

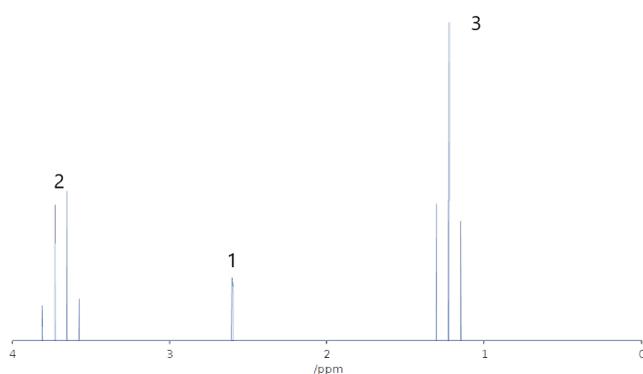
TD M3 – Spectroscopies et applications à la détermination de structures de molécules organiques

Application directe du cours

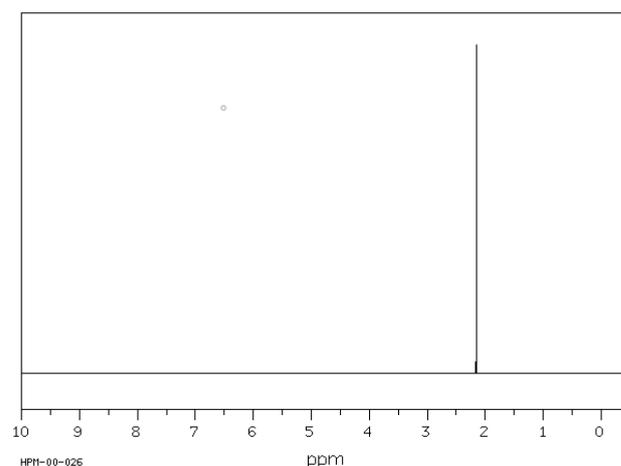
Exercice 1: Qui est qui ?



Attribuer les spectres ci-dessous aux propositions suivantes : Hydroxybenzene, Propanone, Ethanol et Ethanoate d'éthyle. Dans chaque cas préciser les signaux attendus sur le spectre IR.

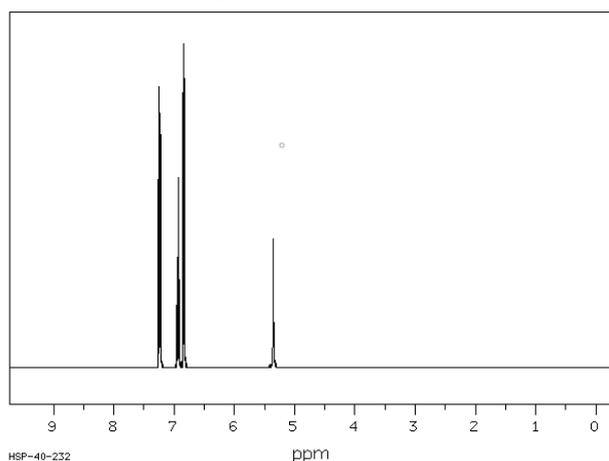


(a)

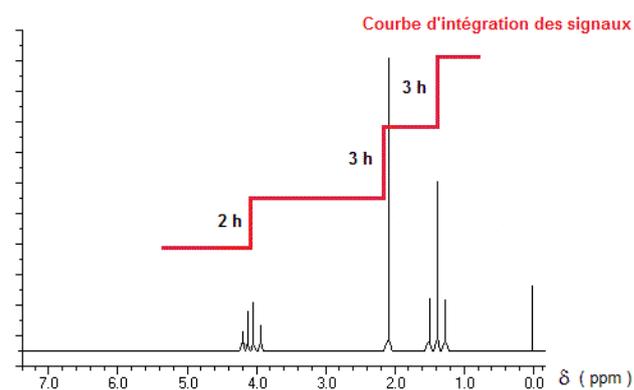


(b)

399.65 MHz

15.6 mg : 0.5 ml CDCl_3 

(c)



(d)

On a dans l'ordre :

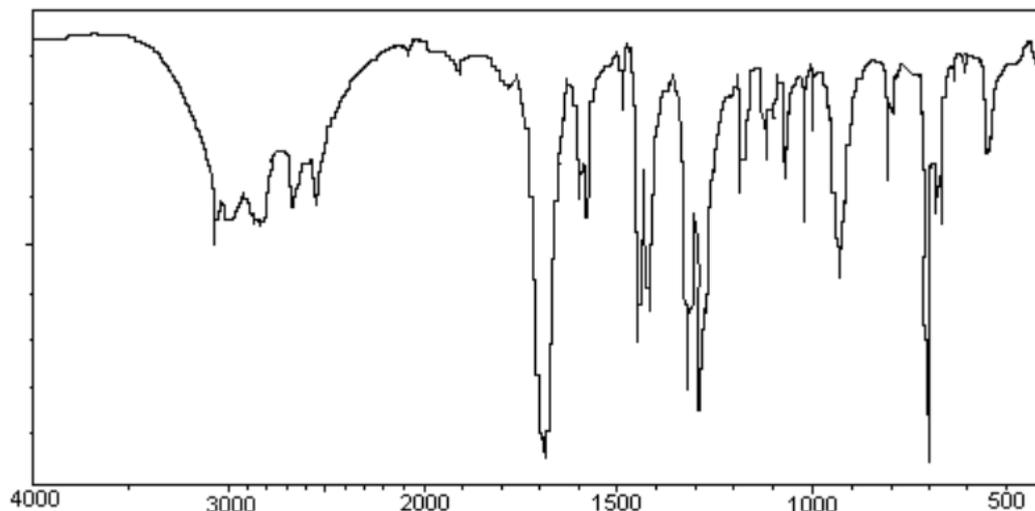
- 1) Ethanol : 3 signaux pour CH_3 ; CH_2 et OH . On attend la bande large vers 3500 cm^{-1} sur le spectre IR associé à la vibration de la liaison OH .
- 2) Acétone : Molécule symétrique donc un seul signal pour 6H sur le spectre RMN. Sur le spectre IR, on attend le pic fin et intense vers $1600\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$ pour la $\text{C}=\text{O}$.

- 3) Phénol : Le H des aromatiques sortent plus ou moins lisiblement vers 7-8 ppm. On voit en plus le signal du H du OH au delà 5 ppm. Comme pour l'éthanol, on attend la bande large vers 3500 cm^{-1} sur le spectre IR associé à la vibration de la liaison OH.
- 4) L'acétate d'éthyle : on attend 3 signaux : CH_3 , CH_2 et CH_3 . Sur le spectre IR, on attend le pic fin et intense vers 1600-1750 cm^{-1} pour la $\text{C}=\text{O}$.

Exercice 2: Quel est ce composé ?

■□□□

Le spectre IR ci-dessous appartient à l'acide benzoïque, le phénylméthanol, la 1-phényléthanone ou l'acide propanoïque. Identifier la molécule et justifier.

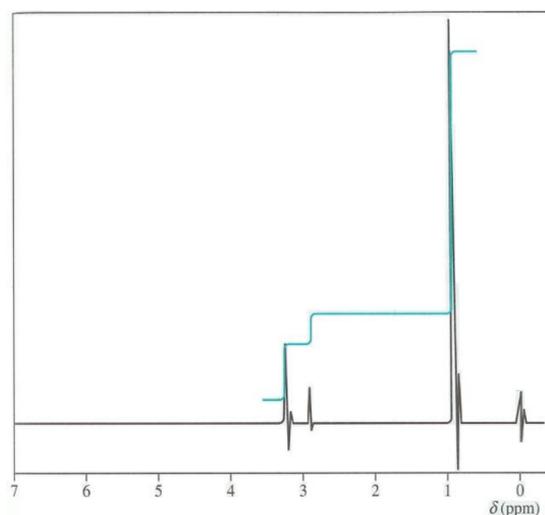


On observe une bande large au dessus de 3000 cm^{-1} . Elle correspond donc à la vibration OH d'un acide carboxylique : l'acide benzoïque ou l'acide propanoïque. De plus, on observe un pic fin et intense à environ 1700 cm^{-1} qui est caractéristique d'une double liaison $\text{C}=\text{O}$. Tout est alors cohérent : l'alcool proposé n'a pas cette double liaison et la 1-phényléthanone n'a pas de liaison O-H. Enfin, on observe des pics dans la zone 1400-1500 cm^{-1} caractéristiques de liaisons $\text{C}=\text{C}$. On identifie donc l'acide benzoïque.

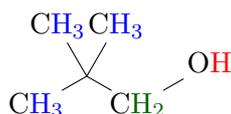
Exercice 3: Spectre du dimethylpropanol

■□□□

On donne ci-contre le spectre RMN du 2,2-diméthylpropanol. Attribuer les signaux observés. Quels signaux observerait-on sur un spectre IR ? On notera que le signal à 0 ppm est la référence du spectre RMN et n'est donc pas à attribuer.



