

Chapitre ORG 04

Identification de composés organiques

Sommaire

I. Nombre d'insaturations

- I.1. Formule brute d'un alcane
- I.2. Formule brute d'un hydrocarbure
- I.3. Formule brute d'un composé quelconque

II. Spectroscopie intrarouge (IR)

- II.1. Vibrations dans une molécule
- II.2. Analyse d'un spectre IR

III. Spectroscopie de RMN

- III.1. Déplacement chimique
 - III.2. Couplages / Structure fine
 - III.3. Analyse d'un spectre RMN ^1H
-

Ce chapitre vise à fournir des outils pour obtenir la structure d'une molécule organique. Toutes les informations obtenues doivent ensuite être concordantes avec la structure proposée pour valider la proposition. On cherche donc à disposer du maximum d'informations.

I. Nombre d'insaturations

On suppose que l'on connaît pour toute la suite la formule brute de la molécule (elle peut avoir été déterminée par d'autres techniques : analyse élémentaire, spectrométrie de masse), notée de manière générale $C_xH_yN_tO_dX_m$ (avec X un halogène).

I.1. Formule brute d'un alcane

On s'intéresse dans un premier temps aux alcanes linéaires.

Application 1 Représenter en formule topologique les alcanes suivants, et écrire leurs formules brutes : méthane, éthane, propane, butane, pentane, hexane, heptane.

On remarque pour chaque ajout de carbone on ajoute deux atomes d'hydrogène. La formule brute est de la forme C_nH_{2n+2} (le "+2" provient de l'atome d'hydrogène supplémentaire) chaque extrémité de chaîne sur l'enchaînement des "CH₂").

On cherche à savoir si cette forme s'applique aux alcanes ramifiés.

Application 2 Représenter en formule topologique les alcanes suivants, et écrire leurs formules brutes : 2-méthylpropane, 2-méthylbutane, 2,3-diméthylbutane.

La relation est identique.



A retenir

Un alcane possède une formule brute de la forme C_nH_{2n+2} .

I.2. Formule brute d'un hydrocarbure

On s'intéresse maintenant à un hydrocarbure, c'est-à-dire une molécule constituée uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, quelconque.

Application 3 Représenter en formule topologique les alcènes suivants, et écrire leurs formules brutes : éthène, propène, but-1-ène, (*E*)-but-2-ène, (*Z*)-but-2-ène.

La présence d'une liaison double carbone-carbone entraîne l'absence de deux atomes d'hydrogène par rapport à l'alcane de même nombre d'atomes de carbone.



A retenir

Un alcène possède une formule brute de la forme C_nH_{2n} .

On s'intéresse maintenant au cas des alcynes.

La présence d'une liaison triple carbone-carbone entraîne l'absence de quatre atomes d'hydrogène par rapport à l'alcane de même nombre d'atomes de carbone.

♥ A retenir

Un alcyne possède une formule brute de la forme C_nH_{2n-2} .

On s'intéresse enfin au cas des cycloalcanes.

Application 4 Représenter en formule topologique les cycloalcanes suivants, et écrire leurs formules brutes : cyclopentane, cyclohexane, cyclooctane.

La présence d'un cycle entraîne l'absence de deux atomes d'hydrogène par rapport à l'alcane de même nombre d'atomes de carbone.

♥ A retenir

Un cycloalcane possède une formule brute de la forme C_nH_{2n} .

On généralise ce raisonnement avec le concept de nombre d'insaturations. Une insaturation signifie le retrait de deux atomes d'hydrogènes pour former une liaison multiple ou un cycle.

♥ A retenir

Une liaison double correspond à une insaturation, une liaison triple à deux insaturations, la formation d'un cycle à une insaturation. Les composés sont dits saturés s'ils ne possèdent aucune insaturation, insaturés sinon.

Le nombre d'insaturations d'un hydrocarbure peut être calculé à partir de la formule :

$$ni(\text{hydrocarbure } C_xH_y) = \frac{2x + 2 - y}{2}$$

Application 5 Vérifier que la formule permet bien de retrouver un nombre d'insaturations égal à 0 pour un alcane, 1 pour un alcène, 2 pour un alcyne, 1 pour un cycloalcane.

Application 6 Calculer le nombre d'insaturations et proposer une structure pour la formule brute suivante : C_6H_6 .

I.3. Formule brute d'un composé quelconque

On s'interroge maintenant sur l'effet de la présence d'hétéroatomes (N, O, Cl, ...) pour le calcul du nombre d'insaturations.

Application 7 Représenter en formule topologique les composés suivants, écrire leurs formules brutes et dénombrer leurs insaturations : propanone, propanal, propan-1-ol, propan-2-ol, éthanamine, acétonitrile / éthanenitrile CH_3CN , chloroéthane.

On remarque que l'introduction d'un atome d'oxygène ne change pas le nombre d'insaturations par rapport au composé de même nombre d'atomes de carbone et d'hydrogène. Par exemple pour la propanone, le composé de formule brute C_3H_6 possède également une insaturation (exemple : propène). La formule du calcul du nombre d'insaturations n'est pas modifiée par la prise en compte des atomes d'oxygène.

L'introduction d'un atome de chlore sans changement du nombre d'insaturations s'accompagne du retrait d'un atome d'hydrogène pour respecter la règle de l'octet. Il faut donc en tenir compte dans le calcul du nombre d'insaturations, en assimilant dans le calcul le chlore à un atome d'hydrogène. La formule du calcul du nombre d'insaturations devient pour un composé $C_xH_yN_tO_d$:

$$ni(C_xH_yO_dCl_m) = \frac{2x + 2 - y - m}{2}$$

L'introduction d'un atome d'azote sans changement du nombre d'insaturations s'accompagne de l'ajout d'un atome d'hydrogène pour respecter la règle de l'octet. Il faut donc en tenir compte dans le calcul du nombre d'insaturations. La formule devient :

$$ni(C_xH_yN_tO_dCl_m) = \frac{2x + 2 - y - m + t}{2}$$

♥ A retenir

Le nombre d'insaturations pour une molécule de formule $C_xH_yN_tO_dX_m$ s'obtient par la relation :

$$ni(C_xH_yN_tO_dCl_m) = \frac{2x + 2 - y - m + t}{2}$$

🔍 Remarque

Cette formule est généralisable par analogie pour toutes les autres introductions d'atomes : les atomes divalents, c'est-à-dire ceux qui forment naturellement deux liaisons (comme le soufre) sont assimilés à l'oxygène, les trivalents (3 liaisons, comme le phosphore) à l'azote, les monovalents (une liaison, comme les halogènes) au chlore.

