

LC 25: Détermination de la structure des composés organiques par des méthodes spectroscopiques.

Niveau : L1

- Prérequis:
- IR: nombre d'onde, loi de Hooke (L1)
 - RMN: principe, déplacement chimique, couplage et constante de couplage (L1)
 - formule brute et nombre d'insaturation (L1)
 - mésomérisie (L1)

Intro péda: → cours de L1 car nécessaire en chimie organique pour l'identification des espèces

→ Avant: cours sur les principes:

- rappel pour l'IR car vu en TS
- pour RMN: explication plus poussée par rapport à celle de TS

Après: cours de chimie organique.

→ On se concentre sur la résolution de structure.

Objectif: que les élèves puissent par eux même retrouver la structure d'un composé via les spectres.

→ Introduction de la RMN COSY mais seulement la lecture sans comprendre la théorie derrière

TD: attribution des spectres de molécules connues
élucidation de structure.

TP: Tout le temps en orgel.

Intro: → Spectroscopie: étude des systèmes par l'étude des interactions entre matière et rayonnement électromagnétique.

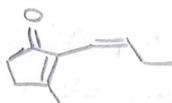
→ molécule organique principalement constituée de C et H.
Mais comment déterminer l'agencement des atomes quand on ne connaît pas la molécule?

Objectif: - Être capable d'extraire des informations d'un spectre.

- comprendre la nécessité de croiser les résultats

→ Formule brute: $C_{11}H_{16}O$

$$n_i = \frac{2 \times 11 - 16 + 2}{2} = 4$$



Spectral database for organic compounds SDBS

→ base de données: 26 molécules compatibles

1 - La spectroscopie IR: détermination des groupes caractéristiques.

→ Spectre IR: zone d'intérêt: $\sigma > 1500 \text{ cm}^{-1}$ SILVERSTEIN p. 563

→ loi de Hooke: $\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ ⇒ groupe caractéristiques
⇒ σ donnée

Table IR

→ Attribution: * $\sim 2900 \text{ cm}^{-1}$: C-H (vibration d'élongation)

* 1697 cm^{-1} : carbonyle

C=O classique: $\sigma > 1705 \text{ cm}^{-1}$

⇒ ici: C=O affaiblie donc conjuguée

* 1651 cm^{-1} : C=C mais pas aromatique.

→ Conclusion: on peut éliminer tous les composés avec OH, C-O ou aromatique.

Tr: On a une information sur les fonctions de la molécule. Mais on peut toujours pas en déduire une structure.

II - Utilisation de la spectroscopie RMN.

A) La RMN du proton.

- Proton caractérisé par un δ
⇒ δ caractéristiques d'un type de proton.
- Couplage : n voisins ⇒ signal avec $n+1$ pics.
- Spectre RMN ^1H SILVERSTEIN p. 363
- * Zone des alcènes : seulement 2 protons.
 $\delta = 5,2 \text{ ppm} : J = 6,7 \text{ Hz}$ et 9 Hz ⇒ les 2 protons couplent ensemble
 $\delta = 5,3 \text{ ppm} : J = 7,3 \text{ Hz}$ et 9 Hz + constante ⇒ (Z)
- * $\delta = 1 \text{ ppm} : -\text{CH}_3$ car intégration.
- * $\delta = 2 \text{ ppm} : \text{inté} = 3$ + singulet donc sûrement un CH_3
- * Un signal entre 2 et 3 ppm d'intégration 2 ⇒ le groupe de protons dont doublet $J = 6,7 \text{ Hz}$ (= couple avec $\delta = 5,2 \text{ ppm}$)

Tr: Première idée pour connaître sa structure. Mais pour mieux déterminer l'arrangement des C, il faut coupler ces résultats aux spectres du carbone.

B) La RMN du carbone.

→ δ caractéristiques d'un type de C.

→ Spectre + table

→ * $\delta = 208 \text{ ppm} : \text{C}=\text{O}$

* de 170 à 125 ppm : $\text{C}=\text{C}$ ⇒ 2 alcènes

* 35 à 10 ppm : $\text{C}_{\text{tétra}}$ (x6)

} on retrouve bien ses 11 carbones.

Tr: Pour connaître exactement le couplage entre proton il faut utiliser de la RMN à 2 dimensions.

C) Le RMN COSY.

→ Spectres

2D car tracé en fonction de 2 axes de δ

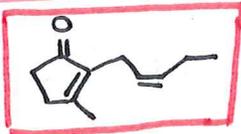
Tache = corrélation entre protons

→ Diagonale \Rightarrow proton qui corréle avec eux même
pas intéressant

→ Hors diagonale : corrélation

On part de CH_3 et on remonte.

Conclusion : → Structures bilan :



ou



Attribution

Ouverture: Pour déterminer entre les 2 structures, il faut d'autres techniques de RMN mettant en avant le couplage entre carbone et protons à plus longue distance : HMBC.

Biblio: - SILVERSTEIN

- Spectral database for organic compounds SDBS

- FOSSET ~~PE+PC*~~ PCSI