

# Chapitre 2 Chimie organique

## Analyses spectroscopiques

### Plan du chapitre

#### I. Analyse fonctionnelle organique

1. Principe des spectroscopies moléculaires d'absorption
  - a) Niveaux d'énergie d'une molécule
  - b) Transition spectrale
  - c) Aspect expérimental
  - d) Loi de Beer-Lambert
2. Spectroscopie UV-visible
  - a) Allure d'un spectre
  - b) Tableau de chromophores
3. Spectroscopie IR
  - a) Allure d'un spectre
  - b) Principales bandes d'absorption
  - c) Vibrations d'élongation et loi de Hooke
  - d) Facteurs affectant le nombre d'onde d'absorption
  - e) Méthode : détermination de structure

#### II. Spectroscopie de résonance magnétique du proton

1. Allure d'un spectre RMN  $^1\text{H}$
2. Principe de la RMN  $^1\text{H}$
3. Déplacement chimique
4. Courbe d'intégration
5. Couplage spin-spin ou structure fine d'un spectre RMN  $^1\text{H}$
6. Couplage entre trois groupes de protons non équivalents :  $A_m M_n X_p$
7. Méthode : détermination de structure

### Objectifs du chapitre

#### Savoirs

##### ➤ Définir les termes :

Spectroscopie, absorbance, transmittance, chromophore, nombre d'onde, loi de Hooke, déplacement chimique, multiplicité, protons équivalents, blindage/déblindage d'un signal, couplage spin-spin

##### ➤ Etre capable de :

- Donner l'ordre de grandeur des énergies et longueurs d'onde des rayonnements utilisés en spectroscopies UV-visible et IR
- Donner l'ordre de grandeur du champ magnétique et de la fréquence utilisés en spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$
- Donner l'ordre de grandeur du nombre d'onde caractéristique d'élongation des liaisons : O-H, N-H, C-H, C=O et C=C.
- Interpréter la diminution du nombre d'onde d'absorption lié à l'existence de liaisons H par comparaison de plusieurs spectres.
- Interpréter/prévoir la conséquence de la conjugaison sur l'évolution du nombre d'onde d'absorption caractéristique d'une liaison.
- Citer/expliquer la règle des « n+1 » dans le cas d'un couplage spin-spin de type  $A_m X_n$
- Citer/expliquer la règle permettant de déterminer la multiplicité d'un signal lors d'un couplage spin-spin de type  $A_m M_n X_p$

## Savoir-faire :

☞ Etre capable de :

- **Confirmer** une structure à partir de tables de données spectroscopiques (nombres d'onde, déplacements chimiques, constante de couplage)  
→ ex. 2, 6 et 7
- **Etablir** une structure à partir de son spectre IR et ou RMN  $^1\text{H}$  à l'aide de tables de données spectroscopiques (nombres d'onde, déplacements chimiques, constante de couplage).  
→ ex. 5, 8 et 9
- Interpréter la multiplicité d'un signal RMN en termes de couplage spin-spin  
→ ex. 1, 3 et 11