Application 8 Vérifier par la formule le nombre d'insaturations pour les molécules étudiées dans l'application précédente.

Application 9 Calculer le nombre d'insaturations pour une molécule de formule brute $C_7H_{12}O_4$. Interpréter.

II. Spectroscopie infrarouge (IR)

Le calcul du nombre d'insaturations fournit une première information sur la molécule étudiée, mais laisse de nombreuses possibilités parmi les isomères. Par exemple l'éthoxyéthane ne peut pas être différencié du butan-2-ol alors que leurs propriétés physico-chimiques sont très différentes. La spectroscopie infrarouge est une technique qui permet de connaître la nature des liaisons, donc par extrapolation des fonctions, présentes dans une molécule donnée.

II.1. Spectroscopies d'absorption

Les spectroscopies sont les techniques qui visent à obtenir une information sur la matière en étudiant les modifications subies par un rayonnement après interaction avec celle-ci. Dans le cas des spectroscopies d'absorption, l'interaction consiste en un transfert d'énergie entre le rayonnement et la matière, provoquant l'excitation, puis la relaxation de celle-ci.

On mesure alors l'intensité du rayonnement avant et après interaction avec la matière. L'intensité entrante est usuellement notée I_0 et l'intensité en sortie I .

♥ A retenir

La transmittance T d'un milieu est définie par $T = \frac{I}{I_0}$ avec I_0 l'intensité entrante et I l'intensité sortante.

Si le milieu restitue la totalité de l'intensité entrante la transmittance vaut 1, soit 100 %. En pratique les transmittances peuvent être assez faibles. On utilise alors pour cela une échelle logarithmique, avec le concept d'absorbance.

♥ A retenir

L'absorbance A d'un milieu est définie par $A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$ avec I_0 l'intensité entrante et I l'intensité sortante.

Si un milieu présente une absorbance égale à 2, cela signifie que seulement 1 % de la lumière le traverse ($I = 10^{-2}I_0$).

Application 10 Si 20 % de la lumière traverse l'échantillon analysé, que valent la transmittance et l'absorbance ?

Selon la valeur des énergies mises en jeu on sonde différentes propriétés de la matière, et on obtient ainsi diverses spectroscopies. Le rayonnement est aussi caractérisé par une longueur d'onde, qui fournit la même information que l'énergie.

♥ A retenir

L'énergie d'un photon E_{photon} , sa fréquence ν et sa longueur d'onde associées λ sont liées par la relation dite de Planck-Einstein :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

avec $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ la constante de Planck et $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ la célérité de la lumière dans le vide.

🔍 Remarque

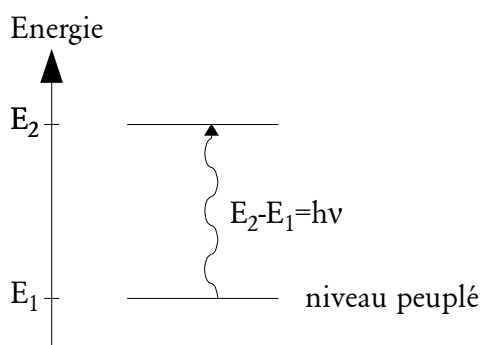
L'ordre de grandeur des énergies usuelles en spectroscopie fait qu'on utilise une unité adaptée, plutôt que le Joule. L'unité privilégiée est l'électron-Volt. Un électron-Volt est l'énergie acquise par un électron soumis à une différence de potentiel de 1 V, $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Application 11 Quelle est l'énergie d'un photon de longueur d'onde 500 nm ? Le résultat sera exprimé en Joules (J), puis en électrons-Volt (eV).

Dans une molécule, comme dans les atomes, l'énergie des électrons est quantifiée. Lorsque la longueur d'onde du rayonnement appartient au domaine UV-visible (300 nm à 800 nm), l'énergie absorbée par la molécule, de l'ordre de l'électron-Volt, provoque une transition entre niveaux d'énergie des électrons.

Dans le cas des atomes, il s'agirait d'une transition entre orbitales atomiques : à chaque orbitale atomique ($1s$, $2s$, $2p$, ...) correspond une unique valeur d'énergie. L'absorption de l'énergie d'un photon provoque alors le passage d'un électron d'un niveau d'énergie à un autre. C'est un phénomène analogue qui se produit pour les molécules, on parle alors de transition entre orbitales moléculaires plutôt qu'entre orbitales atomiques.

L'énergie fournie permet la transition du niveau E_1 vers le niveau E_2 , à condition d'être égale à l'écart $E_2 - E_1$ (condition de résonance). Pour une molécule donnée, seules quelques énergies sont ainsi absorbées. La lumière blanche devient ainsi colorée. C'est la base de la technique de spectrophotométrie UV-Visible.

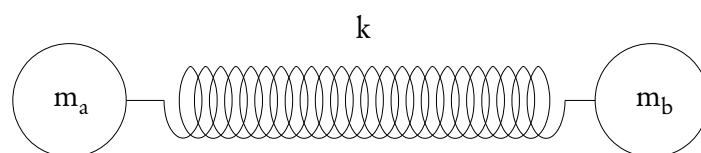


Lorsque la longueur d'onde appartient au domaine de l'infrarouge moyen ($2,5 \mu\text{m}$ à $25 \mu\text{m}$), l'énergie absorbée provoque une transition entre niveaux d'énergies vibrationnels de la molécule, c'est-à-dire le déplacement des noyaux.

Application 12 A quelle gamme d'énergies (en eV) correspond l'infrarouge moyen ?

II.2. Vibrations dans une molécule

On modélise une liaison covalente par un ressort de constante de raideur k reliant deux masses m_a et m_b . Il existe alors une fréquence propre qui caractérise le système, dont la valeur dépend des paramètres k , m_a et m_b . Une excitation à cette fréquence provoque le phénomène caractéristique de résonance mécanique. C'est la base de la spectroscopie infrarouge (ou IR).



Pour des raisons historiques on utilise comme grandeur en spectroscopie infrarouge le nombre d'onde σ :

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

exprimé en cm^{-1} (la longueur d'onde λ est alors exprimée en cm).

Application 13 A quelle gamme de nombres d'onde correspond l'intervalle $[2,5 \mu\text{m}; 25 \mu\text{m}]$ évoqué précédemment ?