Dessinons le diméthylpropanol et déterminons les hydrogènes équivalents :



On remplit le tableau :

δ (ppm)	Intégration	Couplage	Attribution & justification
1	9	Singulet	H : Pas de couplage et seul groupe pour 9 hydrogènes.
2,9	1	Singulet	H : Pas de couplage et seul groupe pour 1 hydrogènes.
3,2	2	Singulet	H : Pas de couplage et seul groupe pour 2 hydrogènes.

On remarque que le signal du proton associé au groupe hydroxyle n'apparaît pas sur ce spectre. C'est assez régulier, ce genre de signaux peuvent ou non apparaître selon le solvant en particulier.

Pour réfléchir un peu plus

Exercice 4: Etude d'un acide aminé

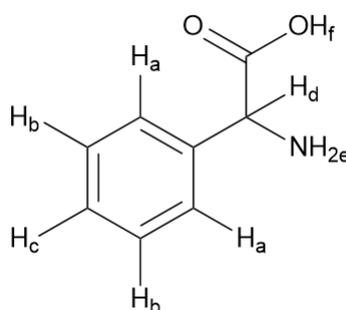


On considère un acide aminé dont le nom en nomenclature officielle est l'acide 2-amino-2-phenyléthanoïque. Son spectre RMN présente les signaux suivants :

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration
4,90	singulet	1H
5,10	signulet large	2H
7,25	triplet	1H
7,35	douplet de doublets	2H
7,60	douplet	2H

Attribuer les signaux RMN aux protons associés.

Identifions les groupes de protons équivalents. On a :

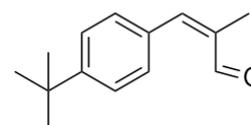


δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	Attribution	Justification
4,90	singulet	1H	H_d	Seul proton non benzénique
5,10	signulet large	2H	H_e	Elargissement dû aux liaisons H possibles
7,25	triplet	1H	H_c	Deux voisins H_b
7,35	douplet de doublets	2H	H_b	H_a et H_b voisins
7,60	douplet	2H	H_a	H_b voisin

Exercice 5: Etude d'un intermédiaire du lilial



On considère le composé ci-dessous, utilisé comme intermédiaire dans la synthèse du lilial, représenté ci-contre. Son spectre RMN présente les signaux ci-dessous.



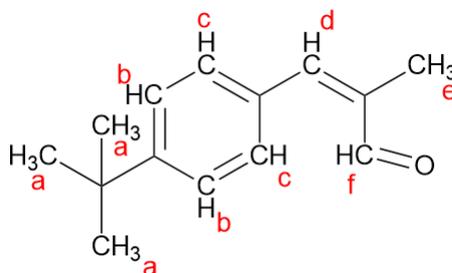
δ (ppm)	Multiplicité	Intégration
1,45	singulet	9H
2,05	doublet	3H
7,15	doublet	2H
7,45	doublet	2H
7,60	multiplet	1H
9,80	singulet	1H

- 1) Préciser les groupes fonctionnels observables par spectroscopie infrarouge et indiquer les signaux associés attendus.

On attend un pic fin et intense vers 1700 cm^{-1} associé à la vibration de la liaison C=O de l'aldéhyde, un pic fin et intense vers 1600 cm^{-1} associé à la vibration de la liaison C=C non benzénique et des pics fins et intenses vers 1500 cm^{-1} associés à la vibration des liaisons C=c du cycle benzénique.

- 2) Attribuer les signaux du spectre RMN.

Identifions les groupes de protons équivalents. On a :



δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	Attribution	Justification
1,45	singulet	9H	H_a	Seule groupe de 9H équivalents
2,05	doublet	3H	H_e	Seul groupe de 3H équivalents
7,15	doublet	2H	H_b ou H_c	Groupe de 2H benzénique
7,45	doublet	2H	H_b ou H_c	Groupe de 2H benzénique
7,60	multiplet	1H	H_d	H seul conjugué avec le cycle benzénique
9,80	singulet	1H	H_f	H d'un aldéhyde

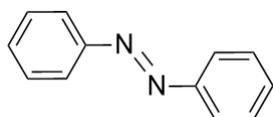
- 3) Préciser la forme attendue du signal à 7,60 ppm.

H_d n'a aucun voisin. On s'attend donc à un singulet. Ce n'est pas le cas il y a donc des couplages sur plus de trois liaisons.

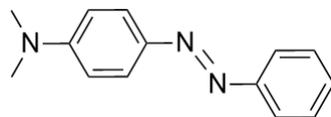
Exercice 6: Spectroscopie UV-visible des azobenzènes



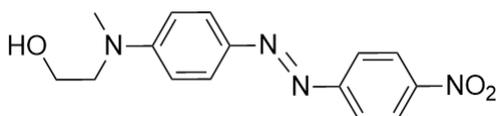
Les azobenzènes possèdent une bande très connue en spectroscopie UV-visible. Associer chaque bande à l'azobenzène correspondant à une structure ci-dessous :



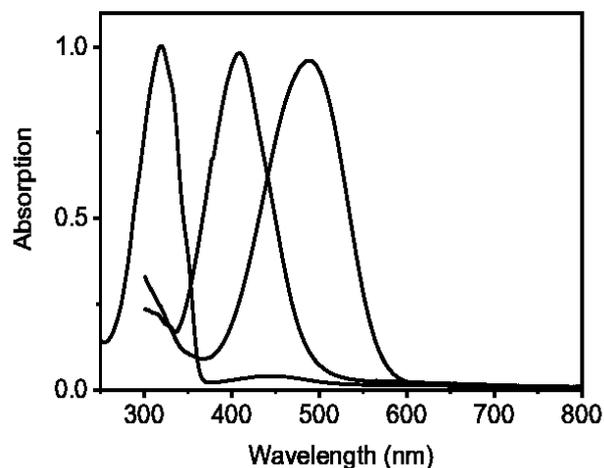
(a) Azobenzene 1



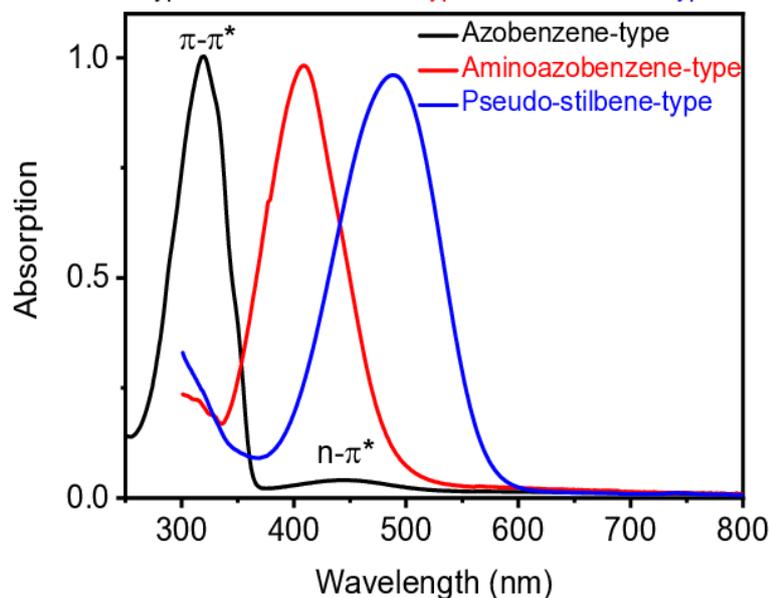
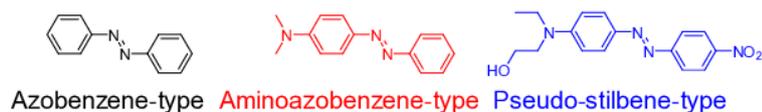
(b) Azobenzene 2



(c) Azobenzene 3



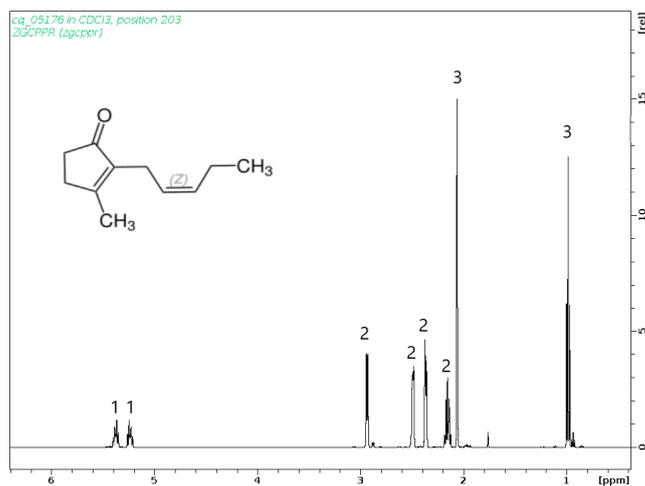
La spectroscopie UV visible est affectée par la conjugaison. Plus celle-ci est étendue, plus la différence d'énergie entre les niveaux électroniques est faible et donc plus la bande est observée à basse énergie, c'est à dire à haute longueur d'onde. On attribue donc :