## TD 2 Chimie organique - Analyses spectroscopiques

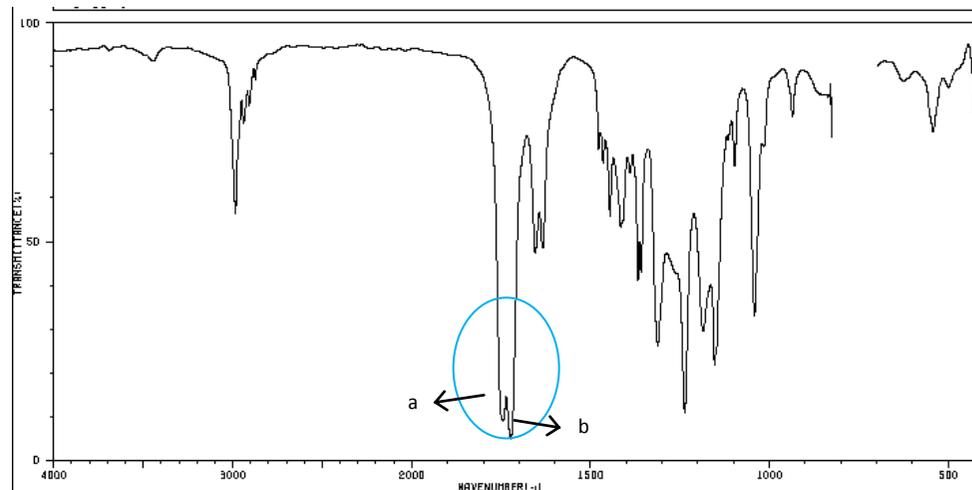
### Application directe du cours

#### Exercice 1 : Interprétation du couplage spin-spin en RMN $^1\text{H}$

1. Expliquer pourquoi le spectre RMN  $^1\text{H}$  du 1,2-dichloroéthane ne donne qu'un seul singulet pour  $\delta=3,7$  ppm.
2. Sur l'exemple du 1,1-dichloroéthane, justifier simplement qu'un proton couplé à 3 protons équivalents donne naissance à un quadruplet lors de sa résonance.
  - a) Préciser les hauteurs relatives des pics.
  - b) Donner l'allure du spectre de cette espèce en justifiant l'ordre relatif des déplacements chimiques
- 3) Sur l'exemple du (Z)-3-chloroprop-2-éнал, justifier par construction graphique qu'un proton A couplé à deux protons M et X, non équivalents entre eux donne naissance à un doublet de doublet soit 4 pics.
  - a) Que devient cette règle dans le cas où  $J_{AX} = J_{AM}$  ?
  - b) Prévoir l'allure du spectre du 2-bromopropanal.

#### Exercice 2 : Lien entre structure d'un composé et ses spectres RMN $^1\text{H}$ et IR

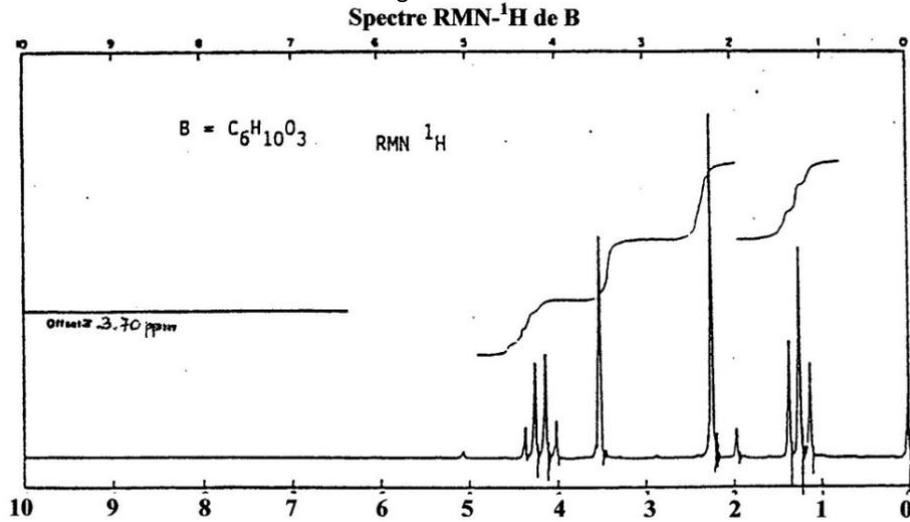
1. Donner la formule semi-développée du 3-oxobutanoate d'éthyle (appelé B ci-dessous).
2. Le spectre IR de ce composé est donné ci-dessous sur lequel on a repéré une bande caractéristique d'élongation. Attribuer chaque lettre (a et b) à la vibration d'élongation caractéristique d'une liaison.



Où trouve-t-on la bande caractéristique d'élongation de la liaison C-H ?

