Leçon Spectroscopie RMN

Ref

<https://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/ethyl2.htm>

BUP André Gilles vol 106 Nov 2012

Agreg 2012

Agreg interne 2008

Positionnement L2/L3

Remarques:

Ce qui est très probablement attendu par le jury c’est de de présenter la spectroscopie de résonance magnétique de manière applicative. Il vaut donc mieux mettre toutes les notions de RMN en pré requis ( cours de RMN aspect physique/ Chimie Quantique).

Bien faire ressortir le fait que la RMN confirme des structures , permet d’aller plus loin que la spectroscopie dans l’analyse de structure.

Au niveau des différences d’énergies mises en jeu lors des transitions. L’UV est dix fois plus énergétique que le visible qui est lui-même 10 fois plus énergétique que l’IR qui est 100 fois plus énergétique que la RMN. Le gap énergétique en RMN est très faible (longueur d’onde dans la gamme des radiofréquences).

Du point de vue pratique , il existe maintenant des RMN de paillasse.

Différence fondamentale entre la RMN et les autres méthodes spectroscopiques: En RMN il faut appliquer un champ magnétique pour effectuer la levée de dégénérescence. Pour les autres spectros les niveaux vibrationnelles , rotationnelles , électroniques existent déjà.

Citer les autres spectros en ouverture ou en introduction au choix. Parler des noyaux observables en intro si on ne fait que de la RMN applicative.

Pour la partie étude stéréochimique par RMN il faut garder l’exemple de la réduction de la benzoine par le tétraborohydrure de sodium , il faut juste le rendre plus pédagogique par rapport à la publication. Pas de thréo erythro ça ne s’utilise plus, garder directement R,S. On dit qu’on obtient un mélange avec un excès énantiomérique important pour le composé optiquement inactif. ( Le composé RS , SR est le composé méso , il est optiquement inactif car il existe un centre de symétrie. Un mélange racémique est lui optiquement inactif par compensation).

Il faudrait mettre le mécanisme de réduction d’une cétone par le tétraborohydrure de sodium, et dire qu’on s’intéresse à l’état de transition lors de l’attaque du donneur d’hydrure sur la cétone chélatée. Le modèle de Cram chélate est bien .

Attention on peut possiblement demander si on connaît d’autres modèles que Cram , Cram-chélate. Il y a le modèle de Felkin et Felkin anh.

Pour Felkin on dispose la cétone et le groupement R à l’horizontale , projection de Newman on place le groupement le plus volumineux du carbone de derrière perpendiculairement au plan de la cétone , le moyen du côté de l’oxygène et le petit du côté de R . Felkin-Anh c’est la même chose, on prend juste en considération l’angle d’attaque de Bürgi Dunitz.

Pour la représentation des acétonides, ne pas reprendre les genres de hayworth qu’on voit dans la publi il faut plutôt faire avec les RS et O-C-C-O dans le plan au moins on voit bien ce qui est au-dessus et ce qui est en dessous. Avec le genre de Hayworth on ne voit pas trop la disposition des méthyles.

Est-ce qu’il y a toujours 2 niveaux qui apparaissent lors de la mise en place des noyaux dans le champ magnétique permanent ? Non cela dépend du spin du noyau étudié , le proton a un spin de ½ donc effectivement il y a 2 niveaux , mais avec un spin de 1 on obtient 3 niveaux.

La différence entre la RMN du carbone 13 et proton peut être expliquée par la faible abondance isotopique du carbone 13. (1,1%). Il existe des couplages entre carbone 13 mais du fait de la très faible abondance isotopique il y a très peu de chance que 2 isotopes se suivent et les couplages s’effectuent donc sur des distances bcp plus importante que pour les protons entre eux donc on n’observe pas de couplage. Par contre le couplage Carbone 13 proton existe et tout le temps présent , pour s’en affranchir on réalise un découplage.

L’intensité d’un signal RMN est proportionnelle au rapport des populations entre l’état fond et excité (statistique de Maxwell Boltzmann). Mais la différence de population entre les 2 niveaux est très infime (ça se joue au millième).

L’utilisation du nombre permet effectivement de s'affranchir de B0.