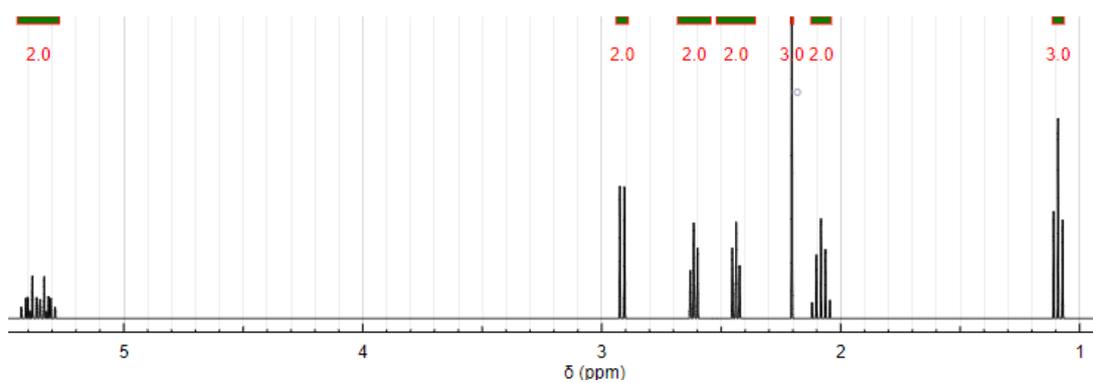
Exercice 7: Spectre de la jasmone



Attribuez les signaux sur le spectre RMN proposé. Préciser les signaux attendus sur un spectre IR.

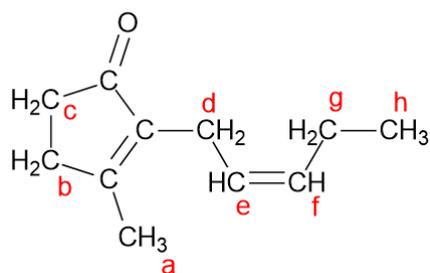


(a) Spectre réel



(b) Spectre simulé

Dessignons la jasmone et identifions les groupes d'hydrogènes équivalents :



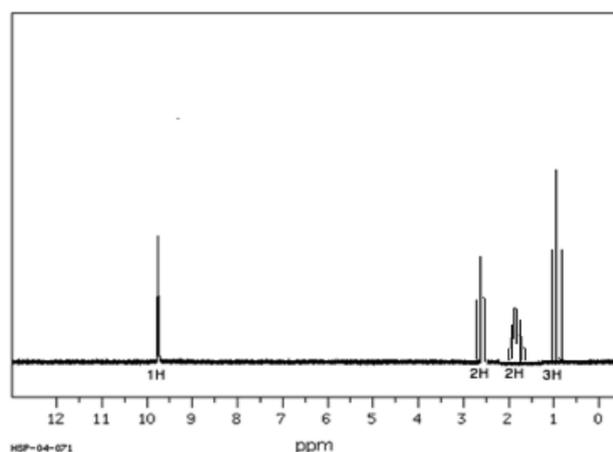
Puis on fait le tableau :

δ (ppm)	Intégration	Couplage	Attribution & justification
1.1	3H	t	H_h car c'est le seul 3H en triplet.
2.1	2H	m	H_g c'est le seul 2H avec un signal compliqué (quadruplet dédoublé).
2.2	3H	s	H_a car c'est le seul 3H avec un singulet.
2.4	2H	t	H_b car c'est le triplet pour 2H le plus déblindé.
2.6	2H	t	H_c car c'est le triplet pour 2H le plus déblindé.
2.9	2H	d	H_d car c'est le seul doublet pour 2H.
5.4	2H	m	H_e et H_f qui se recouvrent par élimination.

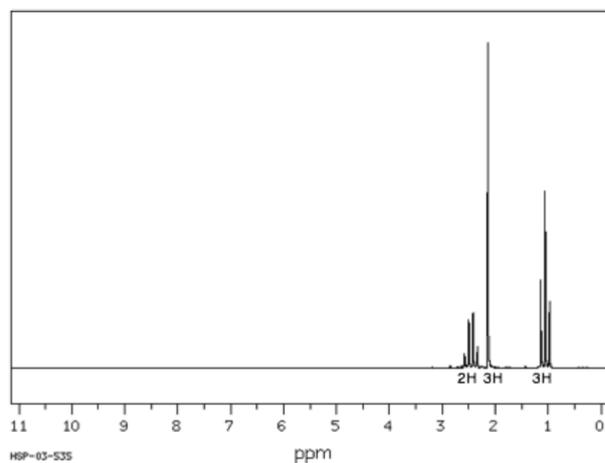
Exercice 8: Oxydation de butanol



On donne ci-dessous les spectres RMN du produit de l'oxydation du butan-1-ol et du butan-2-ol. Identifier les produits et les associer au réactif correspondant.



(a) Spectre 1



(b) Spectre 2

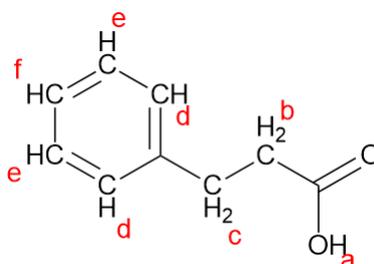
On voit clairement sur le spectre 1 un H vers 10 ppm trahissant la présence d'un aldéhyde. Il s'agit donc du butanal issu du butan-1-ol. Par conséquent, le spectre 2 est associé à la butanone et est issu du butan-2-ol.

Exercice 9: Prédiction de spectres



Prédire le spectre RMN de l'acide 2-phénylpropanoïque et préciser les principaux signaux attendus en IR.

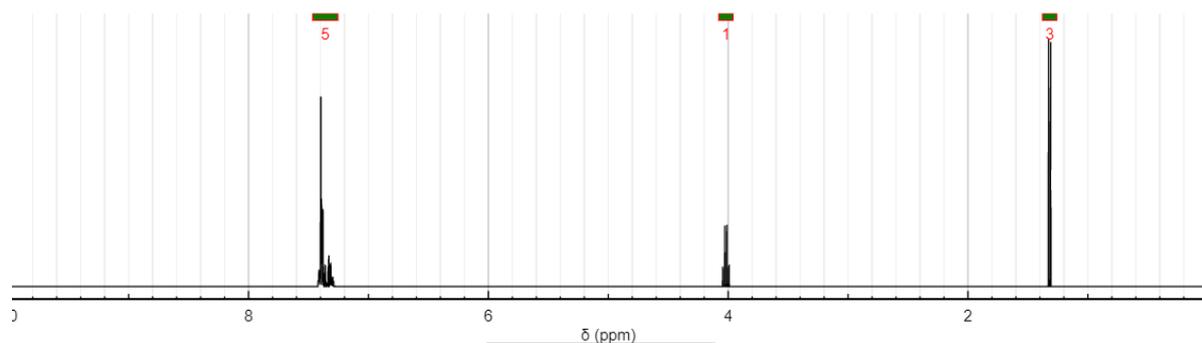
On dessine l'acide 2-phénylpropanoïque et on identifie les H équivalents :



On attend donc :

- Un singulet large, pas forcément présent intégrant pour 1
- Un triplet intégrant pour 2
- Un triplet intégrant pour 2
- Un doublet intégrant pour 2, dans la zone aromatique de 7-8ppm
- Un doublet dédoublé intégrant pour 2, dans la zone aromatique de 7-8ppm
- Un triplet intégrant pour 1, dans la zone aromatique de 7-8ppm

En réalité, on a plutôt le spectre RMN :

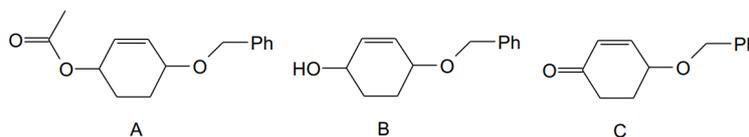


On observe que les signaux d,e et f se chevauchent en un massif non résolu. En IR, on attend la bande à 3200 cm^{-1} associée à la liaison O-H, le pic vers 1700 cm^{-1} pour la C=O et des pics vers 1500 cm^{-1} pour les C=C aromatiques.

Exercice 10: Analyse spectroscopique



On considère les trois composés suivants :



- A est traité par de la soude et donne B. Écrire l'équation de la réaction. Comment peut-on suivre cette réaction ? Quelles analyses spectroscopiques peut-on faire pour valider la réaction ?

