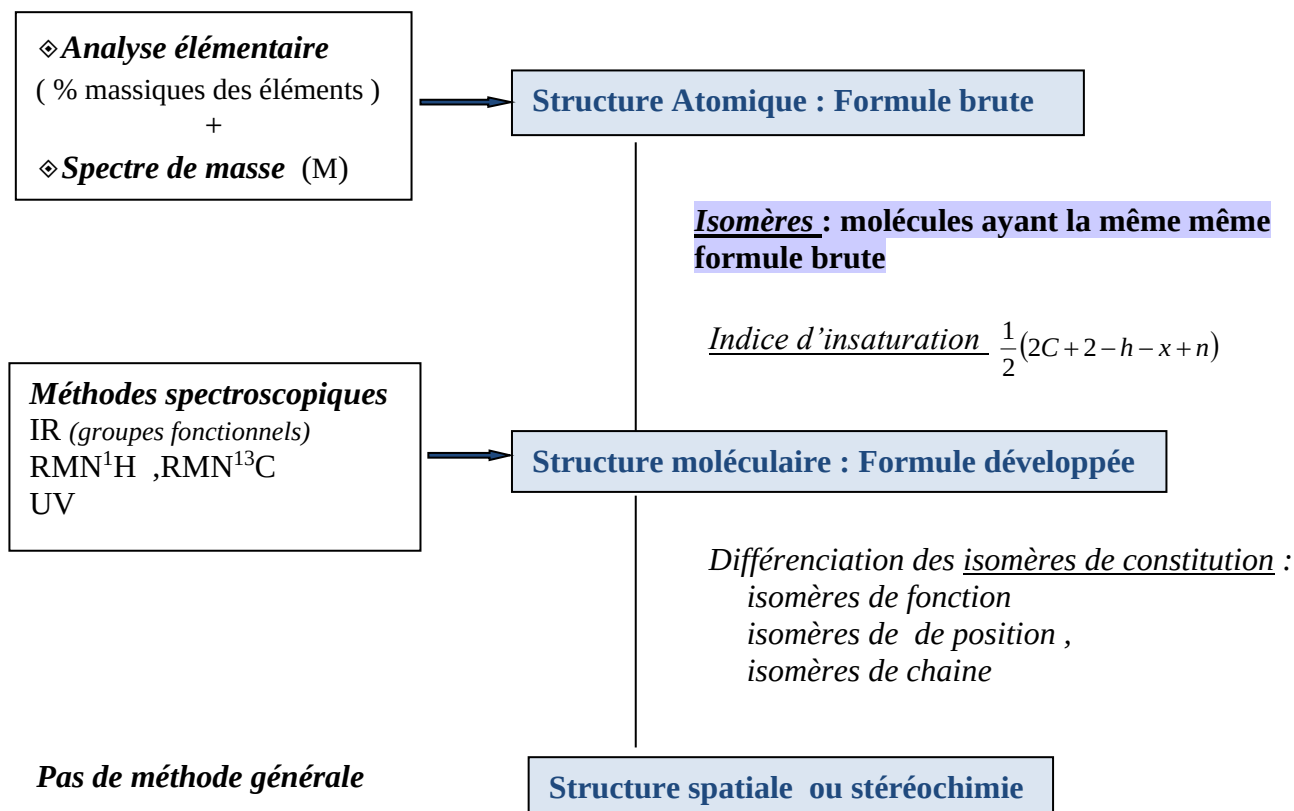


Structure des molécules organiques

Rappels de cours

Structure des molécules organiques : les différentes étapes de détermination

« **Structure** » : Agencement , disposition , organisation des différents éléments d'un tout



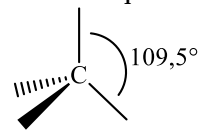
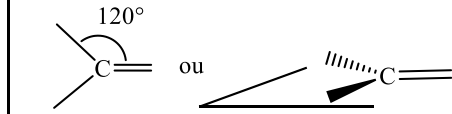
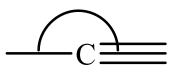
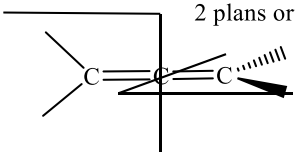
♦ **Séréoisomères** : isomères ne se différenciant que par leur stéréochimie

♦ 2 classifications pour les stéréoisomères :

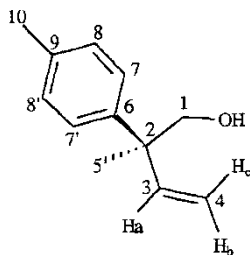
- ① Stéréoisomères de configuration et stéréoisomères de conformation
- ② Diastéréoisomères et énantiomères

♦ **Molécule chirale** : caractérisée par son pouvoir rotatoire spécifique

Différentes géométries autour d'un atome de carbone en fonction de la nature des liaisons dans les lesquelles il est engagé

4 liaisons simples	1 double liaison 2 liaisons simples <i>Alcènes</i>	1 triple liaison 1 simple liaison <i>Alcynes</i>	2 doubles liaisons <i>Allène</i>
Géométrie tétraédrique 	Géométrie plane 	180° 	 2 plans orthogonaux

(S)-(+)-2-Méthyl-2-(4-méthylphényl)but-3-ène-1-ol 67



Dans un ballon monocol de 50 ml, muni d'un bouchon à jupe rabattable, d'une agitation magnétique et sous légère pression d'argon, on prépare une solution de 3,06 g (15 mmoles) d'ester (S)-(-)-65 dans 15 ml de dichlorométhane anhydre. On ajoute, goutte à goutte à -78°C sous agitation, 33 ml (33 mmoles, 2,1 éq.) d'une solution 1M d'hydruide de diisobutylaluminium dans le toluène. Le mélange réactionnel est maintenu une demi-heure à -78°C avant addition de 4 ml de méthanol. Après que la température soit remontée lentement à 20°C, on verse la solution dans 210 ml d'un mélange 6 : 1 d'acétate d'éthyle et de tartrate de potassium et sodium. Les phases sont séparées, la phase organique est séchée sur sulfate de magnésium puis filtrée. Après élimination du solvant à l'évaporateur rotatif, le résidu est purifié par chromatographie sur colonne de silice (90 g, éluant : éther / hexane = 1 / 4) pour donner 2,59 g d'alcool (S)-(+)-67 pur (huile incolore ; Rdt = 98%).

CPG : 0.V.17 150° / 1,6 bar : Rt = 6,86 min.

[α]_D²⁰ = +13,8° (c 1, CHCl₃).

IR (film)) (cm⁻¹) : 3400 (ν_{OH}) (FF) ; 1640 ((ν_{CC}) (f) ; 1520 (m) ; 1060 (ν_{C-O}) (F),; 920 (m) ; 815(m).

RMN ¹H (200 MHz, CDCl₃) δ(ppm) : 7,27 (d, J = 8,1 Hz, 2H) ; 7,17 (d, J = 8,1 Hz, 2H) ; 6,09 (dd, J_{HaHb} = 11,0 Hz, J_{HaHc} = 17,7 Hz, Ha) ; 5,27 (dd, J_{HaHb} = 11,0 Hz, J_{HbHc} = 1,8 Hz, Hb) ; 5,17 (dd, J_{HaHc} = 17,7 Hz, J_{HbHc} = 1,8 Hz, Hc) ; 3,78 (s, 2H) ; 2,36 (s, 3H) ; 1,45 (s, 3H) ; 1,30 (se, OH).

RMN ¹³C (50,29 MHz, CDCl₃) δ(ppm): 143,7 (d, C3) ; [6 C arom. : 141,3 (s, C6) ; 136,0 (s, C9) ; 129,1 (2d, C7C7') ; 126,7 (2d, C8C8')] ; 114,3 (t, C4) ; 69,9 (t, C1) ; 46,5 (s, C2) ; 22,5 (q, C5) ; 20,8 (q, C10).

Masse (I.E.) : rn/z : 177 (M⁺ + 1 ; 2) ; **176 (M⁺ ; 15)** ; 146 (16) ; 145 (100) ; 130 (18) ; 129 (11) ; 128 (10) ; 105 (18) ; 91 (10).

Analyse élémentaire calculée pour C₁₂H₁₆O : C : 81,77 ; H : 9,15.

trouvée : C : 81,85 ; H : 9,20.