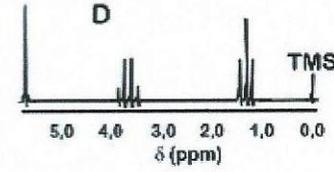
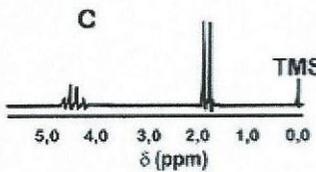
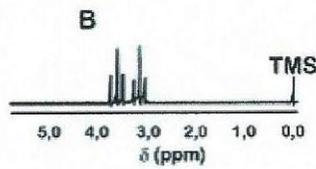
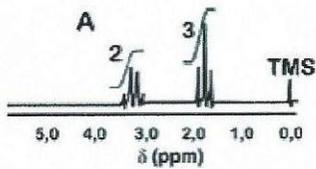
## Exercices d'entraînement

3. Interpréter et attribuer chaque signal présent sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  de ce composé. On utilisera aussi les courbes d'intégration.



### Exercice 3 : Attribution de spectres RMN

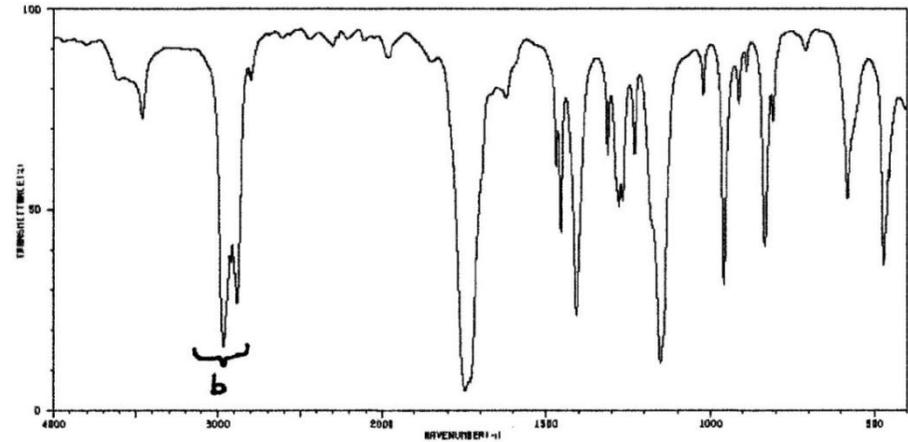
Les allures des spectres RMN de 4 composés sont représentées ci-dessous :



Attribuer chacun des spectres aux composés donnés.

### Exercice 4 : Détermination de structure par spectroscopie IR

1. Calculer le nombre d'insaturation du composé **cyclique non substitué**  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$ .
2. Déterminer sa structure à l'aide de son spectre IR.
3. Préciser le type de vibration et la nature du chromophore (groupement fonctionnel) responsable des bandes notées **b** situé à  $2850-2960 \text{ cm}^{-1}$ .

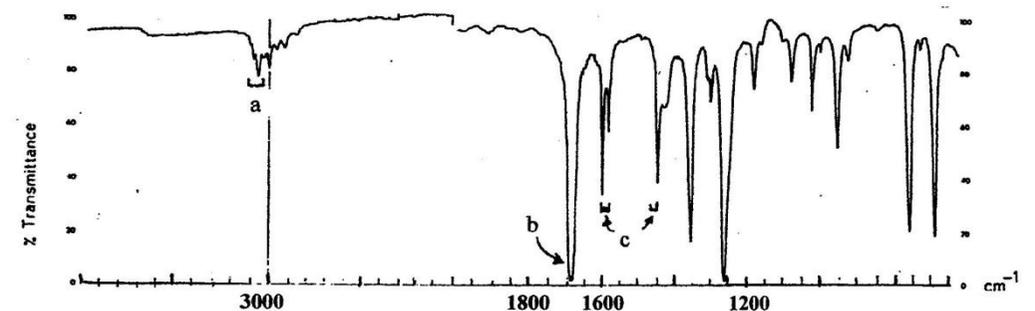


### Exercice 5 : Identification d'un composé cyclique par spectroscopie IR et RMN

1. Calculer le nombre d'insaturation du composé **A** non acétylé (=pas de liaison  $\text{CH}_3-\text{CO}$ ) de formule  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}$ .
2. Attribuer les bandes a, b, c de son spectre infrarouge.
3. Attribuer les signaux e à i de son spectre RMN.
4. En déduire la formule du composé A.