On peut par exemple suivre la réaction avec une CCM. L'équation est :



Spectroscopiquement, on doit voir la disparition du pic vers $1600\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ et l'apparition d'une bande large entre $3000\text{ et }3500\text{ cm}^{-1}$.

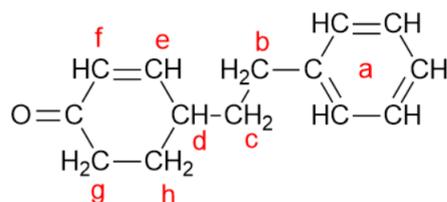
- B est oxydé en C par un mélange de trioxyde de chrome dans la pyridine. Quelle évolution sur le spectre IR de C doit-on observer ?

On doit voir l'évolution inverse à celle proposée dans la question précédente. En revanche, on observera pas le même pic pour A que pour C, en ce qui concerne la C=O.

- Attribuez les signaux du spectre RMN de C (tous les signaux ne sont pas indiqués) :

	a	b	c	d	e	f
δ (ppm)	2,00	2,50	4,53	5,92	6,83	6,9 à 7,2
Intégration	2H	2H	1H	1H	1H	5H
Couplage	multiplet	triplet	multiplet	multiplet	doublet	massif non résolu

Dessignons C et identifions les groupes d'hydrogènes équivalents :



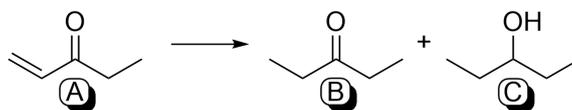
Puis on fait le tableau :

δ (ppm)	Intégration	Couplage	Attribution & justification
2.00	2H	m	H_h ou H_c : seuls multiplets pour 2 H mais on ne peut pas être plus précis.
2.50	2H	t	H_g ou H_b : seuls triplets pour 2 H mais on ne peut pas être plus précis.
4.53	1H	m	H_d par élimination
5.92	1H	m	H_e car parmi les multiplets pour 1H, c'est le plus déblindé.
6.83	1H	d	H_f car c'est le seul doublet pour 1 H.
6.9-7.2	5H	m	H_a par la forme caractéristique d'un noyau aromatique.

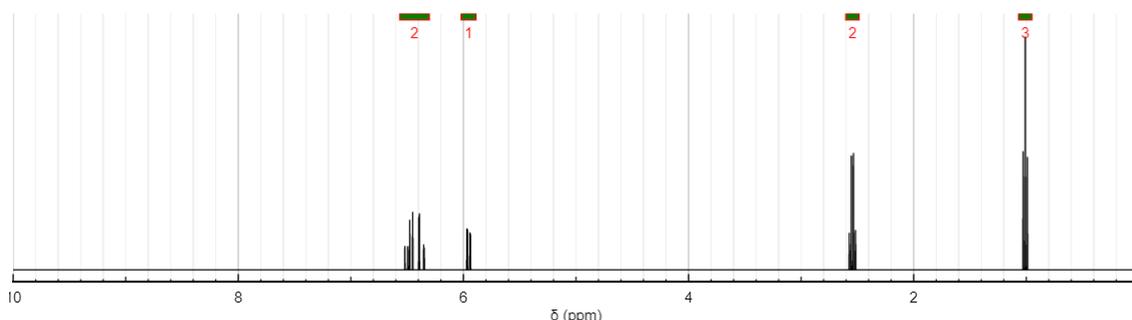
Exercice 11: Suivi de réaction



On considère la séquence réactionnelle suivante :



B est le produit voulu alors que C est indésirable. On donne ci-dessous le spectre RMN de A.



- 1) Nommer les composés A, B et C.

Il s'agit de la pent-1-èn-3-one, de la pentan-3-one et du pentan-3-ol.

- 2) Attribuer les signaux du spectre RMN de A.

Numéro de signal	δ (ppm)	Intégration	Couplage	Attribution & justification
1	1	3H	Triplet	Intègre pour le seul groupe CH_3 du bout de chaîne.
2	2,5	2H	Quadruplet	Intègre pour le CH_2 voisin du CH_3 d'après le couplage.
3	6	1H	Doublet	Intègre pour un H éthylénique, lequel ?
4	6,4	2H	Multiplet	Intègre pour un H éthylénique, lequel ?

3) Déterminer les signaux attendus sur le spectre IR de A.

On attend une bande entre 1600 et 1750 cm^{-1} associée à la liaison $\text{C}=\text{O}$ et une bande entre 1500 et 1600 cm^{-1} associée à la liaison $\text{C}=\text{C}$.

4) Préciser les changements attendus sur chacun des deux spectres lors de la transformation de A en B.

On observe dans B un plan de symétrie passant par la double liaison. Ainsi on attend deux groupes de protons équivalents pour 4H et 6h. Leurs signaux respectifs sur le spectre RMN sont un triplet et un quadruplet. Quant au spectre IR, on attend simplement la disparition du signal de la double liaison, c'est-à-dire la bande entre 1500 et 1600 cm^{-1} . Comme la cétone était conjuguée dans A et ne l'est plus dans B, il est attendu que son signal soit rehaussé de 10 à 20 cm^{-1} .

5) On veut savoir si le produit indésirable C a été obtenu ou non. Proposer méthode d'analyse pour déterminer s'il a été obtenu et détailler les résultats attendus.

a) De manière quantitative (trois méthodes).

On peut proposer :

Analyse IR : On doit observer une bande large vers 3500 cm^{-1} .

Analyse RMN : On doit observer un H seul en quintuplet.

CCM : On doit observer un produit sur la CCM qui élue sans doute assez peu.

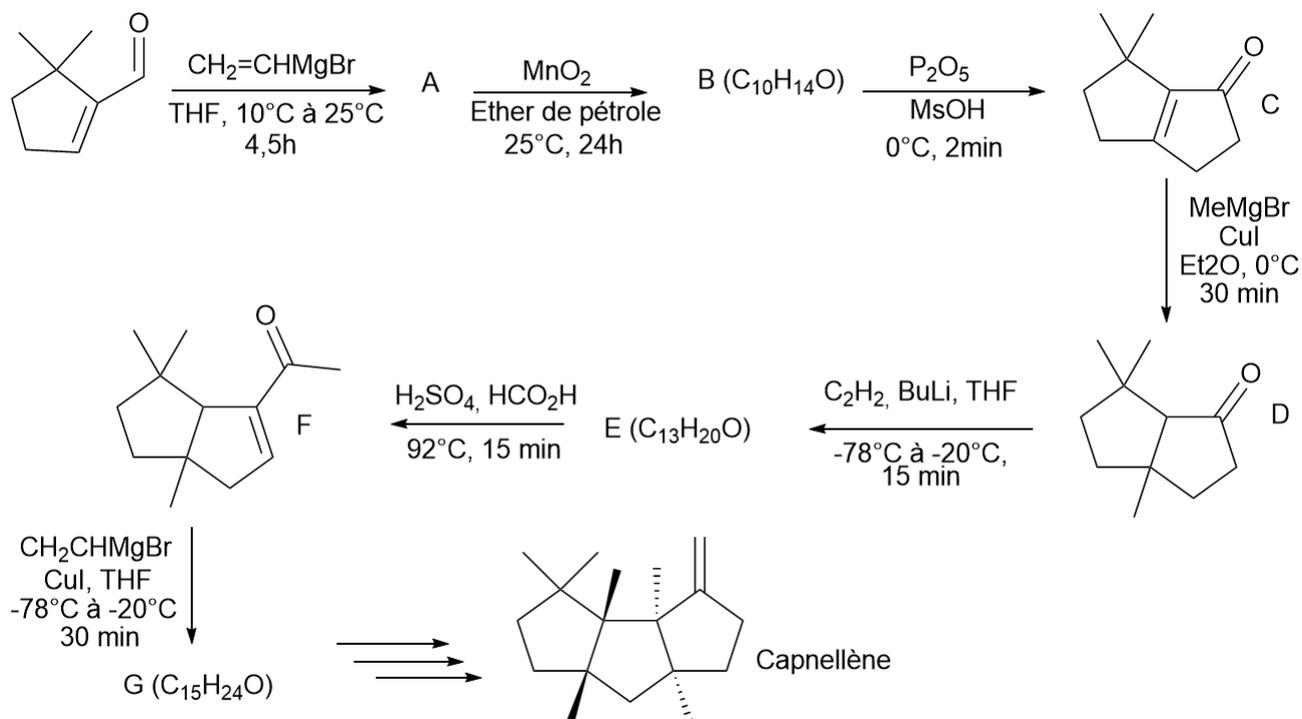
b) De manière qualitative (deux méthodes).

On peut procéder par IR ou par RMN en comparant les intégrations des signaux attribués.

