hydrogène élargissent la bande d'absorption de la liaison O-H, plus étroite l'état gazeux.

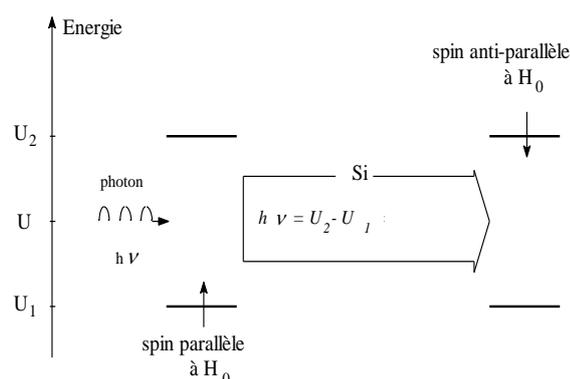
3. Comment identifier la chaîne carbonée d'une molécule organique ?

3.1. Phénomène de résonance magnétique nucléaire.

Certains noyaux atomiques se comportent comme de petits aimants, la grandeur traduisant leur aimantation est un vecteur appelé **spin**.

Lorsqu'un noyau atomique est plongé dans un champ magnétique, il peut prendre deux niveaux d'énergie distincts, un niveau bas stable correspondant à un spin orienté dans le même sens que le champ magnétique, et un niveau haut instable correspondant à un spin en sens inverse.

La résonance magnétique nucléaire est le passage d'un noyau atomique de niveau d'énergie bas au niveau d'énergie haut par absorption d'un photon d'énergie adéquate.



3.2. Spectre RMN des noyaux d'hydrogène d'une molécule organique.

- Le spectre RMN des noyaux d'hydrogène, appelé **spectre RMN du proton**, est obtenu en captant les photons émis par les noyaux d'hydrogène passés à l'état haut lorsqu'ils reviennent à l'état bas initial.
- Lorsqu'un noyau d'hydrogène est environné de nombreux électrons dus à la liaison chimique et à la présence d'atomes voisins, ces électrons font écran au champ magnétique et modifient les niveaux d'énergie du proton. Le **déplacement chimique** du signal d'un proton rend compte de cet effet d'écran par rapport à une molécule de référence dont l'effet d'écran est très important : **plus le déplacement chimique est faible, plus l'effet d'écran est important.**

Chapitre 5 : chimie et spectroscopie

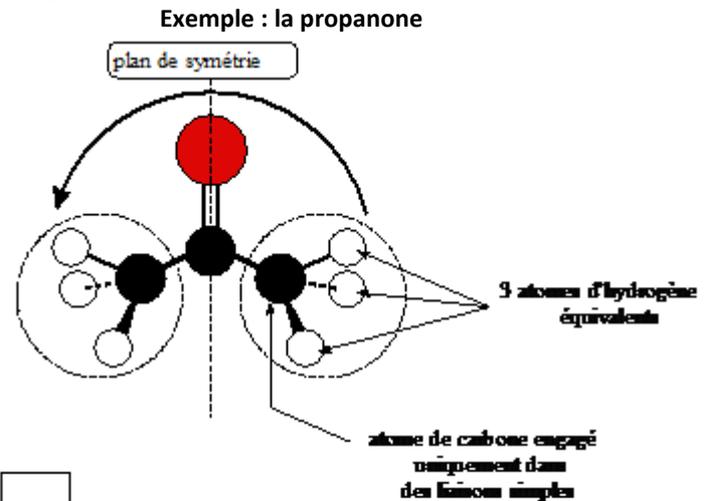
- Les noyaux d'hydrogène dont les signaux ont **le même déplacement chimique** sont appelés **protons équivalents**.

Des protons qui ont le *même environnement chimique* dans une molécule sont équivalents.

- Des atomes d'hydrogène liés à un même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples sont équivalents.

- Des atomes d'hydrogène liés à des atomes différents sont équivalents s'il existe entre eux une relation de symétrie simple.

Un groupe de protons équivalent donne lieu à un seul pic sur un spectre RMN.