Structure des molécules organiques : Stéréoisomères

◆ Nécessité d'un mode de représentation

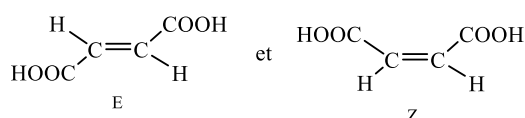
Au programme : **représentation de Cram**, représentation de Newmann et représentation topologique .

◆ Stéréoisomères de configuration et stéréoisomères de conformation

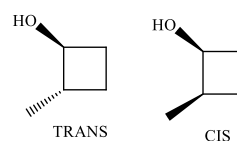
① Critère de classification : écart d'énergie entre les deux stéréoisomères

Ecart faible (**dizaine de kJoules**) : Conformations écart élevé (centaine de kJoule) : configurations

*On peut passer d'un stéréoisomère de conformation à l'autre par simple **rotation** autour des liaisons .
Le passage d'un stéréoisomère de configuration à l'autre nécessite la **rupture** de liaisons .*



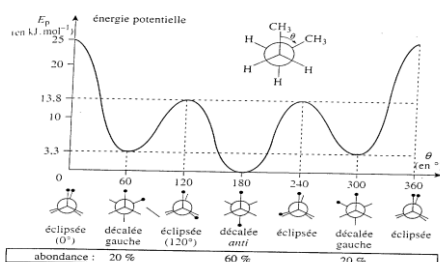
stéréoisomères de configuration
rotation bloquée autour de la double liaison



stéréoisomères de configuration **CIS et TRANS**
pour les molécules cycliques
Position relative de 2 substituants par rapport au plan moyen

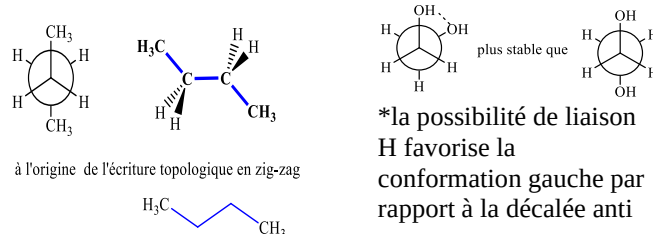
② Stéréoisomères de conformation des molécules acycliques

Exemple du butane



libre rotation autour de la liaison C-C
Coexistence d'une infinité de conformations qui ne peuvent pas être séparées

Conformation la plus stable (énergie la plus faible) : conformation décalée anti*
Minimisation des interactions entre liaisons



◆ Diastéréoisomères et énantiomères

① Définitions et vocabulaire

■ Deux énantiomères sont deux stéréoisomères images l'un de l'autre dans un miroir plan **mais non superposables** .

Deux énantiomères ont les mêmes propriétés physico chimiques (T_b , T_f , R_f , n_D) : les méthodes usuelles du laboratoire ne permettent ni d'identifier ni de séparer deux énantiomères.

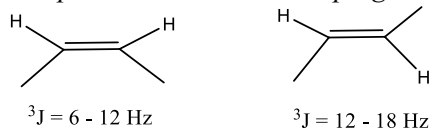
Deux énantiomères peuvent présenter des propriétés biologiques différentes (cf page 5)

Un mélange **équimolaire** de deux énantiomères est appelé **mélange racémique** .

■ Deux diastéréoisomères sont deux stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères .

Deux diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés physico chimiques (T_b , T_f , R_f , n_D) : les méthodes usuelles du laboratoire permettent de les identifier ou de les séparer .

Les stéréoisomères Z et E d'un alcène dissymétrique sont des diastéréoisomères ; ils peuvent être différenciés par exemple par leur température d'ébullition ou par la constante de couplage des protons éthyléniques en RMN¹H



② Origine très fréquente : un ou plusieurs atomes de carbone asymétrique(atome de carbone stéréogène) , noté C*

Un atome de carbone asymétrique est lié à 4 substituants différents .

Il est caractérisé par son **descripteur stéréochimique** R ou S : il est **impératif** de donner le classement des substituants selon les règles de Cahn Ingold , Prelog (règles CIP)

Rappel : le classement est basé sur le **numéro atomique** des atomes

Pour un même élément chimique ,un isotope de masse supérieure est prioritaire sur un isotope de masse inférieure : D prioritaire devant H

Un groupe de configuration Z est prioritaire sur un groupe de configuration E

Un groupe de configuration R est prioritaire sur un groupe de configuration S

Un doublet libre est considéré comme le substituant de plus faible priorité

Nombre de stéréoisomères en fonction du nombre n d'atomes de carbone stéréogènes : 2ⁿ au **maximum**....

2 C* avec des substituants tous différents 4 stéréoisomères , chaque stéréoisomère a 1 énantiomère et 2 diastéréoisomères	Acide tartrique , 2 C* avec des substituants identiques 2 à 2 3stéréoisomères dont un composé MESO

Remarque : Nomenclature **SYN / ANTI**

Utilisée lorsqu'une chaîne carbonée comporte plusieurs centres stéréogènes : si deux substituants sont placés du même côté du plan dans lequel s'inscrit la chaîne principale : syn

Si les substituants sont placés de part et d'autre : Anti voir illustration sur l'exemple de l'acide tartrique

♦ Mélange de deux énantiomères

Caractérisation : excès énantiomérique (e.e.)

Pour un mélange de deux énantiomères E_d et E_l , l'ee est défini par la relation

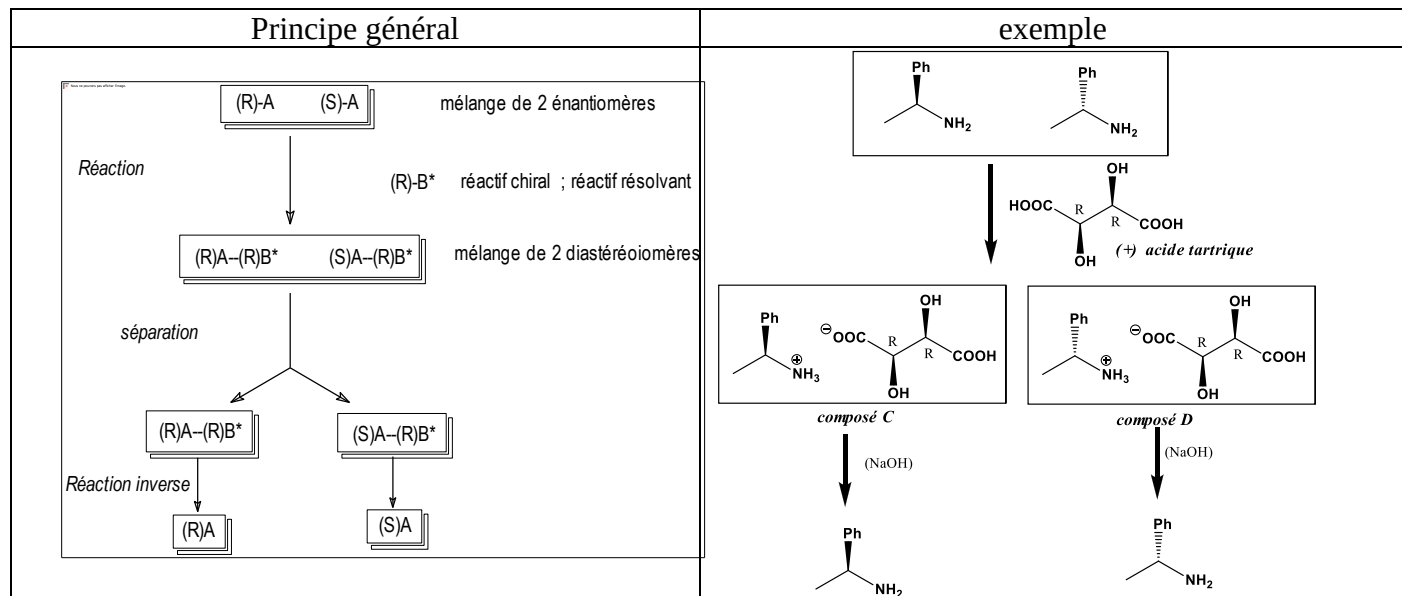
$$ee = \frac{|n_d - n_l|}{n_d + n_l}$$

n_d est la quantité de matière d'énantiomère dextrogyre E_d et n_l la quantité de matière d'énantiomère lévogyre E_l dans l'échantillon