Exercice 12: Synthèse du Capnellene

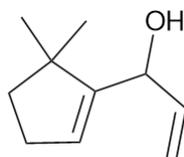


On considère la synthèse du capnellene, décrite ci-dessous :



- 1) Identifier le produit A. Proposer un mécanisme pour son obtention. On précise qu'une hydrolyse acide a été réalisée suite aux conditions indiquées.

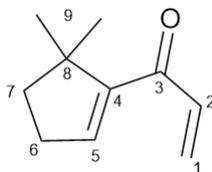
Il s'agit de l'addition nucléophile d'un organomagnésien sur un aldéhyde. Le mécanisme est dans le cours. On obtient le produit suivant :



- 2) Identifier B à partir des données spectroscopiques suivantes :

- Spectre IR : bandes à 1650 , 1715 cm^{-1} , aucune bande au dessus de 3000 cm^{-1} .
- Spectre RMN : $1,16\text{ ppm}$ (s, 6H) ; $1,77\text{ ppm}$ (t, 2H) ; $2,49\text{ ppm}$ (dt, 2H) ; $6,20\text{ ppm}$ (m, 2H) ; $6,46\text{ ppm}$ (dd, 1H) ; $6,62\text{ ppm}$ (t, 1H)

A partir des données IR, on voit que la bande à 1715 cm^{-1} indique une liaison $\text{C}=\text{O}$. Les bandes à 1650 cm^{-1} sont sans doute des $\text{C}=\text{C}$. On propose la numérotation suivante pour B :



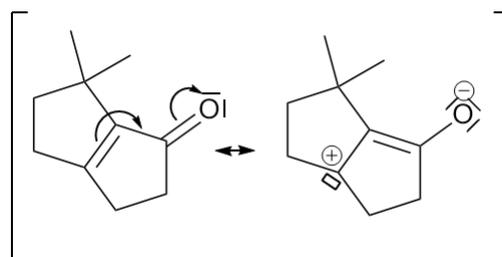
On peut alors identifier selon le tableau suivant :

δ (ppm)	Intégration	Couplage	Attribution & justification
1,16	6	Singulet	H ₉ car seul groupe de 6 H équivalents.
1,77	2	Triplet	H ₇ car intègre pour 2 H et possède 2 voisins équivalents
2,49	2	Doublet détriplé	H ₆ car intègre pour 2 H et possède 2 voisins équivalents + 1 voisin d'après le couplage
6,20	2	Multiplet	H ₁ car c'est le dernier groupe de 2 H. Multiplet néanmoins difficile à expliquer...
6,46	1	Doublet dédoublé	H ₂ car c'est le dernier qui reste. Le doublet dédoublé semble également difficile à expliquer...
6,62	1	Triplet	H ₅ car couple avec les 2 H de H ₆ pour avoir un triplet.

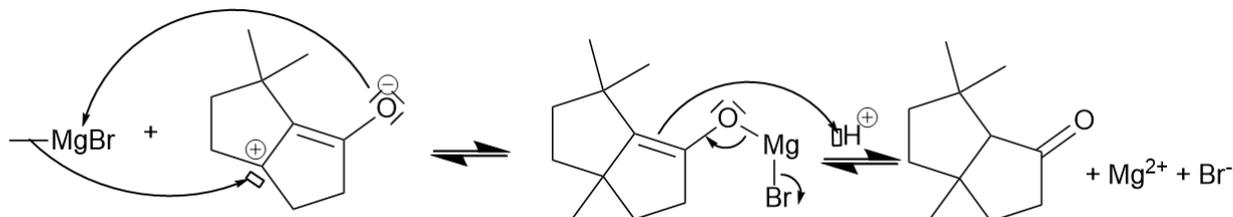
NB : les couplages non expliqués sont liés au fait que les 2 1 ne sont pas équivalents. Tout s'explique alors même si ce n'était pas attendu (on le voit assez peu).

- 3) Montrer que C possède deux sites électrophiles. En déduire un mécanisme pour l'obtention de D. Quelle est le type de sélectivité observée ?

On peut déjà dire que le carbone du carbonyle est électrophile du fait de l'effet inductif attracteur de l'oxygène. De plus, on peut dessiner les formes mésomères suivantes afin de montrer le 2e site nucléophile :



Il s'agit d'une régiosélectivité (si l'on considère l' α énone comme une fonction unique). Sinon c'est de la chimiosélectivité (alcène vs cétone). Le mécanisme est le suivant :

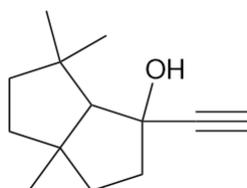


- 4) Donner la structure de l'acétylène C₂H₂ ainsi que son produit de réaction avec le butyllithium.

L'étylène a pour structure HC≡CH. On sait que c'est une fonction déprotonable donc on peut obtenir la base éthylénure de lithium HC≡CLi.

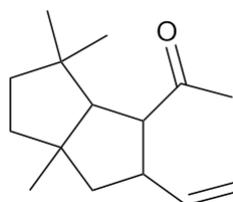
- 5) Identifier la réactivité de l'intermédiaire ainsi observé. En déduire la structure de E.

L'intermédiaire obtenu est alors un très bon nucléophile. On observe une addition nucléophile sur la cétone par analogie avec les organomagnésiens. On obtient :



- 6) Discuter des sites électrophiles de F. En déduire la structure de G par analogie avec l'étape similaire précédente.

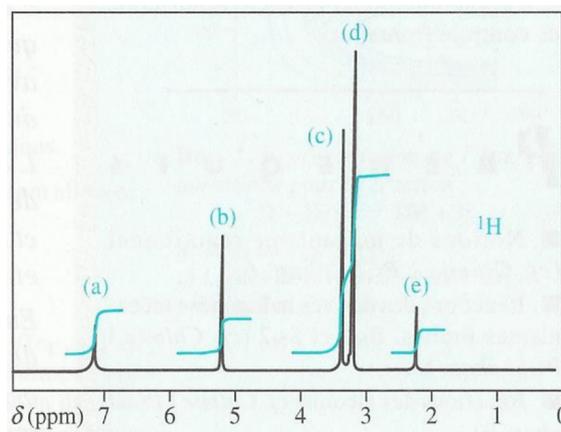
On peut à nouveau faire des formes mésomères comme précédemment qui montrent que l'alcène est conjugué avec la cétone et on observe alors un second site électrophile. Si on conserve la sélectivité précédente observée, c'est la double liaison C=C qui est affectée. On obtient alors :



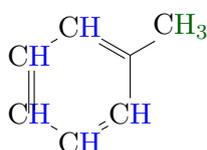
Exercice 13: Composition d'un mélange



Le spectre RMN ci-contre est le spectre d'un mélange de toluène (méthylbenzène), 1,2-dimethoxyéthane et de dichlorométhane. Attribuer les signaux et déterminer la composition du mélange.



On dessine les molécules du mélange :



Il faut se méfier de l'intégration, car les composés du mélange n'ont pas les mêmes proportions et donc l'intégration en est affectée. Différents signaux sur un même composé auront des intégrations comparables. Cela fournit un indice sur l'attribution, d'où le commentaire dans le tableau : petit/moyen/grand. D'après les protons équivalents déterminés précédemment, on attend 5 signaux. On attribue les signaux avec le tableau :

Numéro de signal	δ (ppm)	Intégration	Couplage	Attribution & justification
1	2.2	Petite, 0.3cm	Singulet	H : Petit car le signal des aromatiques est également petit. Singulet sans couplage. Intègre pour 3 H.
2	3.3	Grande, 1.3cm	Singulet	H : Intègre pour 6 H sur un composé concentré. Singulet.
3	3.5	Grande, 0.9 cm	Singulet	H : Intègre pour 4 H sur un composé concentré. Singulet.
4	5.2	Petit, 0.6cm	Singulet	H : Intègre pour 2H sur un composé moyennement concentré. Singulet.
5	7	Petit, 0.6 cm	Singulet large	H Déplacement chimique et forme élargie caractéristique d'un noyau aromatique. Intègre donc pour 6H.

Une fois les signaux attribués, on précise l'intégration relative à chaque signal :

Toluène : 8 hydrogènes pour 0.9 cm donc 1 hydrogène correspond à 0,11 cm

1,2-diméthoxyéthane : 10 hydrogènes pour 2,2 cm donc 1 hydrogène correspond à 0,22 cm

Dichlorométhane : 2 hydrogènes pour 0,6 cm donc 1 hydrogène correspond à 0,3 cm.