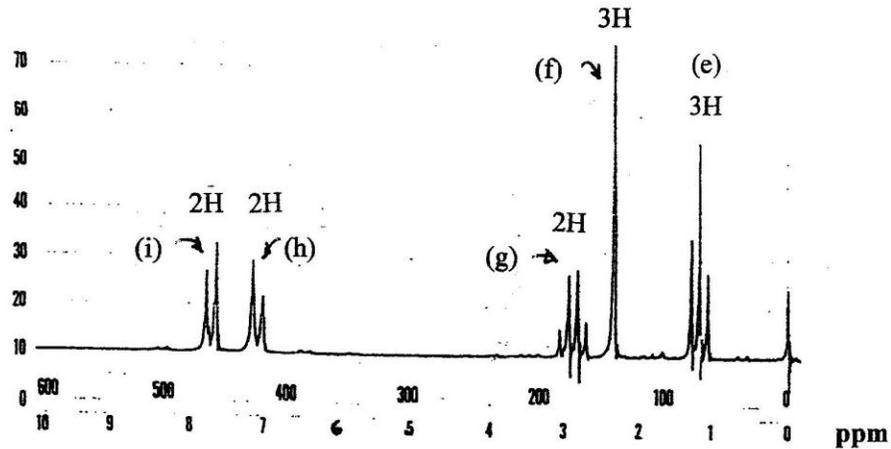
#### Spectre IR du composé A

Positions des bandes IR en  $\text{cm}^{-1}$  : a =  $3060-3095$  ; b =  $1680$  ; c =  $1455, 1480, 1595$ .



## Spectre RMN-<sup>1</sup>H du composé A

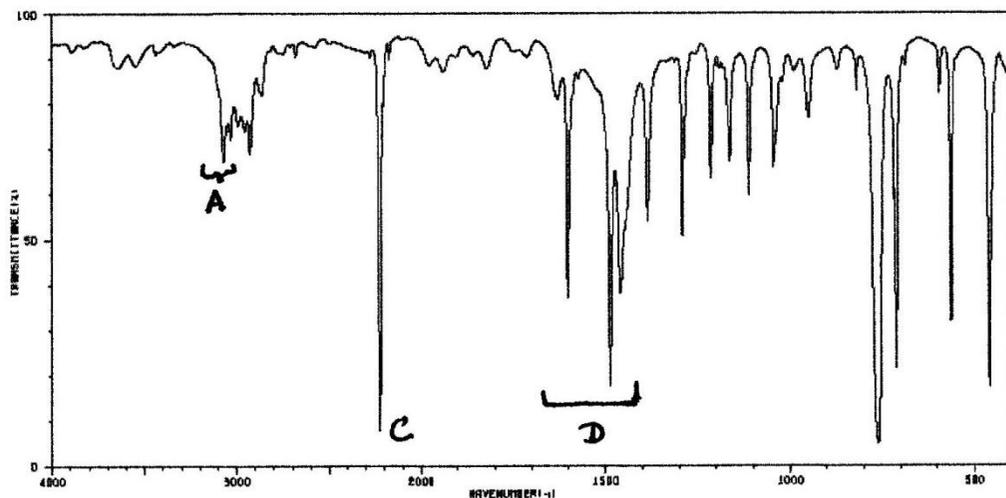
Positions des signaux RMN en ppm : e = 1,2 ; f = 2,3 ; g = 2,7 ; h = 7,2 ; i = 7,8.



### Exercice 6 : Identification d'un composé par spectroscopie IR

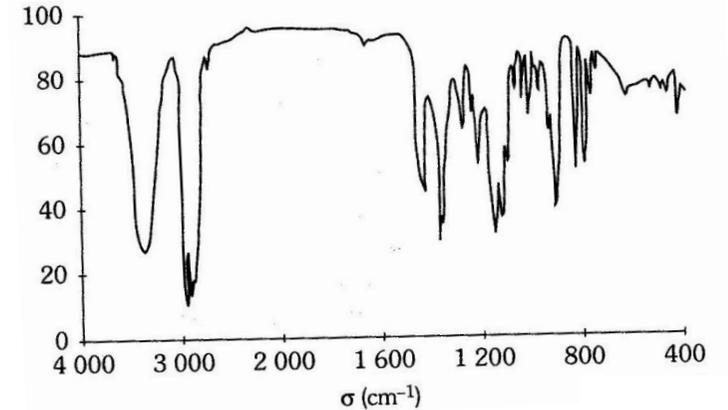
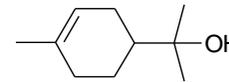
- Rappeler brièvement le principe de la spectroscopie d'absorption infrarouge. (énergie mise en jeu, appareil utilisé, grandeurs apparaissant sur le spectre).
- Après analyse des bandes caractéristiques A (3070-3030 cm<sup>-1</sup>), C (2225 cm<sup>-1</sup>) et D (1605-1460 cm<sup>-1</sup>) du spectre IR reporté ci-dessous, lui attribuer l'une des trois structures suivantes :