Méthode de séparation

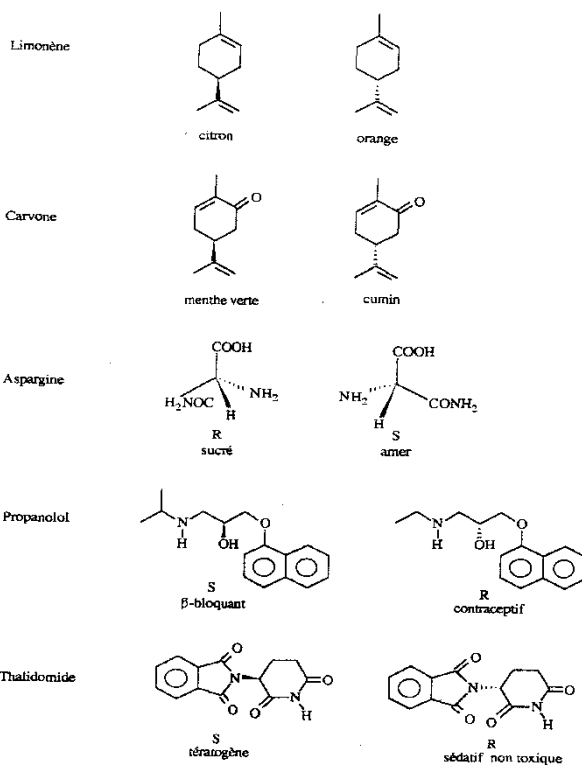
Pasteur est le premier (en 1848) à réaliser la séparation des énantiomères du **tartrate double de sodium et de potassium** : $\text{Na-OOC-C}^*\text{H(OH)-C}^*\text{H(OH)-COONH}_4$

Méthode de résolution d'un mélange racémique :



X

Chiralité et activité biologique



♦ Chiralité

Def : Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image par un miroir plan

Une molécule chirale a forcément 1 énantiomère ; une molécule achirale n'a pas d'énantiomère

Condition pour qu'un objet soit chiral

Il faut qu'il soit **dissymétrique** mais pas nécessairement asymétrique. Un objet est asymétrique lorsqu'il ne présente aucun élément de symétrie.

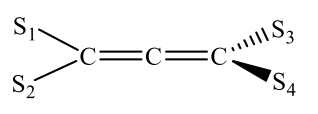
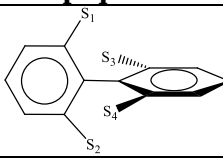
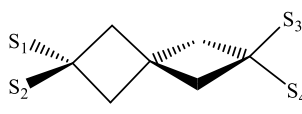
Un objet dissymétrique peut présenter des axes de symétrie mais en aucun cas des plans de symétrie .

⇒ si une molécule présente un centre de symétrie ou un plan de symétrie , elle ne peut pas être chirale , elle est **achirale** .

Les différentes origines de la chiralité pour une espèce organique

Cas le plus fréquent : le carbone asymétriquemais ce n'est pas la seule origine

Les cas de chiralité sans carbone asymétrique

Chiralité allénique	Chiralité atropique	Chiralité spiranique
		
allène chiral si $S_1 \neq S_2$ et $S_3 \neq S_4$	Composé atropique chiral si $S_1 \neq S_2$ et $S_3 \neq S_4$	Composé spiranique chiral si $S_1 \neq S_2$ et $S_3 \neq S_4$

♦ Activité optique

Def : Une molécule est optiquement active (douée de pouvoir rotatoire) si elle est capable de faire dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée .

Si l'angle de déviation est positif (vers la droite) , la molécule est qualifiée de **dextrogyre**

Si l'angle de déviation est négatif (vers la gauche) , la molécule est qualifiée de **lévogyre**

L'activité optique est une propriété physique

Si une molécule chirale est dextrogyre , son énantiomère est lévogyre

♦ Mesure de l'activité optique

A l'aide du polarimètre de Laurent :

	Propriétés de l'angle de déviation α Loi de Biot ; pour une espèce $\alpha = [\alpha]_{25}^D l C$ 25 : température (°C) , D : lampe au sodium $[\alpha]_{25}^D$ pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce , valeurs opposées pour deux énantiomères α est une grandeur additive Pour un mélange racémique , $\alpha = 0$
---	--

L'espèce analysée est en solution

♦ Propriété fondamentale

Il y a totale équivalence entre chiralité et activité optique

♦ Notations

Molécule dextrogyre : d ou (+) placé devant le nom	(±) placé devant le nom : mélange racémique
Molécule lévogyre : l ou (-) placé devant le nom	

I- Principes généraux des méthodes spectroscopiques

Interaction matière –rayonnement qui s’accompagne de modifications énergétiques ; cette interaction n’a d’intérêt que si l’énergie est **quantifiée** (existence de niveaux d’énergie)

Grandeurs caractéristiques du rayonnement :

Longueur d’onde, λ (m) fréquence, ν (Hz) nombre d’onde $\sigma = 1/\lambda$ (m⁻¹) $\lambda = c/\nu$

Relation fondamentale **$\Delta E = h\nu = hc\lambda$** h : constante de Planck $6,62 \cdot 10^{-34}$ Js

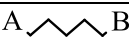
ΔE : écart d’énergie entre les niveau d’énergie initial et final d’énergie