On a alors les proportions :

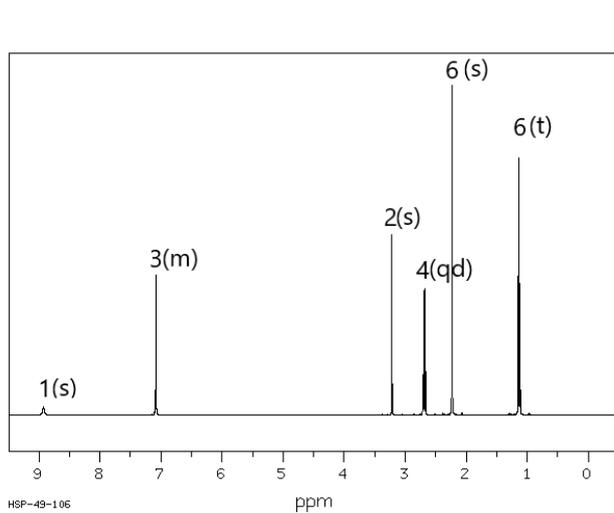
$$\%_{1,2\text{-diméthoxyéthane}} \simeq 2\%_{\text{toluène}} \quad \text{et} \quad \%_{\text{dichlorométhane}} \simeq 3\%_{\text{toluène}}$$

Finalement il y a alors 50% de dichlorométhane, 33% de 1,2-diméthoxyéthane et 17% de toluène.

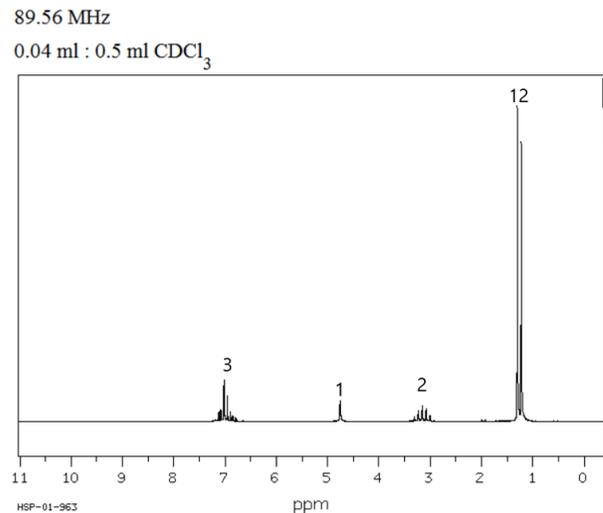
Exercice 14: Mélange lidocaïne/propofol



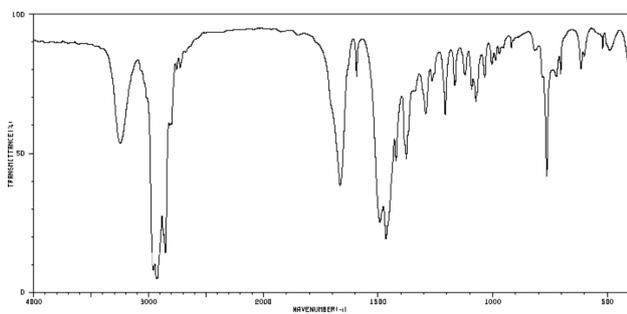
Le propofol est un anesthésique injecté en intraveineuse ce qui peut provoquer des douleurs. Par conséquent, il est souvent associé à la lidocaïne pour réduire ces dernières. On donne ci-dessous les spectres RMN et IR de la lidocaïne et du propofol.



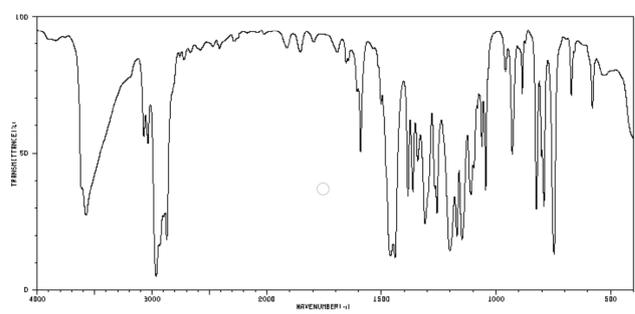
(a) Spectre RMN de la lidocaine



(b) Spectre RMN du propofol

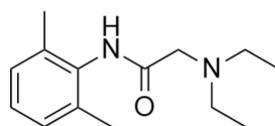


(c) Spectre IR de la lidocaine

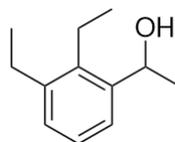


(d) Spectre IR du propofol

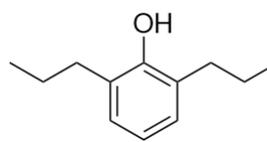
La structure de la lidocaine est donnée ci-dessous, ainsi que quatre possibilités pour le propofol :



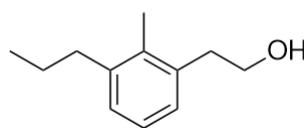
(e) La lidocaine



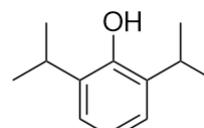
(f) Possibilité 1



(g) Possibilité 2



(h) Possibilité 3



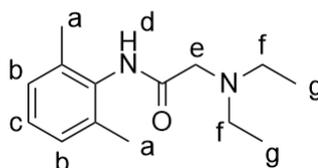
(i) Possibilité 4

1) Exploiter les spectres IR de la lidocaine et du propofol.

Pour le spectre IR de la lidocaine, on observe le pic à 1700 cm^{-1} associée à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$. On a de plus le signal de la vibration de la liaison $\text{N}-\text{H}$ vers 3200 cm^{-1} . Pour le spectre IR du propofol, on observe la bande vers 3500 cm^{-1} de la vibration $\text{O}-\text{H}$ et les pics vers 1450 cm^{-1} associés aux vibrations des $\text{C}=\text{C}$ aromatiques.

2) Attribuer les signaux du spectre RMN de la lidocaine.

On précise les groupes de H équivalents pour la lidocaine :



On peut ensuite attribuer :

Numéro de signal	δ (ppm)	Intégration	Couplage	Attribution & justification
1	1	6H	Triplet	Hg intègrent pour 6H et couplent avec 2 voisins équivalents (Hf).
2	2,2	6H	Singulet	Ha intègrent pour 6H équivalents sans voisins.
3	2,7	4H	Quadruplet	Hf intègrent pour 4h et couplent avec 3 voisins équivalents (Hg).
4	3,3	2H	Singulet	He : seul à intégrer pour 2H.
5	7	3H	Multiplet	Hb et Hc qui intègrent pour 3H dont les signaux se recouvrent d'où le multiplet.
6	9	1H	Singulet large	Hd intègre pour 1 seul H, signal large (lié à N) et sans couplage.

3) Identifier la structure du propofol à l'aide du spectre RMN.

Il y a une intégration pour 12 H donc 4 CH_3 équivalents dans la molécule. La seule possibilité est donc la 4.

4) On analyse un flacon de médicament contenant du propofol et de la lidocaïne. On cherche à déterminer les proportions de chaque constituant. On donne les signaux du spectre RMN et les hauteurs de la courbe d'intégration associée :

δ (ppm)	Forme	Hauteur	δ (ppm)	Forme	Hauteur
8,9	Singulet	2 mm	2,7	Quadruplet	8 mm
7	Multiplet	18 mm	2,2	Singulet	12 mm
4,75	Singulet	4 mm	1,15	Multiplet	60 mm
3,2	Multiplet	18 mm			

a) Identifier les signaux de chaque molécule.

δ (ppm)	Forme	Hauteur	Molécule
8,9	Singulet	2 mm	Lidocaïne
7	Multiplet	18 mm	Lidocaïne + Propofol
4,9	Singulet	4 mm	Propofol
3,2	Multiplet	18 mm	Lidocaïne + Propofol
2,7	Quadruplet	8 mm	Lidocaïne
2,2	Singulet	12 mm	Lidocaïne
1,15	Multiplet	60 mm	Lidocaïne + Propofol

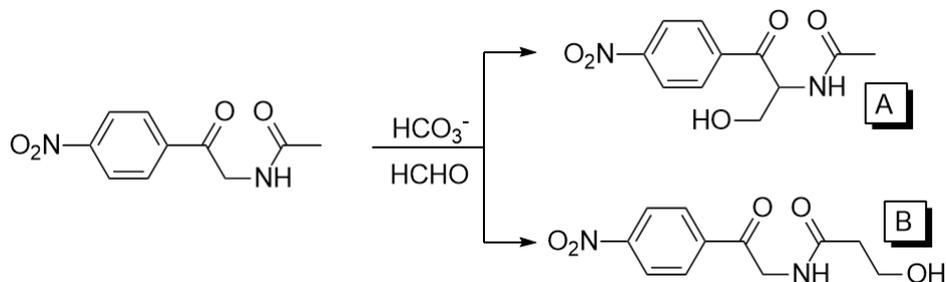
b) En déduire les proportions relatives des deux médicaments.

A l'aide du signal à 2,2 ppm, on voit que 12 mm correspondent à 6H pour la lidocaïne. A l'aide du signal à 4,9 ppm, on voit que 1H du propofol correspond à 4 mm. Ainsi il y a deux fois plus de propofol que de lidocaïne, on a donc un mélange lidocaïne/propofol en proportion 33 :67.