Les 6 protons sont équivalents

Le spectre de RMN du proton de la propanone comporte donc un seul pic

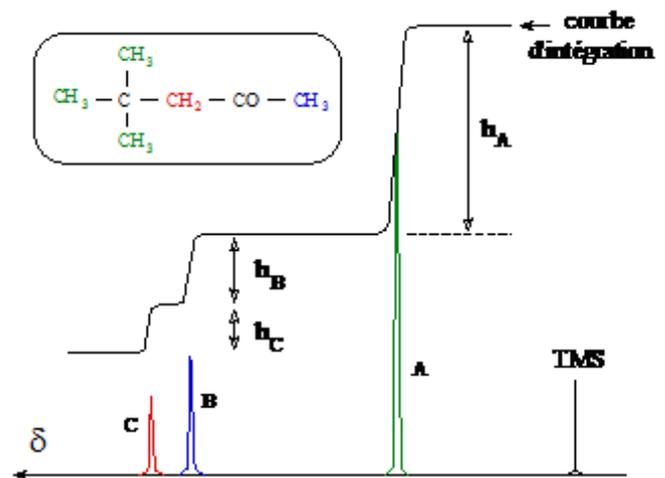
- Dans un spectre RMN, l'intensité d'un signal est proportionnel au nombre de protons équivalents mis en jeu.

La courbe d'intégration donne les intensités relatives de chaque pic, donc **le nombre relatif de protons équivalents**.

Sur l'exemple ci-contre :

Si l'aire (h_C) du pic C est prise pour unité, les aires des pics B et A valent respectivement 1,5 et 4,5.

Le nombre d'hydrogènes dans un site étant nécessairement entier, les pics C, B et A correspondent donc respectivement à 2, 3 et 9 noyaux d'hydrogène.



- Lorsqu'un proton a pour plus proche voisin un ou des protons qui ne lui sont pas équivalents, son signal se scinde en plusieurs pics très proches.

Règle de $(n+1)$ -uplets :

Si un groupe de protons équivalents voisine avec n protons qui ne leur sont pas équivalents mais qui sont équivalents entre eux, leur spectre de résonance comporte $(n+1)$ pics.

Type de structure (nombre de H)	$\begin{array}{c} H_1 \quad H_2 \\ \quad \\ -C-C- \\ \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} H_1 \quad H_2 \\ \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ H_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} H_1 \quad H_2 \\ \quad \\ -C-C-H_3 \\ \quad \\ H_2 \end{array}$
Signal de H ₁ en l'absence de couplage			
Signal observé avec couplage			
Intensité relative des pics	$\delta \leftarrow \begin{array}{c} \\ 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ 1 \end{array}$	$\delta \leftarrow \begin{array}{c} \\ 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ 2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ 1 \end{array}$	$\delta \leftarrow \begin{array}{c} \\ 1 \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ 3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ 3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ 1 \end{array}$

Chapitre 5 : chimie et spectroscopie

3.3. Méthode d'interprétation du spectre RMN du proton.

- Compter le nombre de signaux pour déterminer le nombre de groupes de protons équivalents.
- Utiliser la courbe d'intégration pour déterminer la proportion de protons associée à chaque signal.
- Analyser la multiplicité d'un signal pour dénombrer les protons équivalents voisins des protons responsables d'un signal.
- Utiliser une table de valeurs de déplacement chimique pour vérifier la formule de la molécule obtenue à l'issue des étapes 1 à 3 ou pour identifier la formule de la molécule s'il reste des ambiguïtés.

Exemple : molécule de formule brute : $C_5H_{10}O$

Etape 1 : Le spectre comporte 2 signaux. On en déduit que dans la molécule concernée, il y a 2 groupes distincts de protons équivalents.

Etape 2 : On mesure sur le spectre la hauteur de chaque palier en prenant pour unité la longueur du palier le plus petit. On obtient :

 Quadruplet : 1 unité / 3 unités / 3 unités / 1 unité : soit un total de 8 unités

 Triplet : 3 unités / 6 unités / 3 unités : soit un total de 12 unités

Les différents protons de la molécule sont donc dans les proportions de **2 : 3**

Etape 3 : On applique la règle des (n+1)-uplets à chaque signal.

Pour le quadruplet : Les protons responsables de ce signal ont dans leur voisinage direct $4-1=3$ protons équivalents.

Pour le triplet : Les protons responsables de ce signal ont dans leur voisinage direct $3-1=2$ protons équivalents.

Etape 4 : selon la table de valeurs de déplacement chimique, on interprète le triplet ($\delta = 0,9$ ppm) comme le signal du groupe méthyle CH_3 – et le quadruplet ($\delta = 2,4$ ppm) comme le signal du groupe méthylène $C-CH_2-CO-R$.

Conclusion : la molécule est la cétone symétrique de formule :