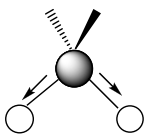
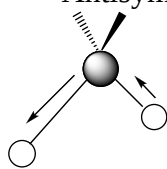
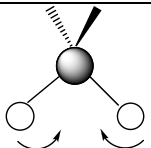
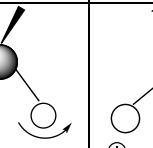
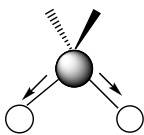
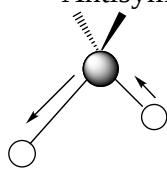
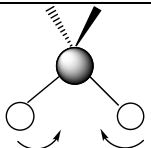
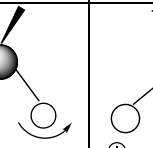
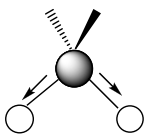
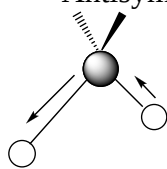
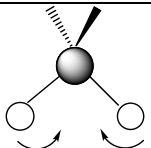
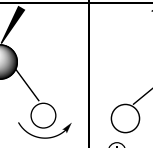
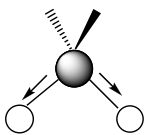
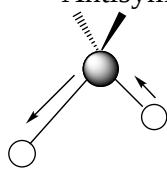
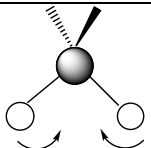
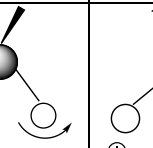
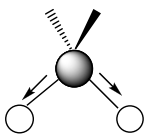
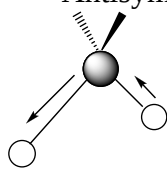
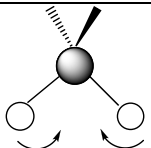
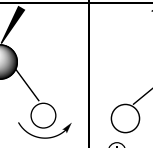
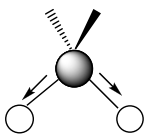
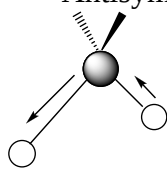
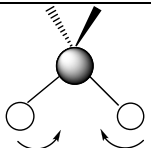
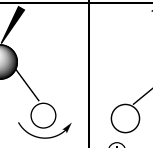
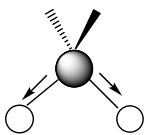
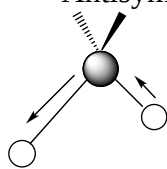
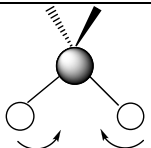
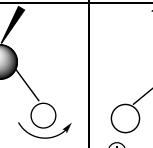
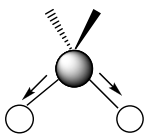
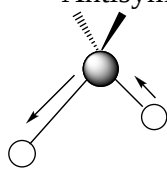
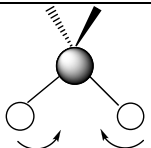
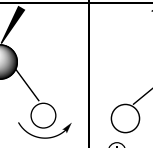
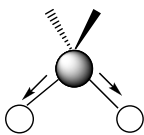
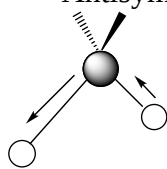
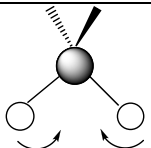
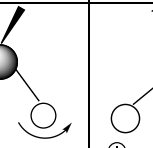
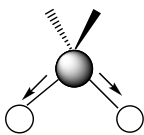
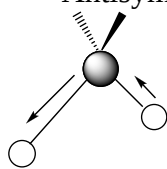
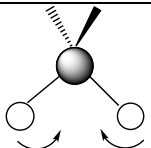
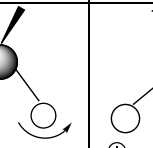
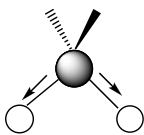
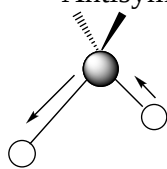
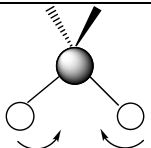
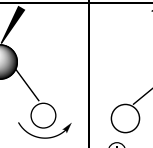
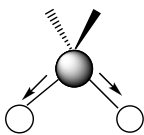
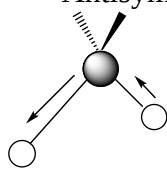
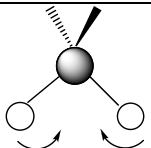
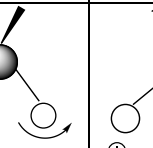
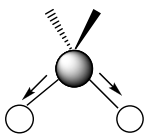
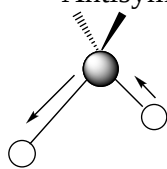
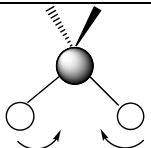
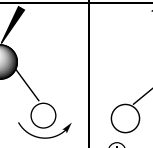
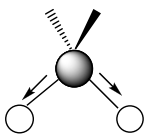
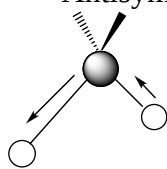
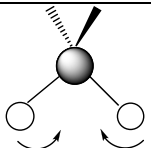
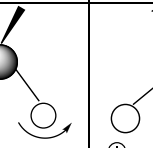
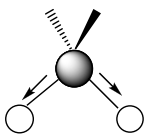
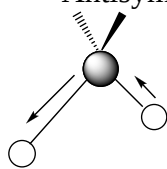
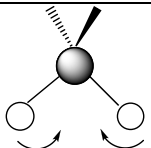
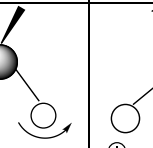
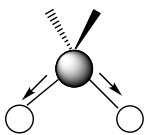
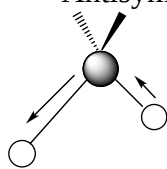
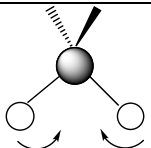
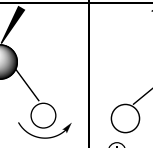
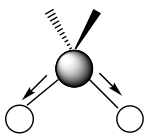
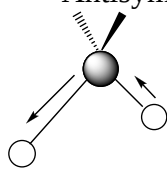
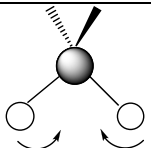
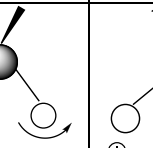
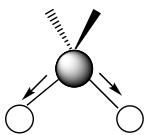
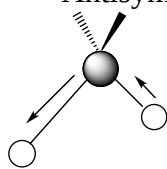
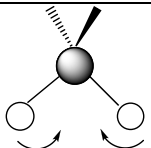
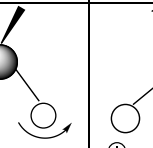
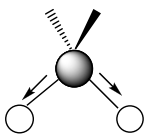
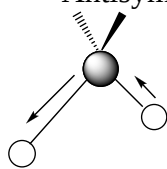
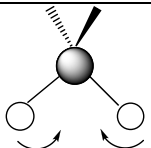
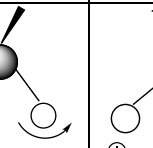
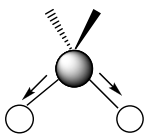
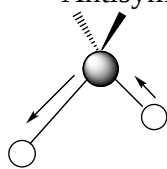
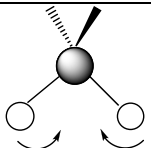
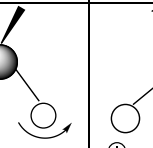
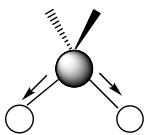
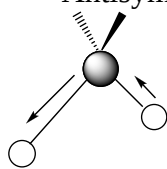
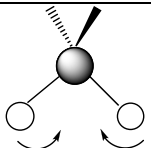
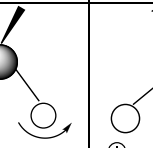
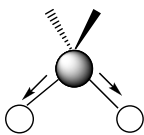
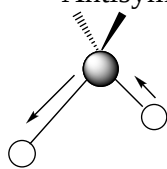
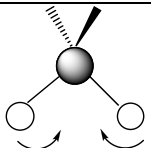
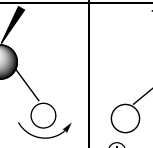
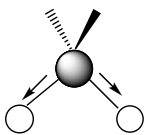
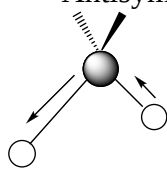
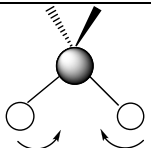
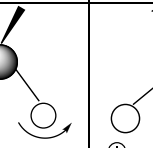
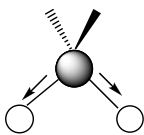
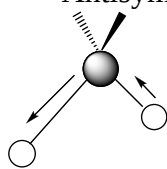
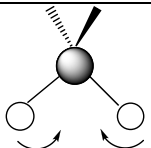
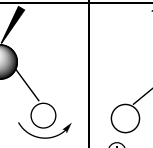
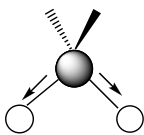
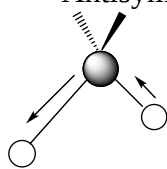
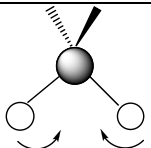
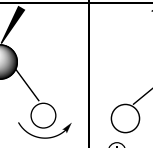
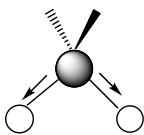
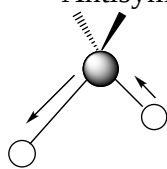
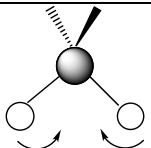
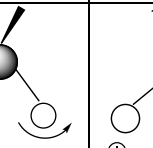
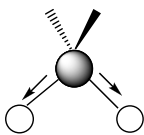
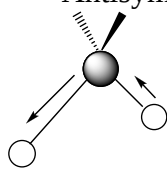
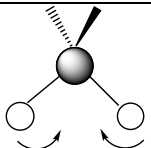
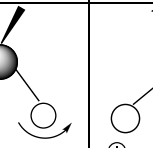
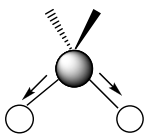
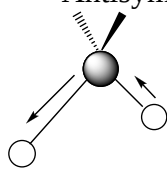
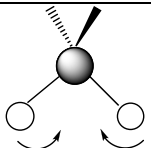
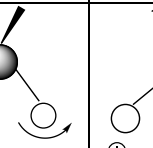
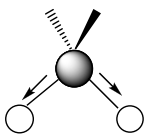
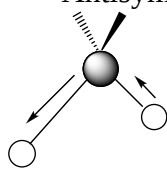
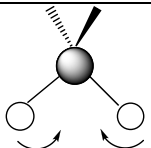
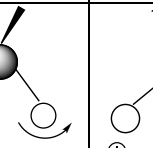
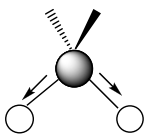
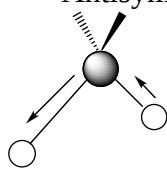
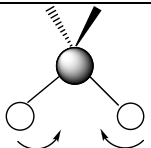
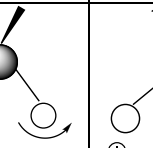
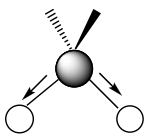
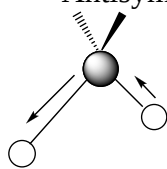
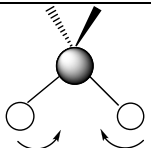
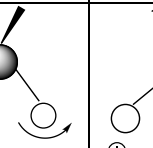
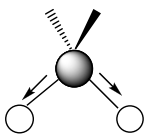
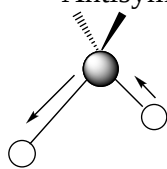
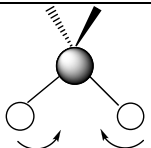
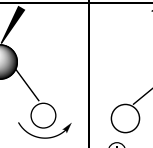
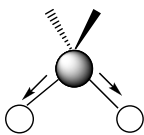
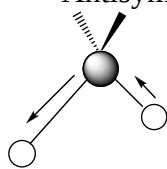
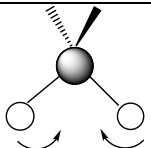
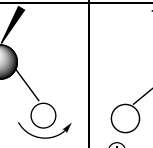
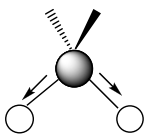
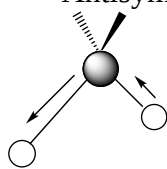
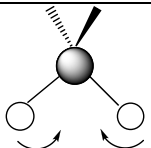
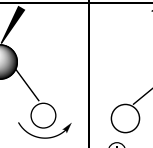
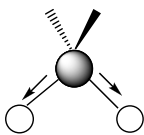
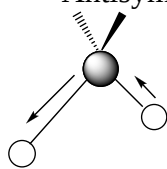