Exercice 15: Sélectivité d'une synthèse



On considère la réaction de synthèse décrite ci-dessous :

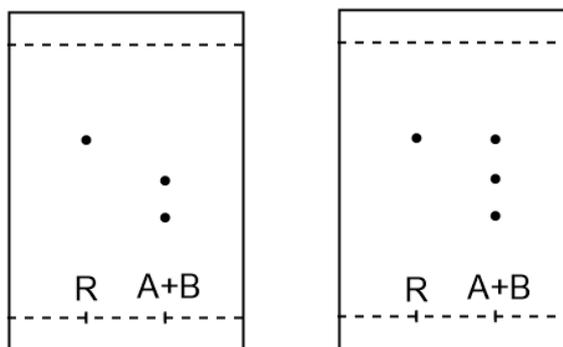


Le brut réactionnel est traité et purifié. On obtient un mélange des deux produits. On réalise les analyses de routine : CCM, IR et RMN. On obtient les signaux suivants sur le spectre RMN (tous ne sont pas précisés) :

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration
1,9	singulet	1
2,4	triplet	1,3
4,5	singulet	1,3
4,8	triplet	1
8,3	multiplet	2,6
8,4	multiplet	4

- 1) Préciser la CCM à effectuer et le résultat attendu. Préciser également les conclusions que l'on peut en attendre.

On dépose sur la CCM le réactif de départ ainsi que le mélange de produit. Dans le cas où on possède les produits finaux purs, on peut également les déposer. On peut obtenir deux possibilités, selon si tout le réactif de départ a réagi ou non :



(a) Réactif totalement consommé (b) Réactif encore présent

On peut donc savoir si la réaction a été totale ou non. Il n'est en revanche pas possible de quantifier le rapport de A et de B.

- 2) Préciser les signaux attendus sur le spectre IR. Peut-on différencier les produits A et B ?

Pour A : 1) pic fin et intense pour C=O (cétone) vers 1650 cm^{-1} ; 2) pic fin et intense pour C=O (amide) vers 1700 cm^{-1} ; 3) bande large vers 3300 cm^{-1} pour O-H (alcool); 4) pics fins et intenses vers 1500 cm^{-1} pour les C=C (aromatiques).

Pour B : Mêmes signaux attendus mais non parfaitement superposés.

Pour le réactif (s'il en reste) : Mêmes signaux, à l'exception de la OH.

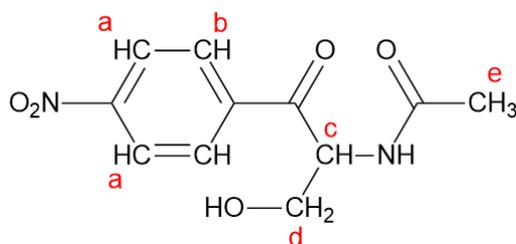
Sans doute que les liaisons N-O et N-H sont caractéristiques mais il faudrait les tables pour préciser davantage. En tout cas, il va être difficile de faire le tri entre tout le monde.

- 3) Attribuer les signaux du spectre RMN aux produits A et B mélangés et plus précisément aux hydrogènes de A et B respectivement. Préciser les signaux manquants, leur forme et leur intégration attendue.

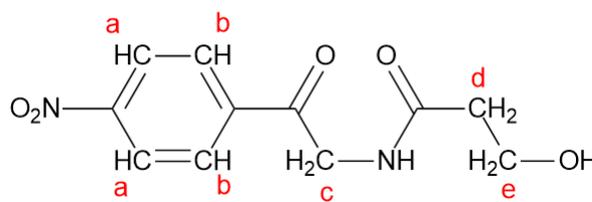
La première difficulté est de faire le tri entre les signaux de A et de B. Au vu des intégrations, on peut partir du principe (il pourrait y avoir des surprises...) que les entiers sont associés à un produit et les non-entiers à un autre produit. On a donc :

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	Molécule
1,9	singulet	3	1
2,4	triplet	1,3	2
4,5	singulet	1,3	2
4,8	triplet	1	1
8,3	multiplet	2,6	2
8,4	multiplet	4	1

On vérifie en tout cas que pour une molécule donnée, le rapport de deux intégrations donne bien un nombre entier. On peut ensuite identifier les H équivalents sur chaque molécule :



(c) Molécule A



(d) Molécule B

On peut donc prévoir les signaux attendus pour A :

- H_a : 2H, doublet
- H_b : 2H, doublet
- H_c : 1H, triplet
- H_d : 2H, doublet
- H_e : 3H, singulet

Et pour B :

- H_a : 2H, doublet
- H_b : 2H, doublet
- H_c : 2H, singulet
- H_d : 2H, triplet
- H_e : 2H, triplet

On peut donc identifier et attribuer :

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	Molécule	Attribution
1,9	singulet	3	A	H_e
2,4	triplet	1,3	B	H_d ou H_e
4,5	singulet	1,3	B	H_c
4,8	triplet	1	A	H_c
8,3	multiplet	2,6	B	H_a et H_b
8,4	multiplet	4	A	H_a et H_b

- 4) Préciser et quantifier la sélectivité de la réaction.

Il s'agit de régiosélectivité. On sait que tous les signaux du groupe à i H équivalents de la molécule *mol* s'écrivent comme :

$$I_{i,mol} = k[mol]n_i \text{ avec } k \text{ une constante de proportionnalité identique pour tous les signaux}$$

On a donc si on considère deux signaux de même nombre de H chez A et B (par exemple les multiplets) :

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{I_A}{I_B}$$

On a donc :

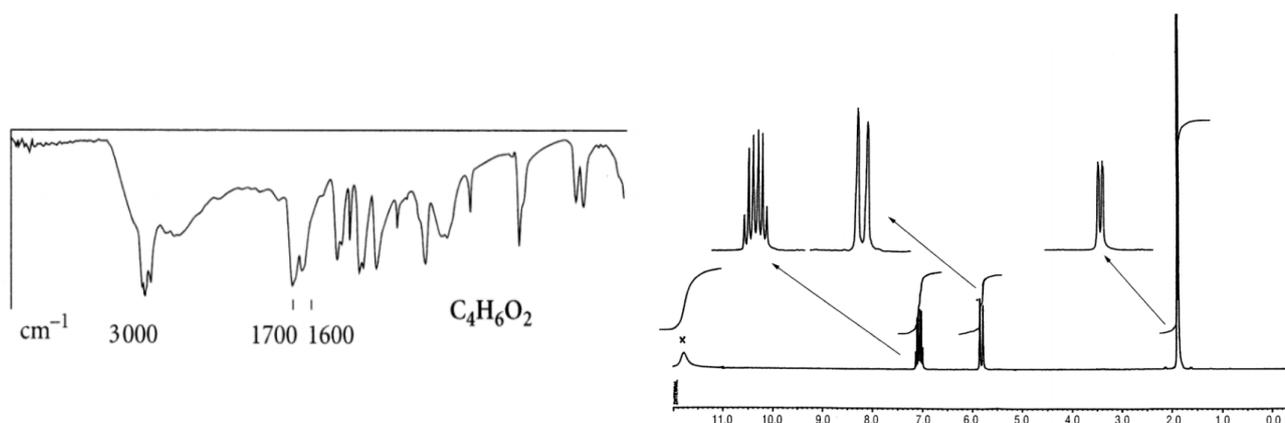
$$s_a = \frac{[A]}{[A] + [B]} = \frac{I_A}{I_A + I_B} = 0,61$$

$$s_b = \frac{[B]}{[A] + [B]} = \frac{I_B}{I_A + I_B} = 0,39$$

Exercice 16: Détermination de structure



On cherche le composé de formule brute $C_4H_6O_2$. Pour ce faire, on donne les spectres IR et RMN de ce composé. On indique que sur le spectre RMN, les intégrales tracées en noir représentent les courbes d'intégration.



On calcule le nombre d'insaturations et de cycles :

$$n = \frac{2 \times n^{IV} + n^{III} - n_I + 2}{2} = \frac{4 \times 2 - 6 + 2}{2} = 2$$

Il y a donc deux insaturations ou cycles.

On analyse ensuite le spectre IR : Il y a une bande large à 3000 cm^{-1} ce qui signale une liaison O-H d'un acide carboxylique. Les bandes vers 1700 cm^{-1} confirment cela. On a donc trouvé une insaturation sur les deux.