♥ A retenir

Il est possible de montrer que le nombre d'onde correspondant à la résonance a pour expression (voir le cours de physique sur l'oscillateur harmonique) :

$$\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

avec μ la masse réduite :

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_a} + \frac{1}{m_b}$$

Si un photon d'énergie correspondant à cette valeur de nombre d'onde parvient à la partie de la molécule symbolisée par ce ressort, il est absorbé, et le ressort entre en résonance. L'intensité du rayonnement diminue, ce qui se traduit par une transmittance faible.

🔍 Remarque

En spectroscopie UV-visible on représente usuellement l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. En spectroscopie IR on représente usuellement la transmittance en fonction du nombre d'onde. L'axe des abscisses est alors gradué de droite à gauche.

♥ A retenir

Plus une liaison covalente est forte, c'est-à-dire modélisée par un ressort de constante de raideur élevée, plus le nombre d'onde associé à la résonance est élevé. Ainsi une liaison double C=O (entre 1650 cm^{-1} et 1850 cm^{-1}) possèdera un nombre d'onde caractéristique plus élevée qu'une liaison simple C-O (entre 1050 cm^{-1} et 1450 cm^{-1}).

🔍 Remarque

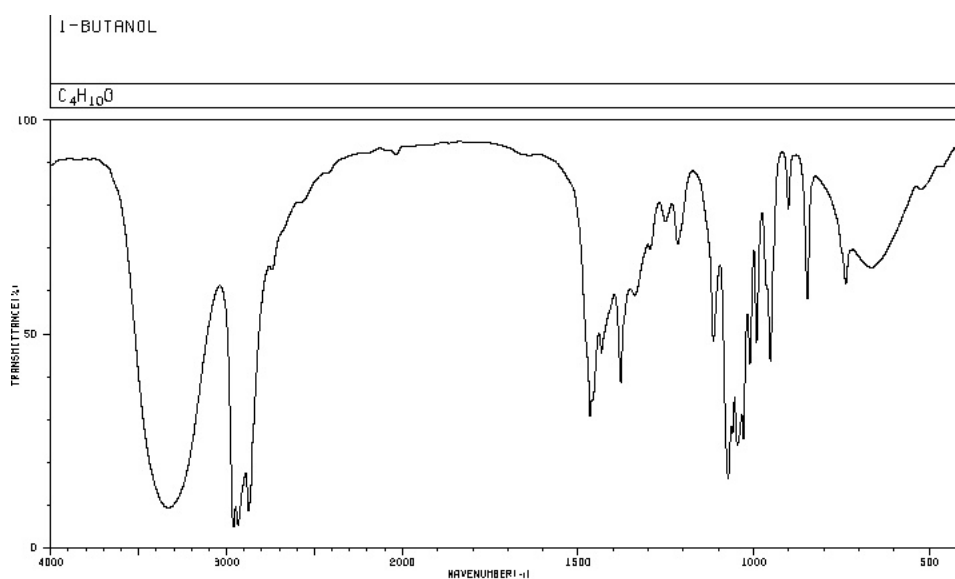
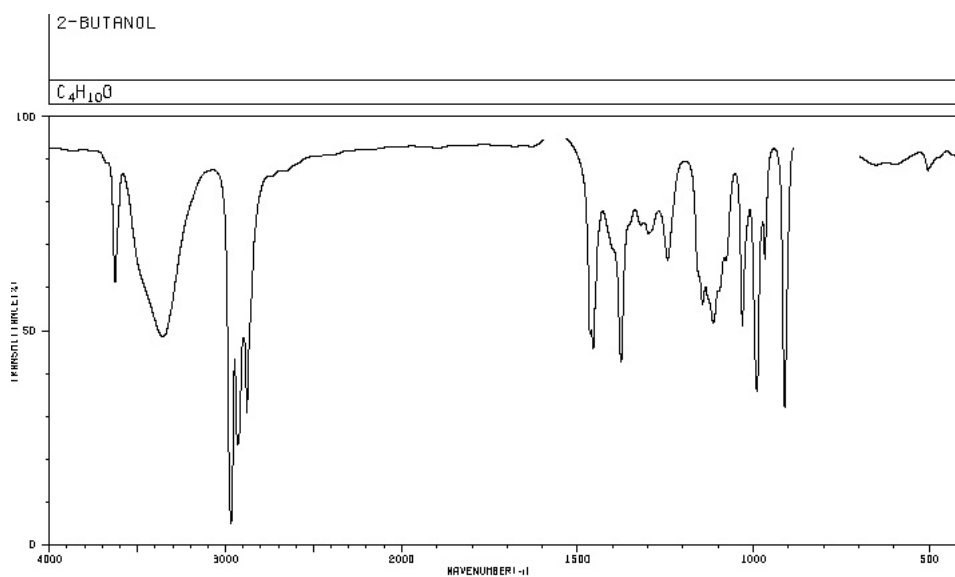
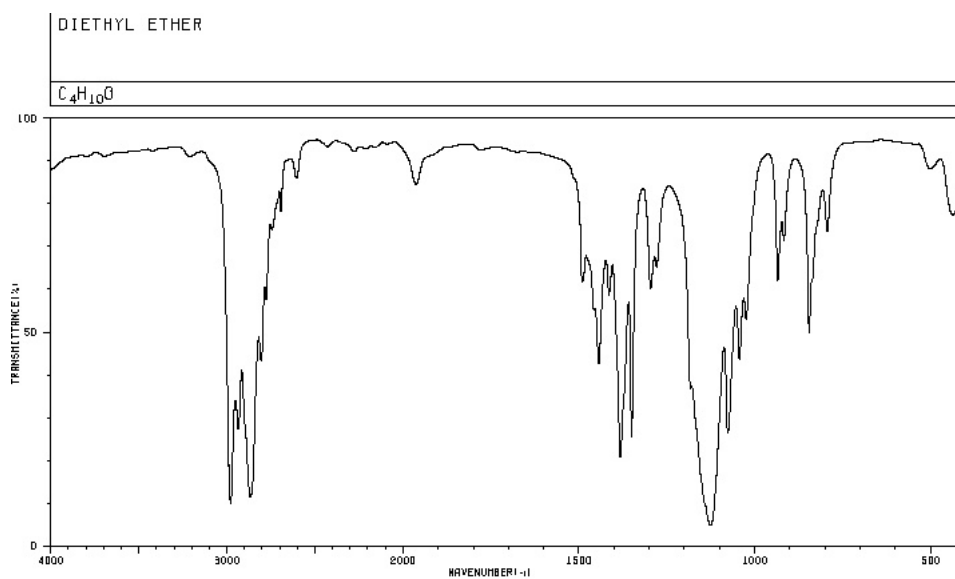
Les nombres d'onde caractéristiques sont fournis sous forme d'intervalles car il est fait impossible d'isoler le mouvement entre deux noyaux dans une molécule en comportant plus : les oscillateurs mécaniques sont couplés. Se limiter à une seule liaison est donc approximatif, et le nombre d'onde varie d'une molécule à une autre.

