

Définitions S2PC.1

Extrait programme officiel PCSI

6. Réactivité, transformations en chimie organique et stratégie de synthèse

6.1 Techniques spectroscopiques de caractérisation

Spectroscopies d'absorption UV-visible et infrarouge

Nature des transitions associées aux spectroscopies UV-visible et infrarouge, domaine du spectre des ondes électromagnétiques correspondant.

Transmittance, absorbance.

Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du proton

Notions de déplacement chimique, de constante de couplage, d'intégration.

Couplage du premier ordre de type A_mX_p , $A_mM_pX_q$.

- Relier la longueur d'onde du rayonnement absorbé à l'énergie de la transition associée.
- Relier la fréquence du rayonnement IR absorbé aux caractéristiques de la liaison dans le cadre du modèle classique de l'oscillateur harmonique.
- Identifier, à partir du spectre infrarouge et de tables de nombres d'onde de vibration, une liaison ou un groupe caractéristique dans une molécule organique.
- Interpréter ou prévoir l'allure d'un massif à partir de l'étude des couplages.
- Confirmer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques infrarouge et/ou de résonance magnétique nucléaire du proton, les tables de nombres d'onde caractéristiques ou de déplacements chimiques étant fournies.
- Déterminer la structure d'une entité à partir de données spectroscopiques et du contexte de formation de l'espèce chimique dans une synthèse organique.
- Valider la sélectivité d'une transformation à partir de données spectroscopiques.
- Déterminer à partir des intégrations les proportions de deux constituants d'un mélange.

Définitions

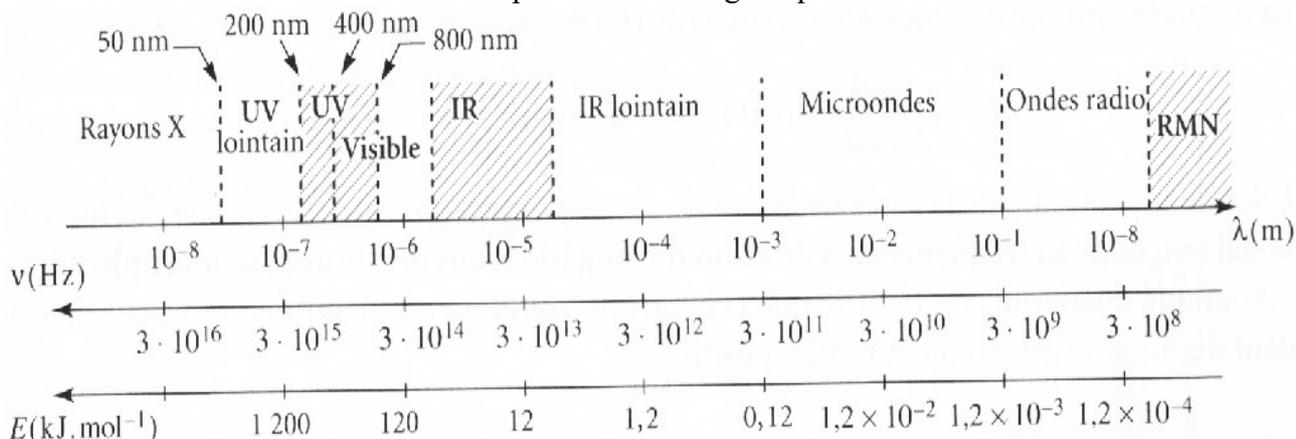
Rayonnement électromagnétique :

Le rayonnement électromagnétique, dont la lumière est un exemple, est l'une des formes de l'énergie. C'est une onde caractérisée par : sa célérité $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$; sa fréquence ν , unité s^{-1} (Hz) ; sa longueur d'onde λ , unité m. Ces trois grandeurs sont liées par la relation : $c = \lambda \nu$

De nombreuses observations de la vie courante montrent qu'il existe des échanges d'énergie dans les deux sens entre la matière et le rayonnement. On parle d'émission lorsque la matière émet un rayonnement et d'absorption lorsque la matière absorbe un rayonnement. Dans les deux cas, l'énergie absorbée ou émise dépend de la fréquence (ou de la longueur d'onde) du rayonnement

électromagnétique selon les relations : $\Delta E = h \times \nu = h \times \frac{c}{\lambda}$ $h = \text{cste de PLANK} = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$

Ci-dessous les différents domaines du spectre électromagnétique :



Déplacement chimique : il caractérise la dépendance des niveaux d'énergie magnétique du noyau avec l'environnement chimique (électronique) de la molécule ; il s'exprime en ppm (partie par million).

Déblindage : c'est l'augmentation de la valeur du déplacement chimique d'un proton qui correspond en fait à une diminution de la constante d'écran par référence avec celle du TMS.

Atomes magnétiquement équivalents : c'est l'ensemble des atomes qui ont exactement le même environnement électronique du fait de leurs liaisons ou de leur position spatiale.

Courbe d'intégration : c'est la courbe qui permet de rendre compte de l'aire d'un signal RMN ; elle est à peu près proportionnelle au nombre d'atomes magnétiquement équivalents de ce signal.

Figures de couplage : c'est la forme particulière de certains signaux de RMN (doublet, triplet, quadruplet, multiplet) et aussi des associations de ces signaux issus de couplages mutuels.

Singulet : c'est un signal de RMN unique, on parle aussi de pic, dont le maximum indique la valeur du déplacement chimique.

Multiplet : c'est l'éclatement d'un signal de RMN en plusieurs pics qui dépendent du nombre de voisins (de spin non nul). Le multiplet est centré sur la valeur du déplacement chimique du singulet qu'il remplace.

Constante de couplage : c'est l'écart entre deux pics consécutifs d'un même multiplet, sa valeur s'exprime en Hz, elle se calcule par la formule $J = \nu_0 \times \Delta\delta$ avec ν_0 fréquence de l'appareil en MHz et $\Delta\delta$ l'écart de deux pics successifs du multiplet en ppm.

Capacités exigibles

- Reconnaître des atomes magnétiquement équivalents.
- Reconnaître des figures de couplages.
- Savoir utiliser une courbe d'intégration.