a) 1-cyano-2-méthylbenzène    b) 2-méthylpropanamine    c) acide butanoïque



### Exercice 7 : Analyse des spectres IR et RMN <sup>1</sup>H du terpinéol (d'après Mines-Ponts)

- A l'issue d'une tentative de synthèse du terpinéol, on récupère un produit, chimiquement pur, dont le spectre infrarouge est donné ci-dessous. Montrer que ce spectre est compatible avec la formule du **terpinéol**.



- Le spectre RMN du terpinéol montre, entre autres, les signaux suivants :

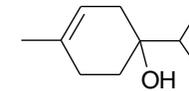
$\delta=1,15$  ppm (singulet, 6H)

$\delta=1,65$  ppm (singulet, 3H)

$\delta=5,40$  ppm (mal résolu, 1H)

Attribuer ces trois signaux aux protons correspondants.

- A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle, la formule (inexacte) suivante a été proposée pour le terpinéol :



Quelles différences majeures pourrait-on observer entre le spectre RMN de cet isomère du terpinéol et celui du terpinéol ?

### Exercice 8 : Identification de composés

Identifier les composés E, F et G dont les spectres RMN et éventuellement IR présentent les caractéristiques ci-après :

1. E : C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> → deux singulets  $\delta_a = 3,2$  ppm (6H) et  $\delta_b = 3,5$  ppm (4H)

2. F : C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O → un doublet  $\delta_a = 1,1$  ppm (6H), un heptuplet  $\delta_b = 2,5$  ppm (1H) et un singulet  $\delta_c = 2,1$  ppm (3H). En IR : bande d'absorption à 1720 cm<sup>-1</sup>.

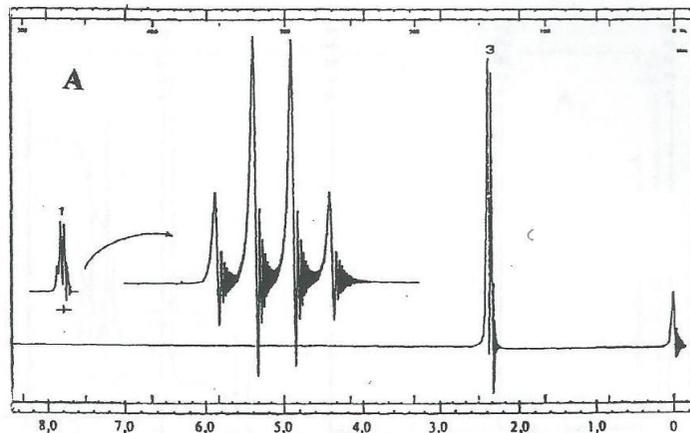
3. **G** :  $C_4H_8O_3 \rightarrow$  un triplet  $\delta_a = 1,3$  ppm (3H), un quadruplet  $\delta_b = 3,7$  ppm (2H), deux singulets à  $\delta_c = 4,1$  ppm (2H) et à  $\delta_d = 11,0$  ppm (1H). En IR : une bande large de  $2600$   $cm^{-1}$  et une bande fine vers  $1720$   $cm^{-1}$ .

