

LC6 : Détermination de structures organiques par analyses spectroscopiques

Leçon par léo

Element imposé : Exploitation des constantes de couplage en RMN ^1H

Niveau : L1

Car les méthodes d'analyse étudiées sont utiles dans tout le supérieur.

Prérequis : Beaucoup de notions du secondaire ce qui explique le placement en L1

- Différentes fonctions chimiques usuelles (Secondaire)
- Relation fréquence-énergie-longueur d'onde (Secondaire)
- Mécanique et ressort (L1)
Assez tôt dans le programme de physique dans le supérieur
- Notions de spectroscopie RMN et IR (secondaire)

Difficultés :

- Comprendre l'utilité de chaque méthode
- Savoir place les hydrogènes de formule topologique
- Connaître les valence classiques des tables

Séquence pédagogique

- TD détermination de structure avec des spectres
- TP validation des structures à l'aides des spectres
- Etude documentaire Appareillage en RMN

Objecifs : connaître et reconnaître les spectres et savoir les utiliser. Reconnaître la nécessité d'avoir plusieurs techniques complémentaires

Introduction

En chimie, systèmes étudiés sont des atomes et des molécules très petits (\AA ou nm). Modification de structure : on essaie de connaître. On étudie alors leur interaction avec fdes rayonnements : spectroscopie

Spectroscopie : Etude des systèmes **physico-chimiques** pas les **propriétés spectrales** des **ondes électromagnétiques** qu'ils émettent ou absorbent.

Notion importante de la def : énergie.

Spectre UV-vis $A=f(\lambda)$ et spectromètre de masse $I=f(m/z)$

Différence spectre/spectromètre

Fil conducteur : résolution de la structure d'une molécule de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$

1 Spectroscopie infra-rouge (IR)

1.1 Principe

IR : domaine d'ondes électromagnétiques séparé en deux domaines : proche IR (1500 cm^{-1} - 4000 cm^{-1}) et lointain IR (700 cm^{-1} - 200 cm^{-1}) avec $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ et $E = hc\sigma$

C'est un spectre d'absorption : on trace la transmittance T comme :

$$T = \frac{I_{transmis}}{I_{reçu}}$$

On trace $T = f(\sigma)$

On modélise la liaison entre deux atomes par **la loi de Hooke** :

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

avec c la célérité de la lumière, k la constante de raideur du ressort et μ la masse réduite définie par $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

On a alors des vibrations d'élongations modélisées par le ressort mais également des vibrations de déformation. Chaque mode de vibration a une énergie associée et un nombre d'onde correspondant.

Spectre : de 400 à 1450 cm^{-1} on a la zone d'**empreinte digitale** qui concerne majoritairement les vibrations de déformation.

à connaître par coeur :

4000 - 3200 : OH, NH

3200-2800 : élongation de C-H

2300 - 2100 : triple CC, CN

1800 - 1500 : double CO, CN, CC

1.2 Etude du spectre

Grand nombre de bande avant 1450 cm^{-1} qui ne nous aident pas pour déterminer la structure. On observe des bandes CH, 1700 cm^{-1} : double CO et 1650 cm^{-1} : double CC

On élimine alors les formules qui ne contiennent pas de double CO

Remarques sur la spectro IR :

- Nécessite une variation du moment dipolaire
- Méthode non quantitative : on ne peut pas remonter à la quantité de molécule par cette méthode
- permet uniquement d'attester la présence de liaisons caractéristiques, mais pas de réfuter la présence de composés minoritaires.

2 Spectro RMN

2.1 Principe

RMN = Résonance magnétique nucléaire donc on s'intéresse aux noyaux. Il fait des noyaux de spin nucléaire I non nuls. Dans le cas des protons ^1H , $I=1/2$ et $m_I = \pm\frac{1}{2}$

Moment magnétique de spin : $|\mu| = \gamma I$ avec γ le rapport gyromagnétique

On plonge les noyaux dans un champ d'énergie \vec{B}_0 et ils y subissent un effet Zeemann qui provoque un éclatement énergétique des niveaux de spin qui donne lieu à des différences d'énergie $\Delta E = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$ associée à une fréquence : la fréquence de Larmor $\nu_L = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$

Or si on trace un spectre tel quel, on obtient un seul pic à la fréquence ν_L . On ne retrouve pas d'allure de spectre classique.

2.1.1 Déplacement chimique

On prend alors en compte le déplacement chimique des noyaux en introduisant un écrantage du champ magnétique principal par les noyaux voisins. Egalement appelé blindage / déblindage.

$B'_0 = (1 - \sigma)B_0$ avec σ la constante d'écrantage.

$\nu'_L = (1 - \sigma)\frac{\gamma B_0}{2\pi}$

On a alors un déplacement chimique :

$$\delta = \frac{\nu'_L - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} * 10^6$$

2.1.2 Couplage scalaire

On introduit un couplage entre les noyaux appelé nJ avec n le nombre de liaisons séparant les deux protons.

La multiplicité des massifs sont reliés aux nombres de voisins.

2.2 Résolution de la structure

On retrouve sur le spectre 5 protons aromatiques, 2*1 proton éthylénique, 2 protons qui forment un quadruplet, qui ont donc alors trois voisines et 3 protons triplets donc avec deux voisins.