II.3. Analyse d'un spectre IR

Analyser un spectre infrarouge consiste à repérer graphiquement les nombres d'onde des bandes les plus intéressantes sur le spectre. En pratique, il s'agit des bandes intenses, au-delà de 1500 cm^{-1} . En-dessous de 1500 cm^{-1} les spectres sont souvent peu exploitables car ils comportent de nombreuses bandes du fait des liaisons carbone-carbone. Cette partie, caractéristique de chaque molécule, est souvent appelée empreinte digitale, et est utilisée seulement pour la comparaison directe de deux spectres.

Une fois les bandes intéressantes identifiées, on utilise une table (en pratique fournie dans l'énoncé) pour attribuer aux nombres d'ondes lus des vibrations d'élongation de liaisons.

Application 14 D'après les spectres suivants, quel est le nombre d'onde caractéristique de la vibration d'élongation d'une liaison O-H ?



🔍 Remarque

Il est possible de distinguer aisément l'éthoxyéthane du butan-2-ol par un spectre IR car les liaisons présentes sont différentes. En revanche il n'est pas aisé de différencier du butan-1-ol et du butan-2-ol.

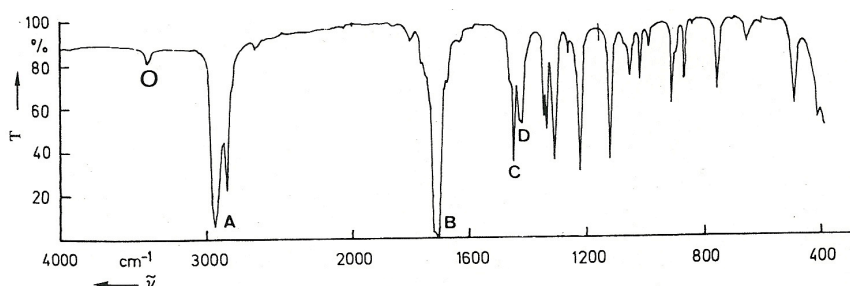
Un extrait de tables est souvent fourni dans les données des problèmes de concours. Par exemple sur le sujet e3a-Polytech PC 2017 :

Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F ; large
C _{tef} -H	Élongation	2850-2990	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde- cétone	Élongation	1700-1740	F
C=C	Élongation	1620-1690	m

Quelques commentaires :

- Certaines bandes sont plus intenses que d'autres car l'intensité dépend de l'électronégativité des atomes mis en jeu.
- Il est parfois possible d'aller au-delà de la proposition d'une liaison, et de prévoir la nature de la fonction chimique. Par exemple le nombre d'onde correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=O d'un ester (de formule générique R¹CO₂R²) est légèrement supérieur à celui correspondant à la vibration d'élongation de la liaison C=O d'un composé carbonyle (de formule générique R¹COR² ou RCOH).
- Tous les spectres IR présentent un signal vers 2900 cm⁻¹ peu intéressant car traduisant la présence de liaisons C-H.
- Le signal correspondant à la vibration d'élongation de la liaison O-H d'un alcool est souvent large car soumis à des liaisons hydrogène d'une intensité variable d'une molécule à l'autre (qui modifie la force de la liaison covalente, donc le nombre d'onde).
- La conjugaison diminue le nombre d'onde de 20 à 30 unités environ. Ainsi la vibration d'élongation de la liaison C=O du prop-2-éнал présente un nombre d'onde $\sigma = 1696 \text{ cm}^{-1}$ quand celle du propanal présente un nombre d'onde $\sigma = 1733 \text{ cm}^{-1}$.

Application 15 Proposer une structure pour le composé de formule brute C₆H₁₀O dont le spectre IR est le suivant, et qui ne comporte pas de liaison double C=C.



III. Spectroscopie de RMN

La spectroscopie infrarouge permet de distinguer des isomères de fonction comme l'éthoxyéthane et le butan-2-ol. Néanmoins elle ne permet pas de différencier deux isomères de position comme le butan-1-ol et le butan-2-ol. Pour accéder à ce type d'informations sur la chaîne carbonée, on utilise la spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton, c'est-à-dire de l'atome d'hydrogène ^1H .

III.1. Déplacement chimique

La spectroscopie de RMN ^1H se caractérise par l'absorption d'un rayonnement par chaque atome d'hydrogène d'une molécule. La fréquence de résonance pour chaque proton dépend de plusieurs facteurs, dont :

- les caractéristiques de l'appareil d'acquisition du spectre, donc le champ magnétique est plus ou moins intense.
- l'environnement électronique autour de ce noyau.

Afin de s'affranchir de l'effet de l'appareil utilisé, on ne travaille pas avec la fréquence de résonance, mais avec une grandeur appelée déplacement chimique.

A retenir

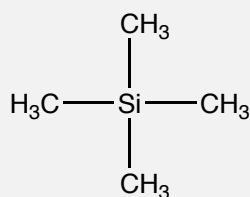
Le déplacement chimique δ caractérise la résonance d'un noyau soumis à un champ magnétique. Il est défini par :

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_0}$$

avec ν_i la fréquence de résonance du noyau étudié, ν_{ref} la fréquence de résonance pour un composé de référence et ν_0 une fréquence caractéristique de l'appareil.

Le déplacement chimique prenant des valeurs de l'ordre de 10^{-6} , il est exprimé en parties par million, ou ppm : $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$.

Le composé de référence choisi usuellement est le tétraméthylsilane ou TMS :



Complément

Les fréquences ν_i et ν_{ref} sont de l'ordre de la centaine de Hertz, ν_0 est de l'ordre de la centaine, voire du millier, de MHz.

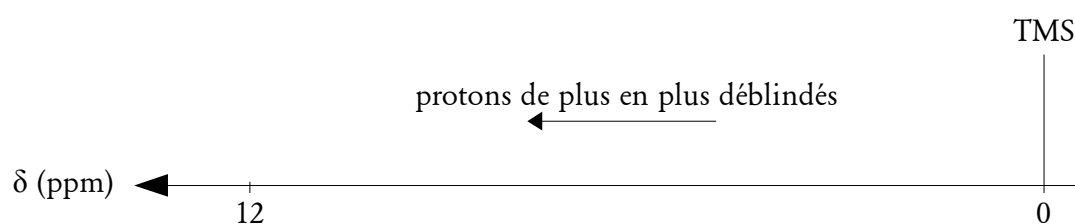
Le déplacement chimique associé à un noyau d'hydrogène dans une molécule dépend de l'environnement électronique autour de celui-ci.