### Exercice 9 : Détermination de structure par analyse de spectres RMN $^1H$

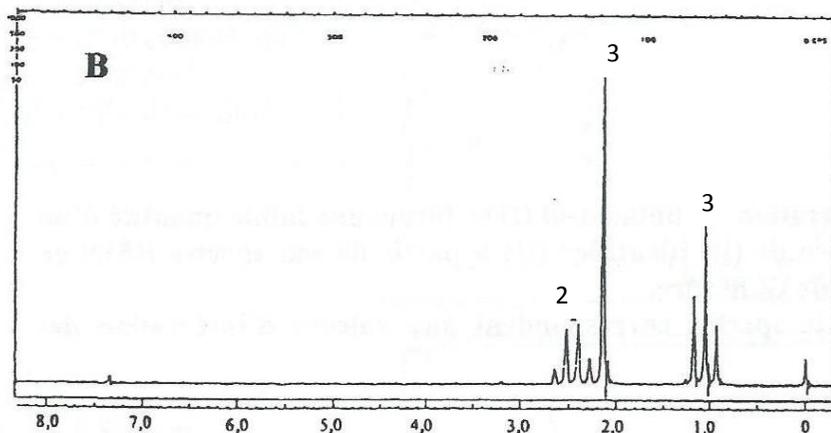
Etablir la structure des composés **A** ( $C_2H_4O$ ), **B** ( $C_4H_8O$ ) et **C** ( $C_4H_8O_2$ ) après avoir :

1. Calculer leur nombre d'insaturations  $N_i$ .
2. Attribuer à chaque signal le type de proton qui lui revient.

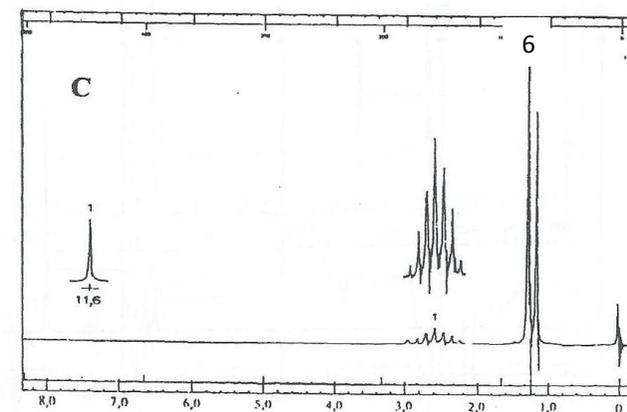
Spectre de **A** en solution dans  $CDCl_3$ . Le multiplet à bas champ (déblindé) apparaît avec un décalage offset = 2 ppm. Il est agrandi par étalement



Spectre de **B** en solution dans  $CDCl_3$ .



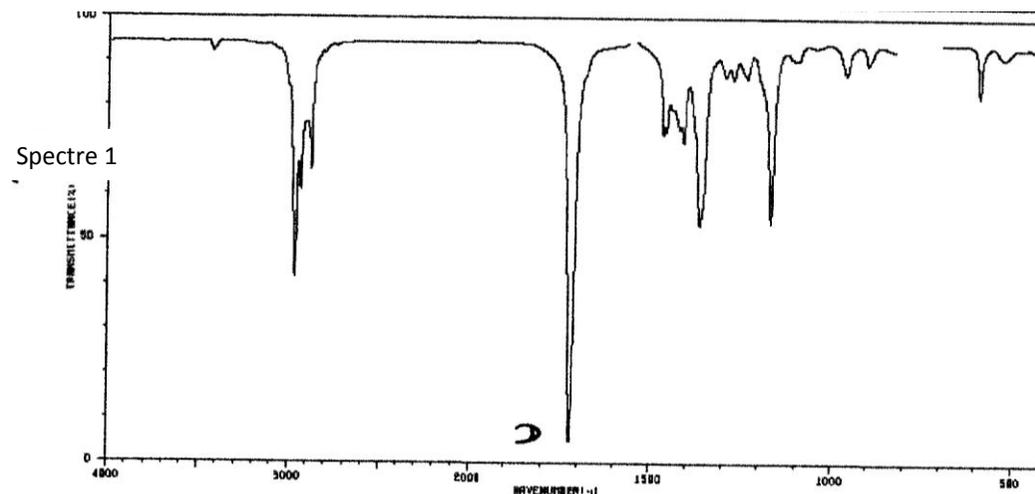
Spectre de **C** en solution dans  $CDCl_3$ .