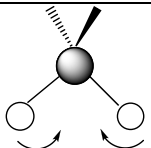
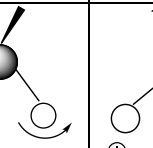
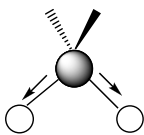
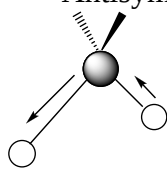
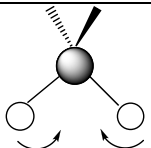
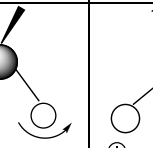
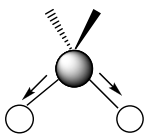
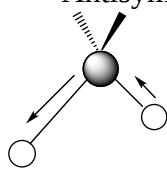
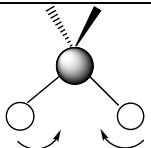
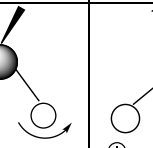
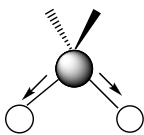
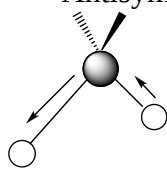
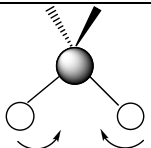
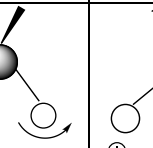
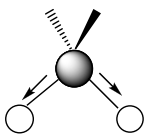
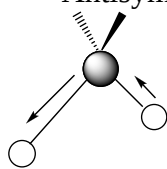
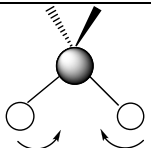
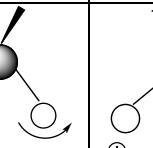
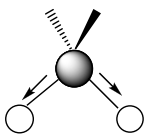
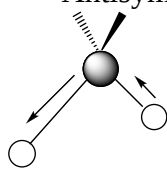
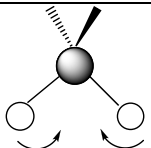
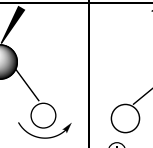
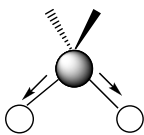
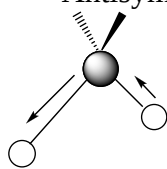
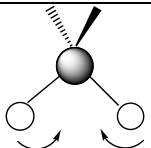
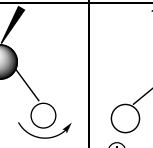
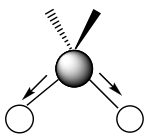
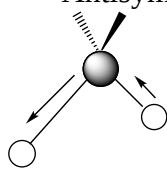
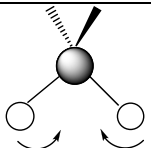
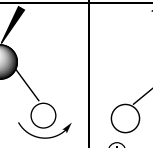
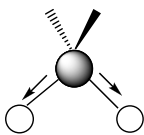
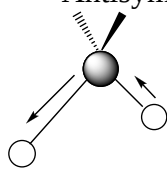
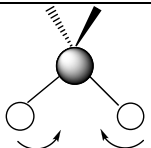
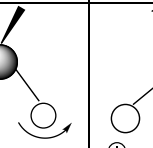
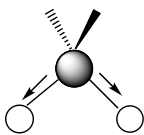
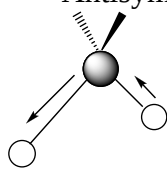
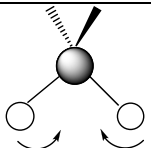
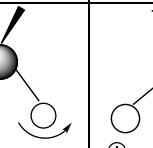
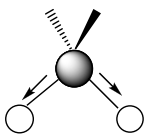
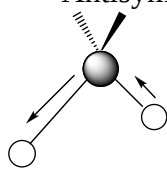
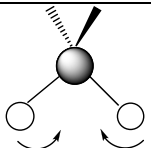
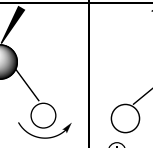
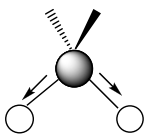
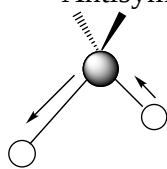
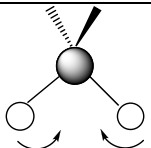
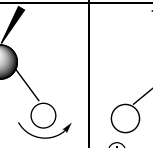
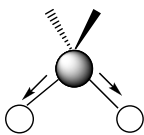
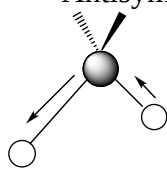
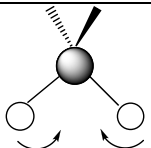
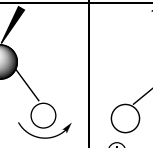
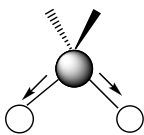
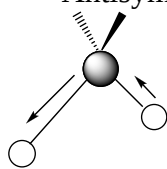
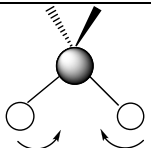
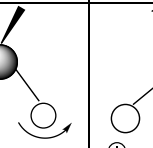
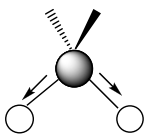
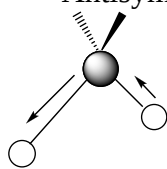
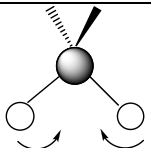
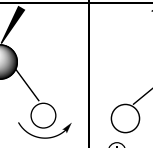
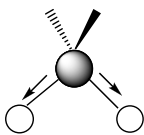
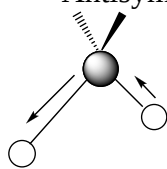
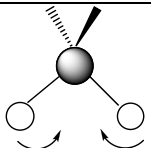
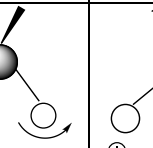
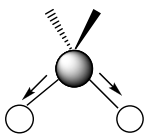
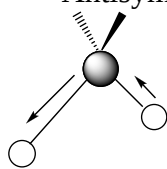
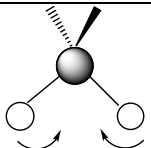
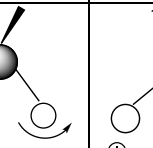
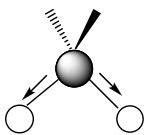
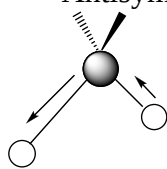
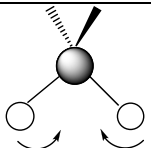
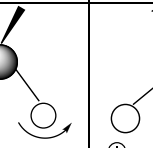
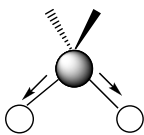
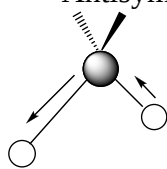
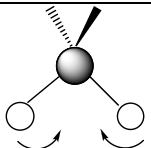
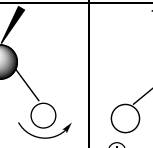
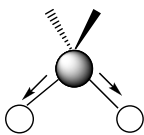
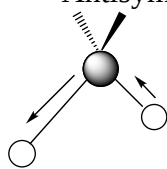
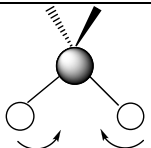
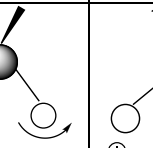
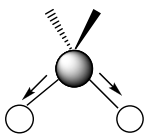
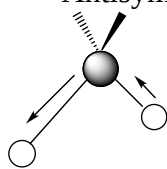
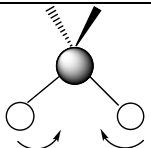
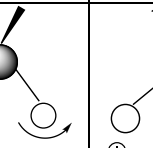
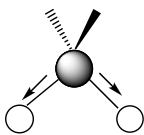
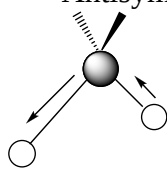
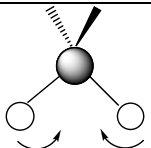
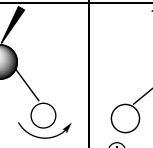
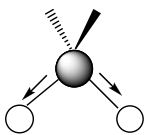
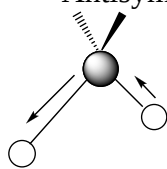
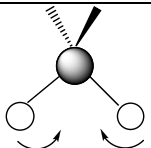
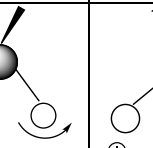
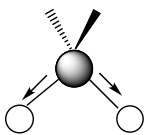
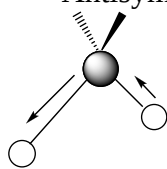
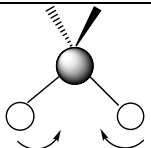
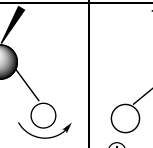
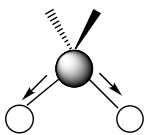
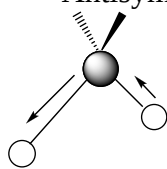
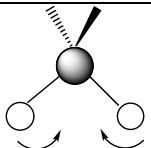
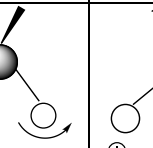
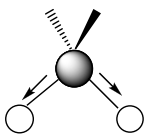
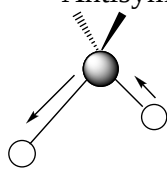
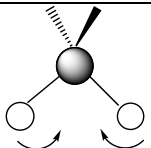
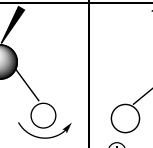
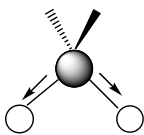
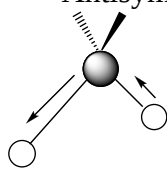
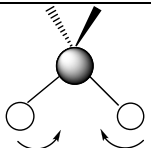
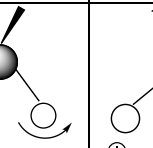
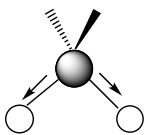
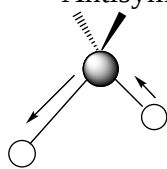
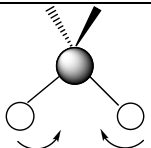
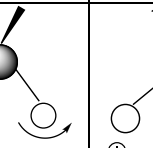
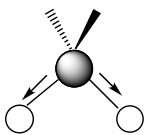
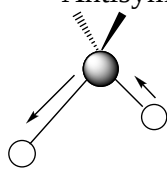
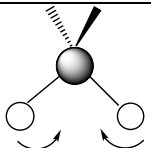
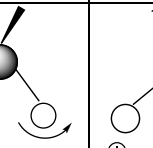
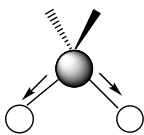
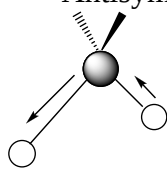
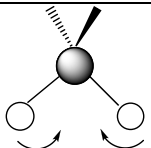
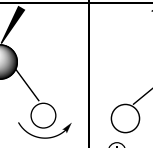
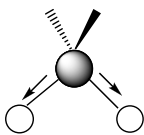
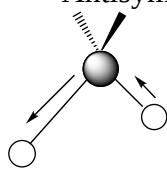
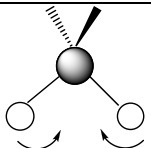
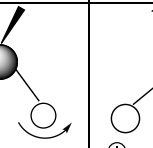
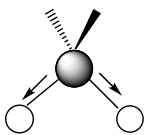
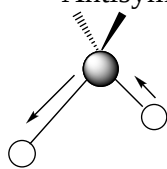
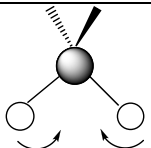
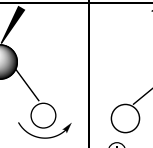
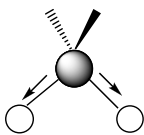
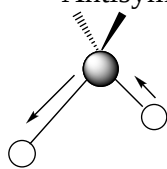
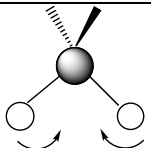
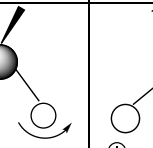
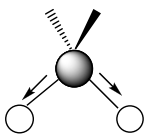
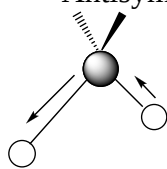
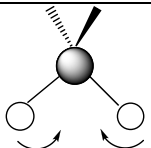
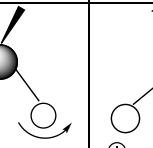
deux processus : absorption ($\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} > 0$) et émission ($\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{initial}} < 0$)