♥ A retenir

Plus (resp. moins) un proton est entouré d'électrons, plus il est dit blindé (resp. déblindé), plus sa fréquence de résonance est basse (resp. haute), plus son déplacement chimique est faible (resp. élevé).

S'il possèdent exactement le même environnement électronique, donc la même fréquence de résonance et le même déplacement chimique, deux protons sont dits équivalents. Ils ne conduisent qu'à un seul signal.

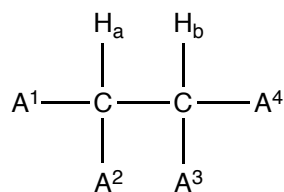
Les spectres de RMN sont gradués de droite à gauche pour des raisons historiques. Les déplacements chimiques des protons sont généralement compris entre 0 et 12 ppm. Des tables répertorient les valeurs habituelles de déplacements chimiques. Pour les atomes d'hydrogène reliés à des atomes d'oxygène, les valeurs peuvent être très variables du fait des liaisons hydrogène.



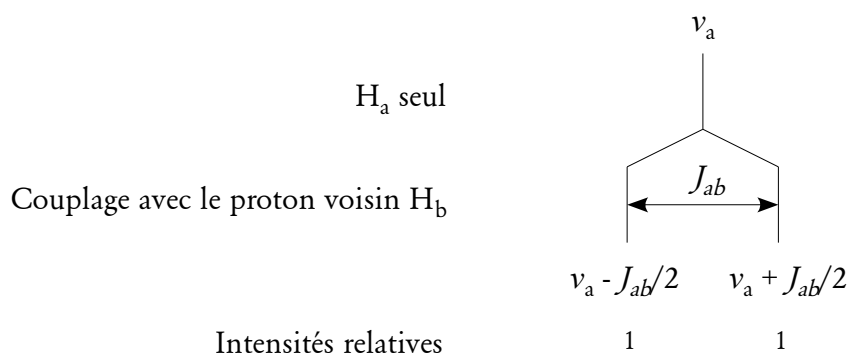
III.2. Couplages / Structure fine

Au-delà de l'environnement électronique, les atomes d'hydrogène à proximité peuvent également modifier la valeur de la fréquence de résonance, donc le déplacement chimique, par un processus appelé couplage.

Soit la situation représentée à la figure suivante. Le proton H_a possède un seul voisin : H_b . En première approximation un proton voisin est un proton situé à trois liaisons au plus du proton étudié. Les exceptions sont pour les liaisons multiples carbone-carbone et les cycles aromatiques.



En absence du proton H_b , H_a résonnerait à la fréquence ν_a . Du fait des propriétés magnétiques du noyau H_b , on observe une séparation en deux fréquences $\nu_a + \frac{J_{ab}}{2}$ et $\nu_a - \frac{J_{ab}}{2}$. Cela conduit à deux pics de même intensité sur le signal de H_a . Ce signal est appelé doublet. Cet éclatement du pic en deux pics de même intensité peut être représenté par le diagramme suivant.



Le même raisonnement peut s'appliquer au proton H_b . J_{ab} est appelée constante de couplage, elle s'exprime en Hertz (Hz) et ne dépend pas de l'appareil utilisé. Les valeurs des constantes de couplage peuvent donc être tabulées.

Propriétés des constantes de couplage :

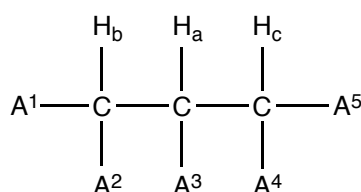
- Pour deux protons couplés H_a et H_b : $J_{ab} = J_{ba}$.
- On n'observe pas de couplage entre protons équivalents.
- On n'observe pas de couplage à travers un hétéroatome (O,N, ...). Exemple : Le proton du groupement hydroxyle d'un alcool ne couple pas.
- Le couplage est négligeable au-delà de 3 liaisons. Exception : Liaisons multiples carbone-carbone, cycles aromatiques.

Un proton H est dit voisin d'un proton H s'il existe une constante de couplage $J_{\alpha\beta}$ non nulle entre eux.

