

LC 25 - Détermination de la structure des composés organo par des méthodes spectroscopiques

Niveau L1

Prerequis

- * Notion d'infrarouge terminale
- * Notion RMN terminale
- * Formule brute et insaturation
- * fonction chimique

Bibliographie

- * Silverstein

Introduction pédagogique

- * Cours de niveau L1 car il est très important pour les élèves de savoir déterminer la structure de molécules et de savoir lire des spectres RMN et IR
- * Ce cours vient après un cours sur l'étude des molécules où on a vu les fonctions chimiques ainsi que la stéréochimie
- * Il permet de donner un outil aux élèves pour comprendre les produits qu'on obtient lors d'une réaction. Les connaissances vues dans ce cours seront réinvesties dans les cours de chimie organique qui suivront
- * Volonté de le faire tôt dans l'année par que l'élève s'exerce tout au long de l'année à utiliser les spectres
- * Dans ce cours on a fait le choix de présenter brièvement les méthodes, bien que déjà vues en terminale, afin de les aider à comprendre quelles informations on tire de chaque spectre
- * Nous n'irons pas trop loin dans les explications par bien se focaliser sur l'essentiel : on ne parlera pas des niveaux énergétiques à des différents types de vibrations, cela sera vu en L2 et L3
- * On a cherché de prendre un exemple qu'on va suivre tout au long de la leçon, comme un fil rouge qui aidera l'élève à mieux comprendre les enjeux de la leçon.
- * Par ça on aura uniquement besoin que les élèves aient des notions sur les ~~fonctions de molécules~~ fonctions chimiques
- * Il peut être très difficile pour les élèves de savoir quelles informations on tire de chaque spectre, et par où commencer
- * On fera tout avec l'élève pas à pas par lui donner une méthode systématique à appliquer à chaque fois ainsi que l'apport de chaque information pour déterminer la structure

* On abordera l'intérêt des couplages en RNN à la fin du cours,
mais on pourra aller plus loin en TD avec la détermination de configurations
de cycles (epoxides, cycles à 5) et avec la loi de Karplus

* TD: Etude de Spectre de détermination et validation de structure

* TD: tout au long de l'année

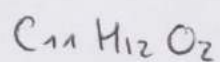
Introduction

- * En tant que chimiste on sera amené à synthétiser des produits
- * Une grande partie des produits que l'on va synthétiser est utilisée dans l'industrie pharmacologique et alimentaire
- * On s'imagine bien qu'il vaut mieux ne pas se tromper de produit
- * On va voir dans ce cours comment on peut déterminer la structure des molécules avec des méthodes spectroscopiques
- * Mais qu'est-ce que ça veut dire ?
- * La spectroscopie c'est l'étude des systèmes grâce à l'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique.

Objectif : Savoir extraire des informations d'un spectre pour déterminer la structure d'une molécule.

Transition : Dans ce cours on va se mettre dans la peau d'un chimiste qui a extrait l'huile essentielle de la cannelle et qui cherche à déterminer sa structure

- * Une première analyse nous a permis d'obtenir la formule brute



- * Première chose à faire : calculer le nombre d'insaturations

$$ni = \frac{2nc + 2 - nh}{2} = \frac{24 - 12}{2} = 6 \text{ insaturations}$$

- * Si on regarde dans les bases de données (tape dans SDBS) on a 19 molécules différentes, dans cette leçon on va essayer de trouver laquelle est la bonne parmi 8 molécules (projo)

I. Identification des groupes fonctionnels

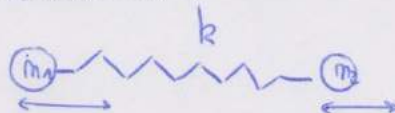
A. La spectroscopie infrarouge

* La spectroscopie infrarouge est une méthode très utilisée en chimie organique car elle permet de déterminer la nature des liaisons présentes dans une molécule, et d'en déduire les fonctions chimiques.

* Mais comment la spectroscopie infrarouge fonctionne ? *projet*

* Il faut imaginer les deux atomes d'une liaison comme des boules de masse m_1 et m_2 , et la liaison comme un ressort de raideur k , qui vibre

↳ c'est le modèle de Hooke



* En spectroscopie infrarouge, on va envoyer un rayonnement infrarouge, qui sera absorbé par la molécule s'il est à la même fréquence que la fréquence de vibration de la liaison (IR : 800 nm $\rightarrow$ mm)

* On retrouve cette fréquence grâce à la loi de Hooke.

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

avec σ en cm^{-1} le nombre d'onde

c en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

k en $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$

μ en kg : $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$

* On se rend compte que le nombre dépend de la masse de chaque atome, et de la force de la liaison

↳ chaque groupe fonctionnel a une valeur spécifique de ~~deplacement~~ nombre d'onde

↳ elles sont regroupées dans des tables (*projet*) (*garder en flex com?*)

Transition : On peut déterminer les groupes caractéristiques grâce à la

spectroscopie IR, mais à quoi ressemble le spectre de la molécule qu'on a extrait ?