Si on a ${}^3J \in [6, 14]$ Hz, les protons sont cis, 11, 18 sont trans

On obtient le **cinnamate d'éthyle**.

Questions

- Quelles valeurs de vibrations doivent être connues ? Les valeurs présentées en IR. Seulement en IR ou en RMN aussi ? Le travail sur l'intégration et le couplage déjà suffisant, mais les protons aromatiques vers 7-8 et aldéhydiques vers 10. Objectif apprentissage par coeur pour la RMN ? Pas important de connaître les valeurs précises, mais en RMN, l'intégration et le couplage sont plus important
- sources pour construire la leçon ? NIBS et une autre base de donnée pour les spectre. Pour les livres, Dunod de 1ere année en Chimie et un livre sur la RMN
- On peut voir les molécules ? Que penser de la représentation ? Chaîne carbonée linéaire non conforme, mais montrent un grand nombre de protons et la chaîne carbonée plate est plus visuelle. Représentation de certaines des molécules, choix effectué (5 sur 12) Tous les signaux RMN sont validés. En tant que chimiste, est-ce que le spectre IR et RMN suffit ? J'aurais aimé le spectro de masse pour voir les fragments qui composent la molécule. Le point de fusion. Comment se convaincre que c'est bien l'éthyl cinnamate? Mesure des indices optiques si c'est une huile. En chromatographie phase gaz
- définition de la spectro : quelle est la définition d'un système physico-chimique ? Différence entre un système et un constituant ? Dans le système, on peut considérer plusieurs molécules.
- spectromètre de masse : pas trop perturbant pour les élèves de le voir ? lien entre spectroscopie et énergie et dans le spectromètre de masse, pas d'énergie correspondante ce pas d'interaction lumière-matière.
- quel est l'objectif de parler des domaines de l'IR ? Parler d'infrarouge ne correspond pas à un domaine précis et le spectre se fait dans un domaine spécifique.
- dans le principe de la spectro infrarouge, quels sont les faisceaux incident et transmis ? Volonté de ne pas entrer dans les détails de fonctionnement des appareils réels et de ne pas parler d'ondes évanescentes, plutôt pour un parallèle avec l'UV.
- 6 MNV sur CH4 : comment on connaît le nombre de MNV ? avec la théorie des groupes ?
- Zone de l'empreinte digitale. Pourquoi on l'appelle comme ça ? Energie de déformation et vibration CC CN simple et est caractéristique de la molécule. Travail numérique. On ne peut rien en tirer à part la superposition à une base de données ?
- Loi de Hooke : préciser les unités qui interviennent dans son expression ? $\sigma = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ avec k en N m^{-1} et μ des kg

- Bande intense, faiblement intense correspond à quoi ? Proportion de molécule qui comporte le liaison.
- Lien entre une structure et un spectre IR, comment on fait ? On détermine les groupes spécifique, on regarde dans les tables les valeurs en les adaptant par les effets électroniques inductifs ou mésomères.
- Variation du moment dipolaire doit être non nul. à quel moment ? Lors de la transition électronique. Nécessaire en L1 ?
- Spectroscopie RMN. Ont-ils déjà vu le spin nucléaire? Comment expliquer un moment magnétique de spin simplement à un élève ?
- quel est la condition sur un spin nucléaire pour qu'il soit observable en RMN ? Non nul
- Moment magnétique et le rapport gyromagnétique comment expliqueur à un élève ? Rapport gyromagnétique différent pour tous les noyaux et ^1H 2e plus grande (1ere du ^3H)
- Comment on fait la référence du spectre RMN ? Comparer avec le solvant qu'on utilise ? CDCl_3
- Odeur force de l'aimant du spectro RMN ? 1-10 T
- comment crée-t-on le champ magnétique aussi grand ? On utilise une bobine refroidie par He liq.
- Qu'est-ce qu'on mesure pendant un spectre RMN ?
- qu'est-ce qu'une structure? Formule développée dans l'espace, on peut donc les représenter par Lewis : différents atomes, leur arrangement dans l'espace. Observation de structures dans l'espace? Effet NOE : NOESY

Retour

- Titre de la leçon: structure donc on met les principes de spectroscopies en prérequis. Parler de spectroscopie en introduction un peu hors sujet on montre plutôt l'influence de la conjugaison : comment la structure modifie les spectres
- Elt imposé : montrer sur un cycle les couplages 4J, sur un cycle aromatique.
- parler du nombre d'insaturations pour se limiter aux structures, intégrer les test caractéristiques : alcènes, aldéhydes. Pour justifier le nombre de molécules choisies et ensuite dire qu'elles sont insuffisantes : on nécessite la spectroscopie.
- Faire parler la loi de Hooke : donner les unités, prendre la table et montrer à μ constant l'évolution de liaison triples, doubles, simples CC puis double CC, double CO.
- Pour la RMN on dit qu'on a déjà utilisé : exploiter les notions que les élèves connaissent : donner une nouvelle méthode pour les exploiter.
- Sur les spectres, donner les sources. et mettre les intégration
- diapo d'intro, diapo de conclusion.
- Transition IR-RMN : transition fonctions - squelette carboné
- ouverture en conclusion : chiralité déterminée par polarimétrie : parler du cours d'après.
- Constituant physico-chimique : atomes et leur structure et l'état de la matière : $\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}}$
- Empreinte digitale : diastéréoisomérisation Z/E se trouve là-bas
-