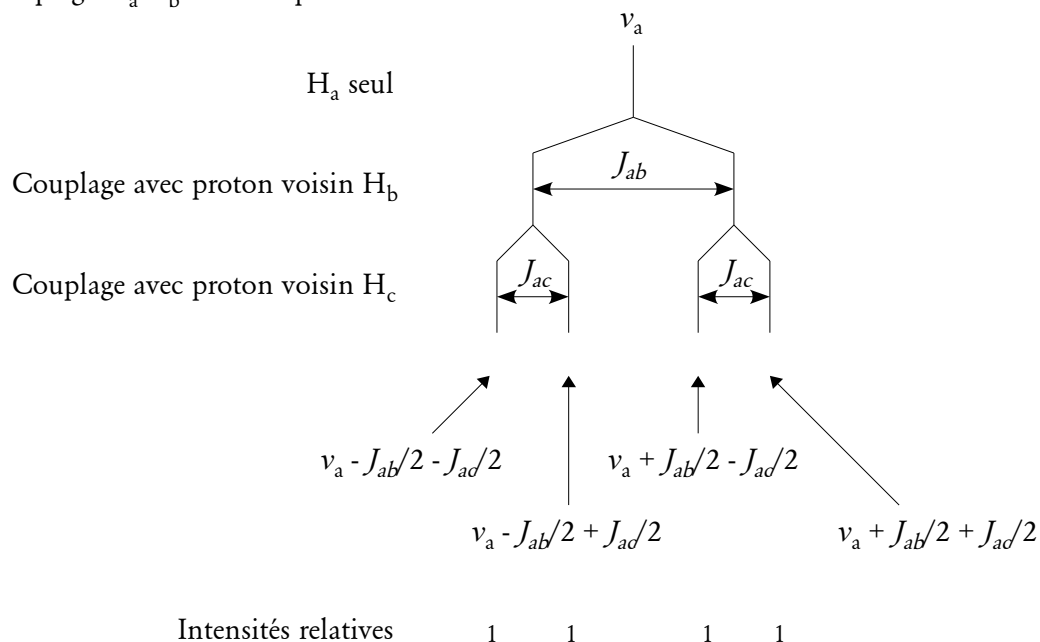
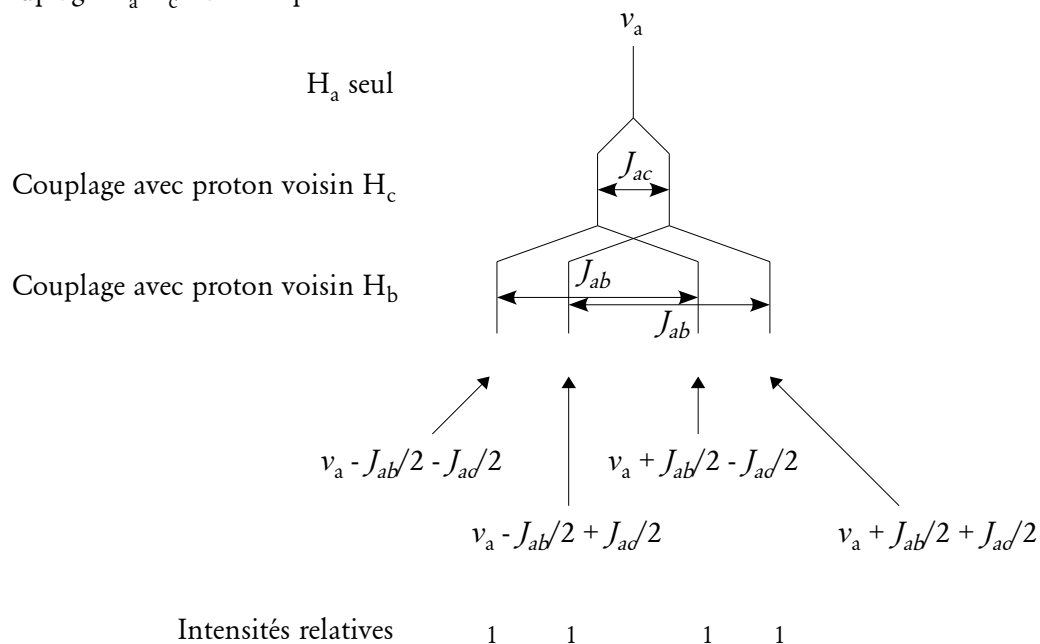
Du fait de la réciprocité des couplages, s'il n'existe pas d'autre proton sur le composé de la figure étudiée, le spectre attendu consiste en deux doublets, les pics tant séparés de la même distance, comme indiqué figure suivante (les déplacements chimiques sont choisis arbitrairement pour le tracé).



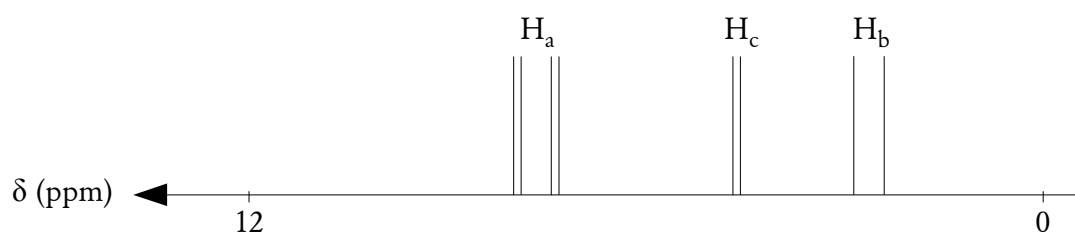
Soit maintenant la situation représentée figure suivante. Le proton H_a couple avec les protons H_b et H_c avec deux constantes de couplage différentes (les protons H_b et H_c ne sont pas équivalents) : $J_{ab} \neq J_{ac}$. On s'intéresse à l'allure du signal pour le proton H_a .



Le diagramme d'éclatement est représenté pour $J_{ab} > J_{ac}$ (choix arbitraire). Le couplage avec H_b est traité en premier, le couplage avec H_c en second sur la partie supérieure du diagramme de la figure suivante. L'ordre inverse est effectué sur la partie inférieure. On constate que le résultat est identique. Le résultat du diagramme d'éclatement ne dépend donc pas de l'ordre de traitement des couplages.

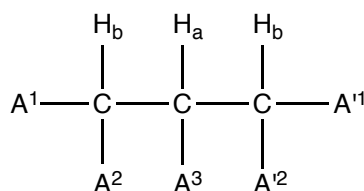
Couplage H_a-H_b traité en premier

 Couplage H_a-H_c traité en premier


Les diagrammes d'éclatement pour les protons H_b et H_c sont plus simples, si l'on suppose qu'ils n'ont pas de voisins autres que H_a. Comme ils ne couplent pas entre eux, il y a seulement un couplage, le diagramme est dans chaque analogue à celui étudié dans le premier exemple. On en déduit l'allure du spectre représentée figure suivante (les déplacements chimiques sont choisis arbitrairement pour le tracé).

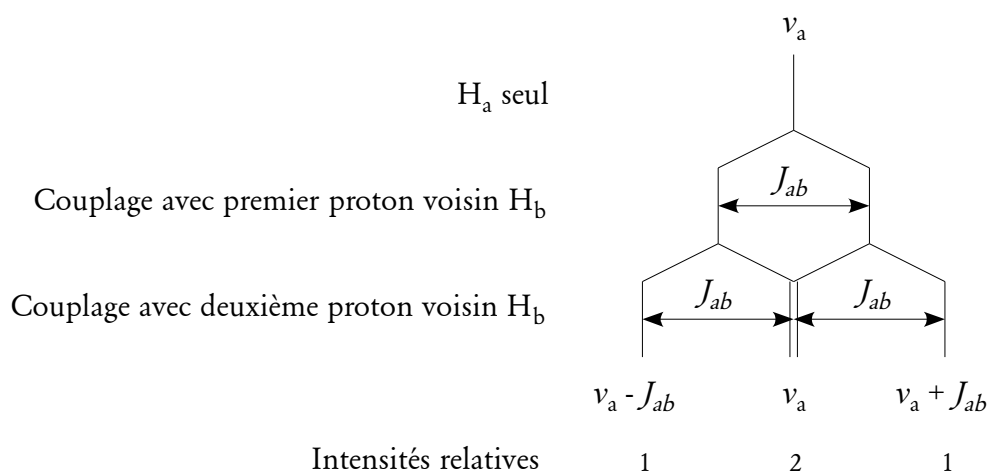


Les signaux pour les protons H_b et H_c sont des doublets, le signal pour le proton H_a est appelé doublet de doublet (ou doublet dédoublé).