Spectroscopie UV-Visible	Spectroscopie IR	Spéctrométrie RMN
$100 < \lambda < 700 \text{ nm}$ $1,4 \cdot 10^6 < \sigma < 1,0 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$ $4,3 \cdot 10^8 \text{ Hz} < \nu < 3,0 \cdot 10^9 \text{ MHz}$ $1,8 < E < 12,0 \text{ eV}$	$2,5 \cdot 10^{-6} < \lambda < 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ $400 < \sigma < 4000 \text{ cm}^{-1}$ ν : 300 – 650 MHz $0,049 < E < 0,49 \text{ eV}$	$0,5 < \lambda < 1,0 \text{ m}$ $1,0 < \sigma < 2,0 \text{ m}^{-1}$ ν : 300 – 650 MHz $1,2 \cdot 10^{-6} < E < 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ eV}$
Transition entre deux niveaux d’énergie électronique	Transition entre deux niveaux d’énergie vibrationnelle	Transition entre deux états de spin nucléaire

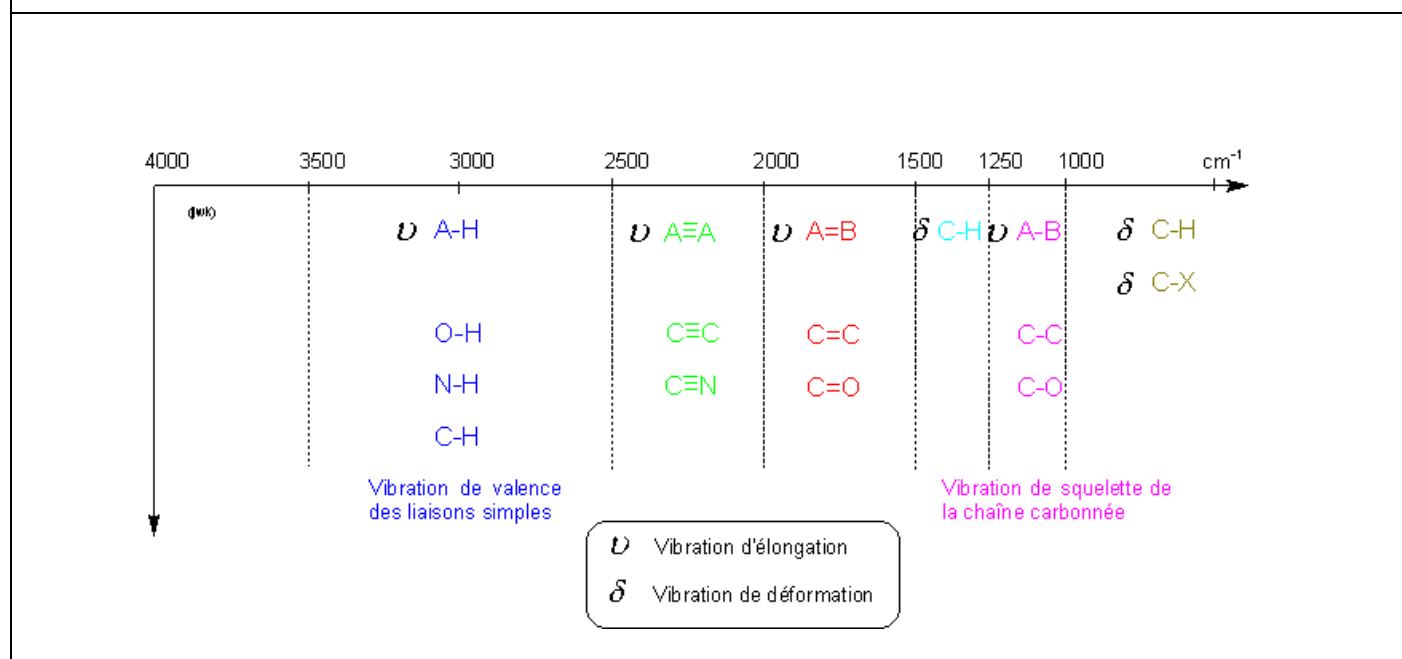
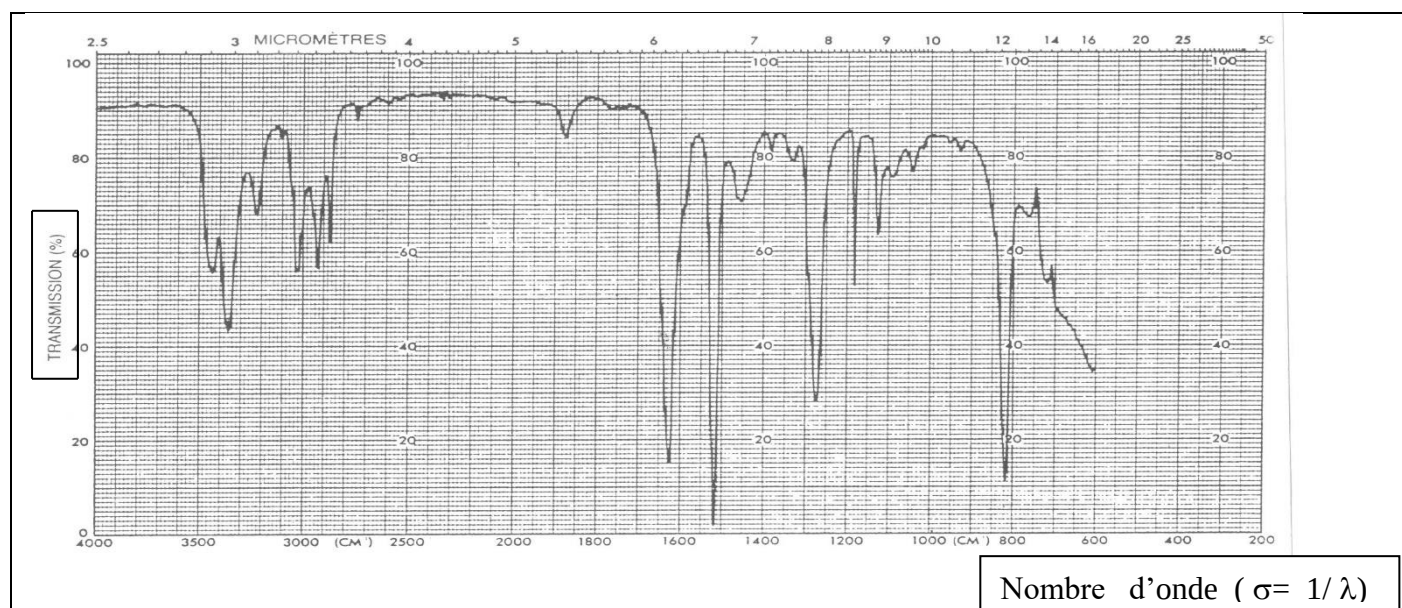
II- Spectroscopie IR