B. Etude du spectre infrarouge

- * Experimentalement on obtient le spectre suivant: (projo)
- * On regarde le nombre d'ondes des pics qui sont obtenus
Et on les compare aux tables que l'on a vu précédemment
- * Le signal vers 3000 cm^{-1} correspond à une liaison CH
↳ cela ne nous permet pas de discriminer de molécules
- * Le signal vers 1715 cm^{-1} correspond à une liaison $\text{C}=\text{O}$
↳ on peut déjà éliminer la forme 1. (projo)
- * Le signal vers 1640 cm^{-1} correspondrait à un alcène, on en a donc les 7 molécules possible (projo)
- * Ce qui est intéressant c'est aussi de regarder les bandes qui sont absentes, par exemple le produit 7 possède un alcool, mais sur le spectre, on ne retrouve pas la bande caractéristique vers 3600 cm^{-1} (projo)
↳ On élimine le produit 7 (projo)

Transition On a réussi à éliminer 2 des 8 possibilités grâce aux fonctions présentes, mais comment peut-on éliminer les 5 autres molécules ?

II. Agencement du squelette carboné

A. Spectroscopie RMN

- * La Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire est une méthode très utilisée pour déterminer la structure des molécules, et même leur configuration / conformation parfois
- * Dans les grandes lignes certains noyaux, comme l'hydrogène interagissent avec un champ magnétique et on peut ensuite faire de la Spectroscopie avec une onde de fréquence de l'ordre du MHz
- * On va obtenir des pics sur le spectre, qui vont nous donner un grand nombre d'informations sur les protons (projo)
- * L'abscisse est le déplacement chimique, il est donné par la formule
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \cdot 10^6 \quad \text{en ppm}$$

ν : Freq résonance proton
 ν_{ref} : Freq ref (souvent TMS)
 ν_0 : Freq appareil
- ↳ le déplacement chimique nous donne des informations sur l'environnement chimique du proton
- ↳ S'il est à côté d'un groupe ~~attracteur~~ ^{électronégatif}, il est déblindé, son déplacement chimique augmente
- ↳ inversement on dit qu'il est blindé, δ diminue
- => Ici aussi on a des tables qui nous donnent l'environnement chimique en fonction du déplacement (projo) (protons avec même environnement ont même δ)
- * On va aussi pouvoir tirer d'autres informations
 - Intégration donne le nombre de protons équivalents (avec même δ)
 - multiplicité donne le nombre de voisins (règle des n-1 plets)
 - Couplage donne des info sur voisins
- Transition: Comment fait-on pour utiliser ces informations?

B- Lecture du spectre

* Pour lire un spectre le plus simple est de faire un tableau

δ	Inté	multi	couplage	Attribution
7.7	1H	d	16, 27 Hz	Alcène conformation Z
7.5	2H	dd m	7.9; 2.3; 1.4...	} Aromatique
7.4	3H	m	—	
6.6	1H	d	16, 27 Hz	Alcène conformation Z
4.1	2H	q	7, 12 Hz	X-CH ₂ -CH ₃ (doublet)
1.2	3H	t	7, 12 Hz	X-CH ₂ -CH ₃

* On a bien 12 protons : OK

* En premier lieu on regarde les déplacements chimiques

↳ de 6,6 à 7,7 ppm : système π : liaisons conjuguées

↳ 4,1 et 1,2 : chaîne latérale avec des protons proches d'un hétéroatome

⇒ la molécule 2 n'a pas assez de protons conjugués

* On regarde l'intégration et la multiplicité

• les deux derniers signaux nous disent qu'on a un motif X-CH₂-CH₃ avec X électro négatif

⇒ on élimine 3, 4 et 8

* Les ~~groupes~~ signaux à 7,5 et 7,4 ppm correspondent bien au signal aromatique

* les signaux restants sont ceux de l'alcène, il correspondent, mais comment va-t-on pouvoir distinguer les deux

↳ On utilise le couplage (proje)

* Par les doubles liaisons δ dépend fortement de la configuration

* Quand on regarde la valeur de couplage on voit qu'on a en alcène de configuration Z

=> La bonne molécule est la 5.

* Si on regarde un tableau récapitulatif avec l'attribution tout est cohérent (prgo)

=> La molécule extraite de la cannelle est le cinnamate d'éthyl

Conclusion

* En chimie il y a plusieurs méthodes permettant de déterminer la structure d'une molécule

* On a vu la Spectroscopie IR pour déterminer les fonctions présentes

* La Spectroscopie RMN est plus complexe à interpréter mais elle donne énormément d'informa^t

* Il y a d'autres méthodes que vous verrez plus tard, mais on peut faire de la RMN du carbone ou même de la RMN 2D pour obtenir de nouvelles informations