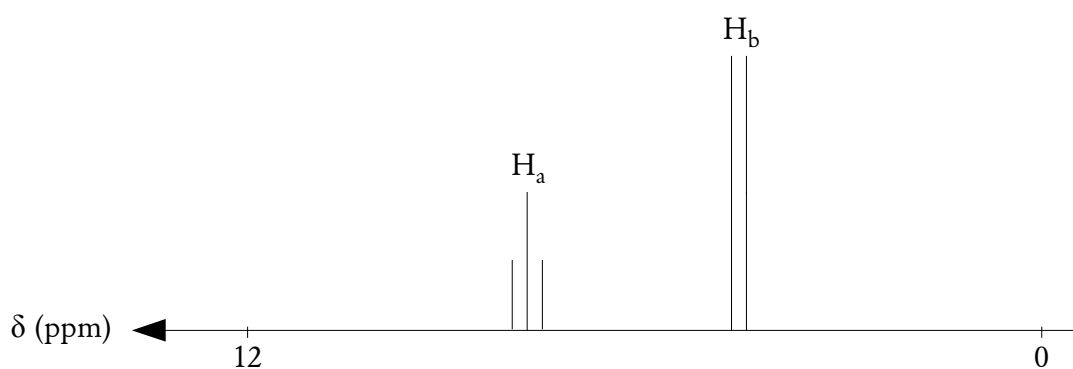
Un cas particulier est celui où les deux protons H_b et H_c sont équivalents.



L'allure du spectre est modifiée : les deux raies de fréquence $\nu_a - J_{ab}/2 + J_{ac}/2$ et $\nu_a + J_{ab}/2 - J_{ac}/2$ se recouvrent ($J_{ab} = J_{ac}$), additionnant leurs intensités. Le diagramme d'éclatement est le suivant :



L'allure du spectre correspondant est représentée figure suivante (les déplacements chimiques sont choisis arbitrairement pour le tracé).



Le même raisonnement permet de construire les signaux pour n voisins équivalents. L'analyse des résultats obtenus permet de tirer une règle :

♥ A retenir

Pour un proton donné ayant n protons voisins équivalents, on observe $n + 1$ pics équidistants, dont les intensités relatives sont fournies par le triangle de Pascal.

Le tableau suivant liste le vocabulaire associé aux différents massifs observables. Dans le cas où la structure fine (la séparation par couplage) n'est pas nettement visible (par exemple à cause d'une faible résolution du spectre), on utilise le terme générique "multiplet".

Nb. de voisins équivalents	Nb. de pics	Nom et abr. du massif	Intensités relatives des pics
0	1	Singulet (<i>s</i>)	1
1	2	Doublet (<i>d</i>)	1/1
2	3	Triplet (<i>t</i>)	1/2/1
3	4	Quadruplet (<i>q</i>)	1/3/3/1
...

♥ A retenir

L'analyse de la structure fine, c'est-à-dire des couplages entre noyaux, fournit des informations sur la structure de la chaîne carbone, point fort de la RMN.

Dans le cas de voisins non équivalents, il faut retracer un diagramme d'éclatement. Par exemple, pour deux voisins non équivalents, on a observé l'apparition d'un doublet à nouveau dédoublé, donc d'un doublet de doublet. On le note *dd*.

Application 16 Quelle sera la structure fine pour un proton possédant un groupe de trois voisins équivalents d'une part, et un groupe de deux voisins équivalents d'autre part ?

💡 Complément

L'intégralité du raisonnement de ce paragraphe ne s'applique que si $J_{\alpha\beta} \ll |\nu_{\alpha} - \nu_{\beta}|$, sinon d'autres effets compliquent le spectre (effet de toit dans les spectres dits du second ordre).

III.3. Analyse d'un spectre de RMN ^1H

La dernière information portée sur un spectre de RMN ^1H est l'intégration, c'est-à-dire le nombre de protons correspondant à chaque signal.

🔍 Remarque

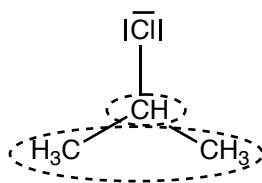
En pratique il s'agit d'une intégration relative, c'est-à-dire qu'il est parfois nécessaire de multiplier par deux toutes les valeurs pour obtenir le nombre réel d'atomes d'hydrogène, dans des molécules assez symétriques par exemple.

L'intégration des signaux peut par exemple servir à déterminer les proportions dans un mélange de deux molécules, en comparant les intégrations pour des signaux spécifiques de chacune d'elles.

Pour effectuer l'analyse d'un spectre de RMN ^1H il est vivement recommandé d'utiliser un tableau de la forme :

δ (ppm)	Intégration	Str. fine	Attribution
...

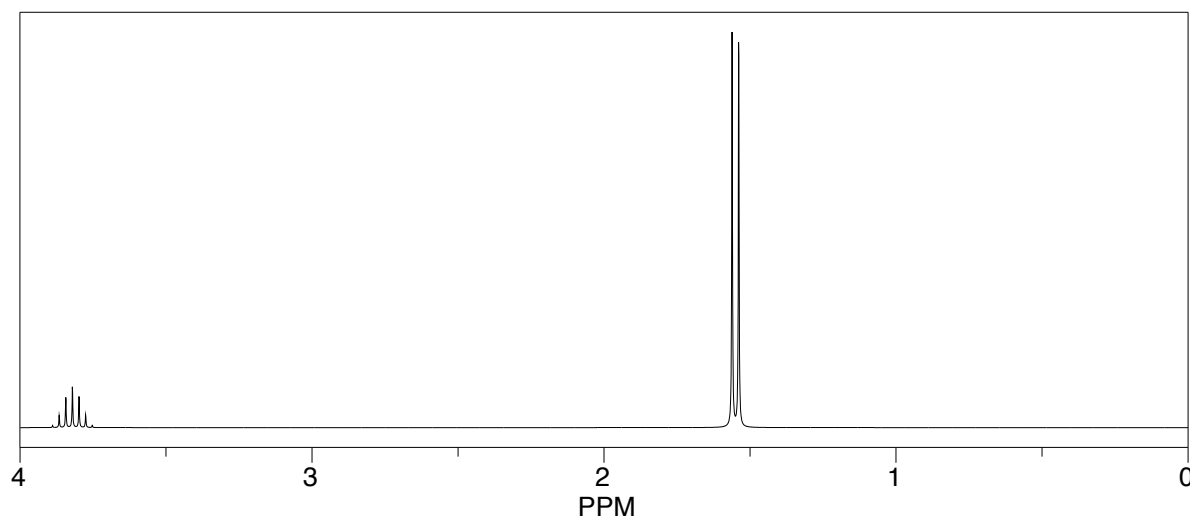
Application : Prédiction du spectre RMN ^1H du 2-chloropropane :