Spectroscopie d’absorption utilisant des rayonnements IR $\Rightarrow$ transitions entre niveaux d’énergie vibrationnelle

Molécule diatomique	
A — B modélisée par A  B ressort de raideur k k d’autant plus élevée que la liaison A-B est forte μ : masse réduite $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$ Vibration : mouvement de va et vient des noyaux par rapport à leur position d’équilibre ; modification de la longueur de liaison	Modèle de l’oscillateur harmonique : loi de Hookes $\nu_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ Niveaux d’énergie vibrationnelle $E_{\text{vib}} = h\nu_{\text{vib}} \left(n_v + \frac{1}{2} \right)$ transition entre deux niveaux consécutifs par absorption d’un rayonnement tel que $\nu_{\text{ray}} = \nu_{\text{vib}}$

Molécule polyatomique			
Modes de vibration d’élongation ou de valence		Modes de vibration de déformation	
Modification des longueurs de liaison		Modification des angles de liaison	
Symétrique	Antisymétrique	Dans le plan	Hors du plan
Cisaillement (scissoring)	Rotation plane (rocking)	Torsion hochement)	(twisting) (wagging)
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			
			

Spectre IR



■ Interprétation d'une bande de vibration : en général préciser la **liaison** à laquelle elle est associée en utilisant les **tables** fournies .

La spectroscopie IR est utilisée pour identifier les principaux groupes fonctionnels , rattachés à des liaisons dont les fréquences de vibration sont spécifiques

III- Résonance magnétique nucléaire (RMN)

1. Principes élémentaires

■ Méthode spectroscopique liée aux propriétés magnétiques du **noyau** d'un atome .

■ Origine

Noyau : caractérisé par un spin nucléaire I .

Au spin nucléaire on associe un nombre quantique de spin I (valeurs multiple de $\frac{1}{2}$, y compris 0) et un nombre quantique magnétique de spin nucléaire m_I ($2I + 1$ valeurs comprises entre $-I$ et I , à comparer à m_s)

Comportement du noyau : analogue à celui d'un dipôle magnétique caractérisé par son moment

magnétique $\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$; γ = rapport gyromagnétique , **spécifique du noyau** et $\mu_z = \gamma \hbar m_I$ $\hbar = h / 2\pi$

Conséquence : placé dans un champ magnétique extérieur B_{ext} , un noyau acquiert une énergie magnétique

$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{ext}$, si B_{ext} est orienté selon Oz $E = -\mu_z B_{ext} = -\gamma \hbar m_I B_{ext}$: énergie magnétique quantifiée

existence de niveaux d'énergie , appelés états de spin

Condition pour qu'un noyau puisse être utilisé en RMN : avoir plusieurs états de spin : $I \neq 0$, condition vérifiée si A et Z ne sont pas simultanément pairs

Exemples de noyaux utilisés en RMN : 1_1H ${}^{13}_6C$ (~~${}^{12}_6C$~~) ${}^{19}_9F$ ${}^{31}_{15}P$

■ Cas du proton : $I_H = \frac{1}{2}$ d'où 2 états de spin :

Etat de spin α	Etat de spin β
$m_I = +\frac{1}{2}$ $E_\alpha = -\frac{1}{2} \gamma_H \hbar B_{ext}$ $B_{ext} \uparrow$ $\mu \uparrow$	$m_I = -\frac{1}{2}$ $E_\beta = +\frac{1}{2} \gamma_H \hbar B_{ext} > E_\alpha$ $B_{ext} \uparrow$ $\mu \downarrow$
2 états de spin équitablement peuplés à température ambiante	

RMN¹H : transition entre les deux états de spin associée à un rayonnement caractérisé par une fréquence

ν telle que $\Delta E = h \nu$ soit $\nu_{ray} = \frac{\gamma_H}{2\pi} B_{ext}$

$\nu_{ray} = 42,57 B_{ext}$
MHz T

Fréquences situées dans le domaine des radiofréquences : 250 MHz - 600 MHz

Schéma de principe d'un appareil de RMN (http://actions.maisondelachimie.com / outils_pedagogiques)

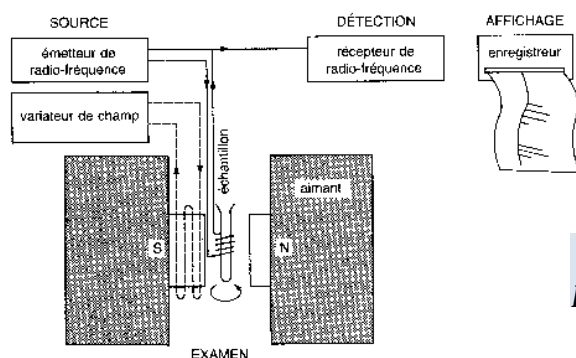


Figure 23.4 Schéma de principe d'un spectromètre de RMN

Un spectromètre de RMN est caractérisé par la fréquence $\nu_{ray} = \nu_H = \nu_{appareil}$

2- Phénomène de blindage

▪ **Origine** : environnement électronique d'un H $\Rightarrow$ modification du champs magnétique effectivement ressenti $B_{\text{eff } i} = B_{\text{ext}} (1 - \sigma_i)$

σ_i d'autant plus grande que la densité électronique autour de H est importante

$\sigma_i > \sigma_j$: H_i plus blindé que H_j

Les protons caractérisés par la même constante de blindage sont appelés **protons isochrones**

En première approximation, les protons isochrones s'identifient aux protons chimiquement équivalents

La résonance est observée pour $\nu_i = \frac{\gamma_H}{2\pi} B_{\text{ext}} (1 - \sigma_i)$: autant de signaux que de groupes de protons isochrones (magnétiquement équivalents).

