

LC 6 : Détermination de la structure de composés organiques par des méthodes spectroscopiques

Element imposé : une fonction chimique, une méthode spectro

Niveau : fin de L1

Biblio : - Chimie analytique, Rouessac

- livre de manip Drouin
- Chimie physique, Criddle
- Identification spectrométrique de composés organiques, Silverstein
- Bases de données : Bio-rad, SDBS, nmrdb, arXiv

Pré-requis : - Spectro IR (loi de Hooke) ; RMN (L1)

- Polarimétrie (principe, loi de Biot) (L1)
- Groupements fonctionnels (hydroxyles, carbonyles) (L1)
- Formes mésomères (L1)
- Stéréochimie (L1)

Intro péda :

Chaque partie cible un type d'info (fonctions puis structure puis stéréochimie)

Fil directeur pour lié partie I) et III) : réduction du camphre vu en TP

Intro :

Spectroscopie : étude d'un système physique par son interaction avec des ondes EM

Utilisation de bases de données et simulateur de spectres en libre accès

I) Identification de groupements fonctionnels

Par exemple, en TP on a fait interconversion de fonction, on veut vérifier que l'on a bien le produit (ex réduction du camphre Drouin p. 101)

A) Groupement hydroxyle

→ Rappel : groupement hydroxyle = liaison O-H

→ exemple du pentan-1-ol : spectre IR et RMN à commenter

→ Problème sur spectre RMN on ne voit pas forcément le signal du proton de l'alcool car selon le solvant, il peut être échanger avec deutérium

→ pour fonction hydroxyle, IR = mieux

Tr : On a étudié une fonction simple : juste liaison simple entre O et H, maintenant qu'en est-il des liaisons C-C et comment peut-on déterminer leur multiplicité

B) Multiplicité de la liaison C-C

→ Comparaison du propane, propène et propylène → tableau avec caractéristiques des signaux en IR et en RMN

→ On peut comprendre les différents nombre d'onde en IR avec la loi de Hooke et Rq : force liaison augmente → nombre d'onde augmente

→ Rq : C=C aromatique

Tr : On a étudié la double liaison entre 2 carbones maintenant on va l'étudier entre un C et un O

C) Groupement carbonyle

- Groupement carbonyle = pour aldéhyde ou cétone
- Etude du propanal et de l'acétone
- Spectre IR : bande fine et intense autour de 1750 cm⁻¹ → pas de différence entre aldéhyde et cétone
- Spectre RMN : déplacement chimique caractéristique aldéhyde à 9 ppm et des protons en alpha de la cétone à environ 2,5 ppm → on peut différencier aldéhyde et cétone.
- Montrer (vrais si possible pas juste théoriques) spectres IR et RMN du camphre et de l'isobornéol → on voit bien la différence

Tr : On a donc vu comment savoir si quelques fonctions étaient présentes sur la molécule mais comment connaître la structure de la molécule.

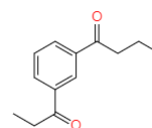
II) Détermination du squelette carboné

Soit une molécule inconnue (C_xH_yO₂) : par exemple :

→ spectre IR : 1690 cm⁻¹ fin et intense → C=O ; 1500 cm⁻¹ fin et intense → C=C aromatique

→ Spectre RMN qu'il faut réussir à attribuer (mais on voit déjà qu'il y a 16 protons)

Construire la molécule au fur et à mesure de l'attribution



A) Présence d'un atome électroattracteur

- Déblindage des protons à proximité
- Identifier les protons en alpha des oxygènes

B) Couplages scalaires

- Etudier la multiplicité des signaux correspondant aux protons en alpha des O pour voir le nombre de protons voisins qu'ils ont
- construction des 2 chaînes greffées sur le cycle aromatique

C) Protons aromatiques

→ On a un cycle aromatique disubstitué (que 4 protons aromatiques) et on observe 3 groupes des protons aromatiques équivalent (1,2,1) → position méta

→ molécule finale en rappelant toutes les étapes

Rq : groupement carbonyles bien liés à l'aromatique car que 2 protons en alpha et nombre d'onde C=O plus faible car liaison délocalisée sur le cycle.

Tr : On a trouver la structure de la molécule mais si il y avait des doubles liaisons C=C « seules » ou des carbones asymétriques, comment déterminer leur stéréochimie ?

III) Détermination de la stéréochimie

A) Configuration des alcènes

- Spectre IR et RMN du propan-ène (E) et (Z)
- IR : info dans l'empreinte digitale mais compliquée à lire
- RMN : couplage des alcène trans > alcènes cis (il faut bonne résolution mais plus facile à lire)

B) Polarimétrie

→ Rappel principe et loi de Biot

→ ex : réduction du camphre (cf Drouin p.101) : faire calcul de ee et proportion en isobornéol)

Ccl :

Ouv : RMN 2D, RMN chirale (solvant chiral ou réactif chiral dédoublant spectre)

Remarques : -bien préciser les solvants dans lesquels on travaille (surtout en RMN)