Le 2-chloropropane possède deux groupes de protons équivalents :

- Les 6 protons des groupements méthyles sont équivalents, ils engendrent un signal intégrant pour 6 H, sous forme d'un doublet car ils ne possèdent qu'un seul voisin.
- Le proton lié à l'atome de carbone fonctionnel donne lieu à un signal intégrant pour 1 H, sous forme d'un heptuplet car il possède 6 protons voisins équivalents. De plus ce proton est plus déblindé par la proximité de l'atome de chlore que les autres protons, le signal sera donc à un déplacement chimique plus élevé.

Le spectre attendu est représenté figure suivante (tracé issu d'une simulation).



Corrections

Application 1 *Formules topologiques au tableau.* Méthane CH_4 , éthane C_2H_6 , propane C_3H_8 , butane C_4H_{10} , pentane C_5H_{12} , hexane C_6H_{14} , heptane C_7H_{16} .

Application 2 *Formules topologiques au tableau.* 2-méthylpropane C_4H_{10} , 2-méthylbutane C_5H_{12} , 2,3-diméthylbutane C_6H_{14} .

Application 3 *Formules topologiques au tableau.* Ethène C_2H_4 , propène C_3H_6 , but-1-ène C_4H_8 , (*E*)-but-2-ène C_4H_8 , (*Z*)-but-2-ène C_4H_8 .

Application 4 *Formules topologiques au tableau.* Cyclopentane C_5H_{10} , cyclohexane C_6H_{12} , cyclooctane C_8H_{16} .

Application 5

$$\begin{aligned} ni(\text{alcane } \text{C}_n\text{H}_{2n+2}) &= \frac{2n + 2 - (2n + 2)}{2} = 0 \\ ni(\text{alcène } \text{C}_n\text{H}_{2n}) &= \frac{2n + 2 - (2n)}{2} = 1 \\ ni(\text{alcyne } \text{C}_n\text{H}_{2n-2}) &= \frac{2n + 2 - (2n - 2)}{2} = 2 \\ ni(\text{cycloalcane } \text{C}_n\text{H}_{2n}) &= \frac{2n + 2 - (2n)}{2} = 1 \end{aligned}$$

Application 6

$$ni(\text{C}_6\text{H}_6) = \frac{2 \times 6 + 2 - 6}{2} = 4$$

Formule topologique au tableau, typiquement le benzène.

Application 7 *Formules topologiques au tableau.* Propanone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $ni = 1$ (liaison double), propanal $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $ni = 1$ (liaison double), propan-1-ol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ $ni = 0$, propan-2-ol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ $ni = 0$, éthanamine $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ $ni = 0$, acétonitrile / éthanenitrile $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ $ni = 2$ (liaison triple), chloroéthane $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ $ni = 0$.

Application 8

$$\begin{array}{lll} \text{Propanone} & \text{C}_3\text{H}_6\text{O} & ni = \frac{2 \times 3 + 2 - 6}{2} = 1 \\ \text{Propanal} & \text{C}_3\text{H}_6\text{O} & ni = \frac{2 \times 3 + 2 - 6}{2} = 1 \\ \text{Propan-1-ol} & \text{C}_3\text{H}_8\text{O} & ni = \frac{2 \times 3 + 2 - 8}{2} = 0 \\ \text{Propan-2-ol} & \text{C}_3\text{H}_8\text{O} & ni = \frac{2 \times 3 + 2 - 8}{2} = 0 \\ \text{Ethanamine} & \text{C}_2\text{H}_7\text{N} & ni = \frac{2 \times 2 + 2 - 7 + 1}{2} = 0 \\ \text{Ethanenitrile} & \text{C}_2\text{H}_3\text{N} & ni = \frac{2 \times 2 + 2 - 3 + 1}{2} = 2 \\ \text{Chloroéthane} & \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} & ni = \frac{2 \times 2 + 2 - 5 - 1}{2} = 0 \end{array}$$

Application 9

$$ni = \frac{2 \times 7 + 2 - 12}{2} = 2$$

La molécule comporte deux liaisons doubles, ou une liaison triple, ou une liaison double et un cycle, ou deux cycles.

Application 10 $T = \frac{I}{I_0} = 0,20$ et $A = -\log(T) = 0,7$

Application 11

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{500 \times 10^{-9}} = 3,98 \times 10^{-19} \text{ J} = 2,48 \text{ eV}$$

Application 12

$$E_{\min} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{25 \times 10^{-6}} = 8,0 \times 10^{-21} \text{ J} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

$$E_{\max} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3,00 \times 10^8}{2,5 \times 10^{-6}} = 8,0 \times 10^{-20} \text{ J} = 5,0 \times 10^{-1} \text{ eV}$$

Les énergies sont plus faibles que pour effectuer une transition entre niveaux électroniques.

Application 13

$$\sigma_{\min} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{25 \times 10^{-4}} = 400 \text{ cm}^{-1}$$

$$\sigma_{\max} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2,5 \times 10^{-4}} = 4000 \text{ cm}^{-1}$$

L'intervalle correspond en nombre d'onde à [400 cm⁻¹ ; 4000 cm⁻¹].

Application 14 On retrouve pour les deux alcools une bande large centrée sur 3350 cm⁻¹, absente pour l'éthoxyéthane. Elle est donc probablement caractéristique de la vibration d'élongation d'une liaison O-H.

Application 15

- $ni = \frac{2 \times 6 + 2 - 10}{2} = 2 \Rightarrow$ Deux liaisons doubles, une liaison triple, deux cycles ou une liaison double et un cycle.
- Bande intense vers 1700 cm⁻¹ (notée B) : Présence d'une liaison double C=O.
- Pas de liaison double C=C, donc la deuxième insaturation est un cycle.
- On peut proposer comme molécule la cyclohexanone.

Application 16 Le couplage avec le groupe de trois voisins équivalents provoquera un quadruplet, celui avec le groupe de deux voisins équivalents un triplet. Le signal sera donc globalement un quadruplet détriplé, ou triplet déquadruplé, ou triplet de quadruplet, ou quadruplet de triplet (c'est équivalent).