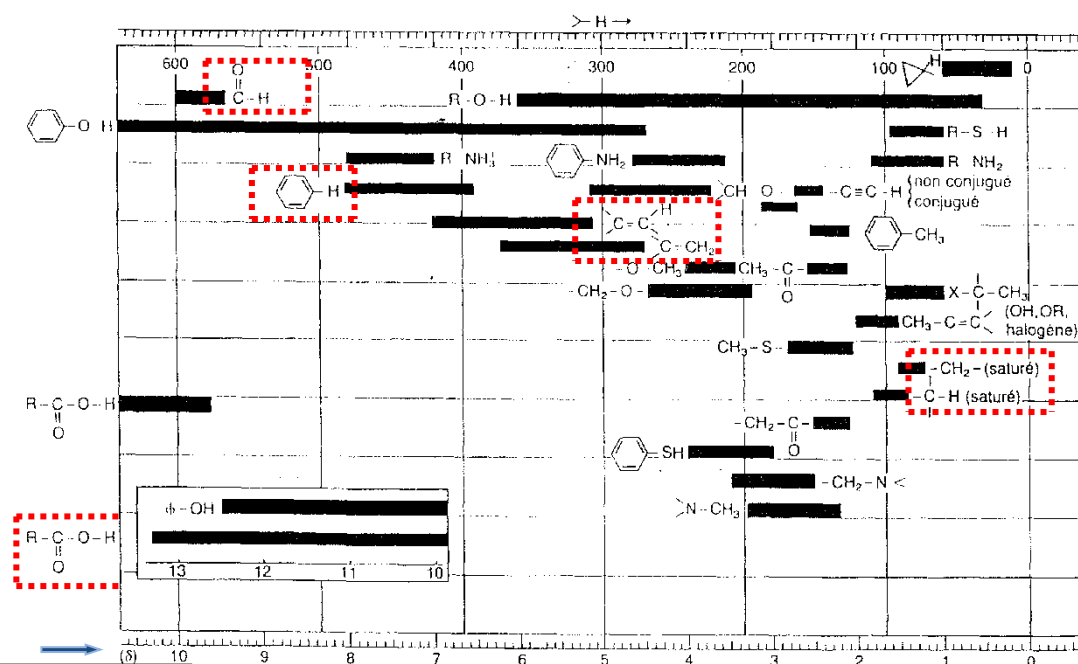
▪ **Conséquence** : le déplacement chimique, ν_H : fréquence du proton isolé = $\nu_{\text{ray}} = \nu_{\text{appareil}}$

relation de définition $\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{\text{ref}}}{\nu_H} 10^6 \text{ ppm}$ δ_i indépendant de l'appareil utilisé

relation entre δ_i et σ_i : $\delta_i = (\sigma_{\text{ref}} - \sigma_i) 10^6$: la valeur du déplacement chimique est d'autant plus élevée que le proton est déblindé

Produit de référence : **TMS** $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$: 1 seul groupe de protons magnétiquement équivalents qui sont plus blindés que la plupart des protons usuels : $\delta (\text{TMS}) = 0 \text{ ppm}$

Tables de déplacements chimiques



δ croissant de droite à gauche, en abscisse du spectre RMN

(adapté de E.D. BECKER High Resolution NMR, Academic Press, New York, 1969.)

Figure 23.7 Les déplacements chimiques des principaux groupements

Quelques observations utiles

Un groupe à effet électroattracteur a un effet déblindant $\delta (\text{CH}_2\text{-O}) > \delta (\text{CH}_2\text{-C(O)-})$

Attention : pour les alcools, large gamme de déplacement chimiques. Pour identifier le signal associé au proton d'un groupe hydroxyle, on réalise un spectre en présence d'eau lourde D_2O : ce signal disparaît complètement ou partiellement suite à l'échange isotopique $\text{ROH} + \text{D}_2\text{O} \rightarrow \text{ROD} + \text{HOD}$

L'échantillon analysé est une solution du composé dans un solvant deutéré (CDCl_3 , C_6D_6) pour lequel la position du signal par rapport au TMS est bien connue.

3- Phénomène de couplage

■ Origine : influence mutuelle des protons

H_a couplé à un H_b	► Deux protons isochrones ne peuvent pas être couplés ► Phénomène réciproque $J_{ab} = J_{ba}$ ► Signal caractérisé par Le déplacement chimique δ_a (en l'absence de couplage) La constante de couplage J exprimée en Hertz ► Pour un appareil caractérisé par la fréquence ν_H MHz, 1 ppm équivaut à ν_H Hz
H_a couplé à 2 H_b Signal de H_a :	Règle des (n+1) raies : Si un proton est couplé à n protons avec la même constante de couplage J, son signal est un multiplet à (n+1) raies . l'intensité des raies s'identifie aux coef du triangle de Pascal Singulet (s):1 Doublet (d) : 1 1 Triplet (t) : 1 2 1 Quadruplet (q) : 1 3 3 1
Exemple : $CH_3(a) - CH_2(b) -$	H_a : triplet (couplé à 2 H_b) ; H_b : quadruplet (couplé à 3H_a)

■ Exemples de couplage

<u>Couplage vicinal</u> <u>Cas usuel</u>	<u>Couplage géminial</u>	<u>Couplage vicinal</u>	$^4 J$	$^4 J$
3 J	2 J	3 J		
6 – 8 Hz [7]	0- 3 Hz [1]	6 – 12 Hz [10] 12 – 18 Hz [17]		

Le couplage est pratiquement inexistant au-delà de 3 liaisons

Pas de couplage au travers des hétéroatomes : les signaux des protons liés à des hétéroatomes se présentent sous la forme de singulets élargis

■ Ordre d'un couplage

<u>Couplage du 1^{er} ordre</u> Couplage AX (AmX_p)	<u>Couplage d'ordre supérieur</u> Couplage AB
$ \delta_a - \delta_b > 7J_{ab}$	$ \delta_a - \delta_b < 7J_{ab}$ Déformation du signal
Cas fréquent	<u>Exemples classiques :</u> 2 doublets "effet étroit "

■ Couplages divers

Un proton peut donner lieu à plusieurs couplages (constantes de couplage différentes)

Exemple : couplages AMX : 2 couplages (J_{AM} et J_{MX}) du 1^{er} ordre

Si le signal est mal résolu on parle de **multiplet** ou de **massif**

■ Cas des protons diastéréotopiques

Protons portés par un même atome de carbone et qui pourtant ne sont pas isochrones : ces protons n'ont pas le même déplacement chimique et sont couplés entre eux (couplage géminel 2J)

Ces protons ne sont pas interchangeables par une opération de symétrie ou par un processus rapide

Exemples : protons d'un groupe méthylène ($-\text{CH}_2$) en α d'un centre chiral ou en présence d'une structure rigide

4- Application à l'analyse d'un spectre

■ Intégration : grandeur associée à un signal indicatrice du nombre de protons .

3 informations essentielles

INTEGRATION	DEPLACEMENT CHIMIQUE δ (ppm)	COUPLAGE J (Hz)
Nombre de protons	Environnement électronique Différenciation de CH_3 , CH_2 , CH Identification de H spécifiques (cf table) Position des hétéroatomes par rapport aux protons	Position relative des groupes CH les uns par rapport aux autres