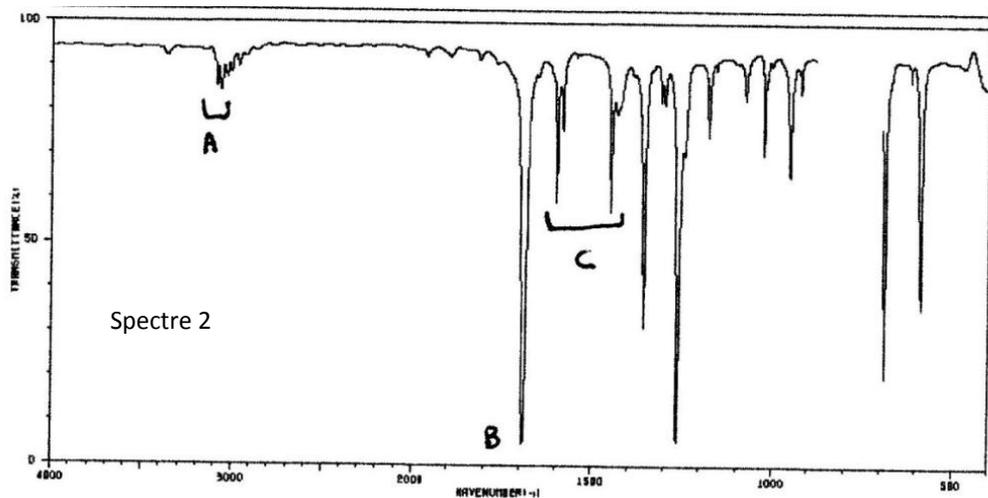


### Exercice 10 : Comparaison de spectres IR avec la loi de Hooke

Les spectres IR de la pentan-2-one et de l'acétophénone (1-phényléthanone) sont donnés ci-dessous. On observe en particulier que la bande forte **D** à  $1717$   $cm^{-1}$  sur le spectre 1 s'est déplacée en **B** à  $1685$   $cm^{-1}$  sur le spectre 2.

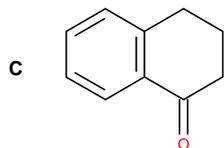
1. Déterminer à l'aide des tables IR la nature du chromophore et le type de vibration responsables de ces deux bandes.
2. Expliquer leur position relative à l'aide de la loi de Hooke.
3. Attribuer les bandes **A** et **C** du spectre 2.
4. Associer enfin à chacun de ces spectres, le produit qui lui correspond.





**Exercice 11 : Spectre RMN <sup>1</sup>H de la tétralone (d'après ENS BCPST)**

Les signaux du spectre de RMN <sup>1</sup>H (enregistré à 300 MHz) de la tétralone (C) sont indiqués dans le tableau suivant. J désigne une constante de couplage.



$\delta$ (ppm)	multiplicité	intégration	J (Hz)
8,02	dd	1H	8 et 1
7,45	ddd	1H	8,8 et 1
7,28	ddd	1H	8,8 et 1
7,25	dd	1H	8 et 1
2,94	t	2H	7
2,65	t	2H	7
2,20-2,08	m	2H	

t : triplet ; m : multiplet ; dd : doublet de doublets ; ddd : doublet de doublets de doublets.

1. Indiquer, en ppm, l'écart entre deux signaux séparés par une différence de fréquence de 8 Hz à la fréquence de fonctionnement du spectromètre.

2. La modification de la fréquence de fonctionnement de l'instrument entraîne-t-elle une variation des déplacements chimiques des signaux ? Pour quelle raison ?

3. Quel est l'intérêt d'une modification de la fréquence de fonctionnement d'un spectromètre de RMN ?

4. Attribuer en justifiant votre réponse, les signaux à 8,02, 7,45, 7,28 et 7,25 ppm aux atomes d'hydrogène de la tétralone C.

5. A quels atomes d'hydrogène de la tétralone C peut-on attribuer le signal entre 2,20 et 2,08 ppm ? Sur le spectre, ce signal ressemble à un quintuplet avec une constante de couplage  $J=7$  Hz.

6. Expliquer les raisons qui font que ce signal ne peut être considéré comme un quintuplet. Pour quelle raison apparaît-il ainsi ?