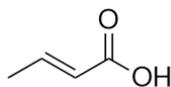
On analyse le spectre RMN :

Signal (ppm)	Intégration	Forme	Commentaire
12	1H	Large et peu résolue	H du COOH
7	1 H	Multiplet	H voisin de 3+1 H
6	1H	Doublet	1H voisin
2	3H	Doublet	1 H voisin

On a donc les signaux de 6 hydrogènes, comme attendu, il n'y aura alors pas de surprises. On en déduit la présence de :

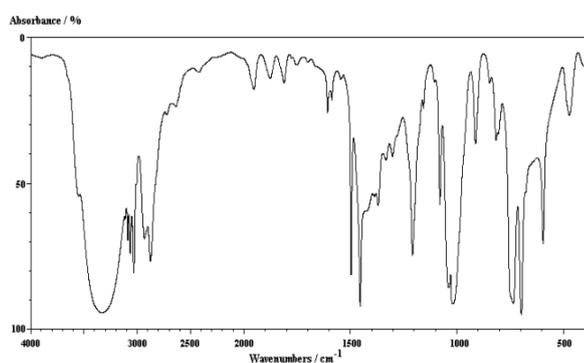
- 1) 1 CH_3 avec 1 hydrogène voisin, celui du multiplet.
- 2) 1 CH avec 1 hydrogène voisin, celui du multiplet.
- 3) 1 CH avec 3+1 hydrogènes voisins.
- 4) 1 COOH en bout de chaîne.

Avec ces fragments, on peut éliminer la présence de cycle. En effet, l'acide carboxylique et le méthyle ne peuvent pas être dans un cycle. Il y a donc sans doute une liaison C=C au milieu. On propose finalement :

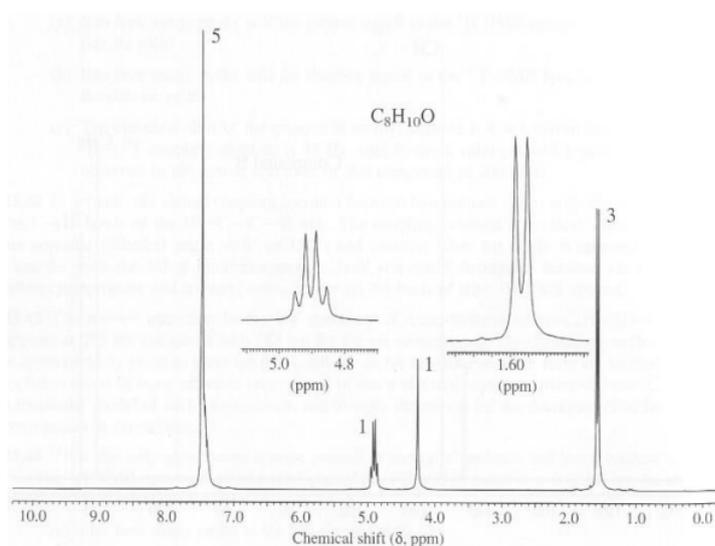


Exercice 17: Détermination de structure 2 ■■■■□

On cherche le composé cyclique de formule brute $C_8H_{10}O$. Pour ce faire, on donne les spectres IR et RMN de ce composé.

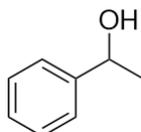


(a) Spectre IR



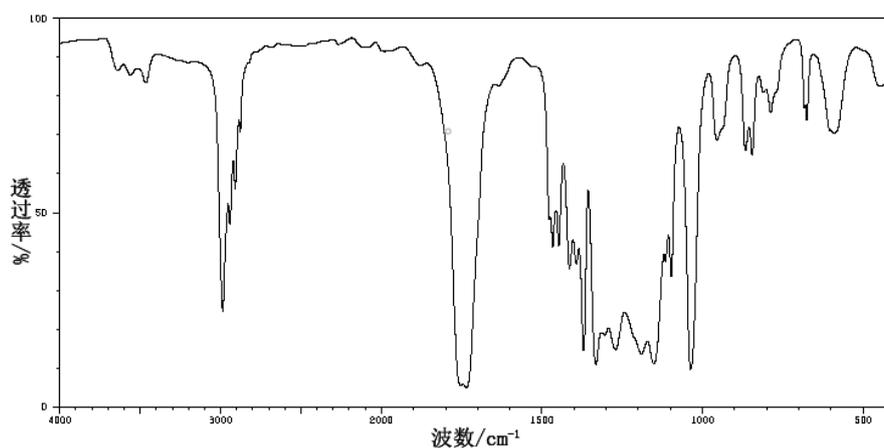
(b) Spectre RMN

On applique la méthode du cours et on identifie rapidement le noyau aromatique (4 insaturations et un massif vers 8 ppm en RMN). On a alors la molécule suivante :

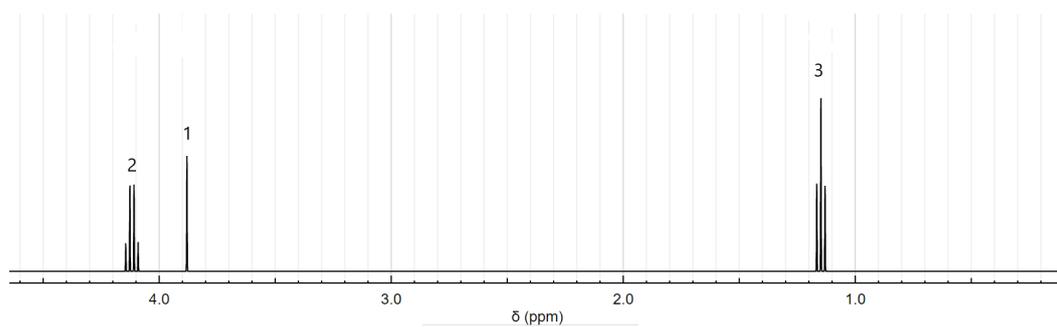


Exercice 18: Détermination de structure 3 ■■■■□

Identifier la structure du composé dont la formule brute est $C_7O_4H_{12}$.



(c) Spectre IR



(d) Spectre RMN

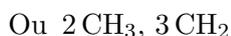
On détermine le nombre d'insaturations et de cycles :

$$n = \frac{7 \times 2 - 12 + 2}{2} = 2$$

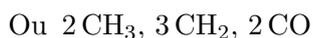
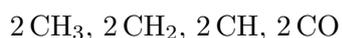
Il y a donc deux insaturations ou cycles.

Sur le spectre IR on constate un pic intense et élargi vers 1750 cm^{-1} . Cela indique une liaison $\text{C}=\text{O}$ au moins. L'élargissement du pic est suspect et laisse entendre un piège.

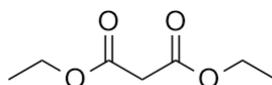
Sur le spectre RMN, on observe un total de 6 protons ce qui est très étrange quand on en attend 12. On comprend alors que l'intégration de tous les signaux doivent être multipliés par 2. On a donc des signaux pour 4, 2 et 6 hydrogène. On en déduit alors l'existence d'un plan de symétrie dans la molécules. On a donc comme fragments possibles :



Il est également probable que les deux insaturations soient liées à la même liaison $\text{C}=\text{O}$ de part et d'autre du plan de symétrie. Cela expliquerait l'élargissement observé. On a donc :



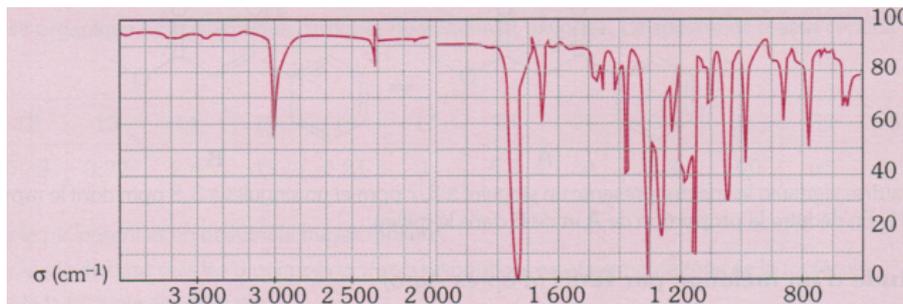
On peut éliminer la première proposition car il y a un carbone de trop d'après la formule brute. On a donc les fragments : $2 \text{CH}_3, 3 \text{CH}_2, 2 \text{CO}$. Il ne reste plus qu'à exploiter le spectre RMN pour trouver :



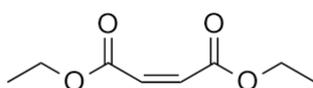
Exercice 19: Détermination de structure 4



Identifier la structure du composé dont la formule brute est $C_8O_4H_{12}$. On précise de plus que le composé absorbe les rayonnements à 227 nm.



Cet exercice est similaire au précédent, y compris pour le plan de symétrie. On trouve à la fin :



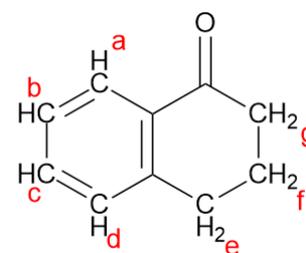
Notons cependant qu'il est difficile d'avoir accès à la configuration de la double liaison.

Exercice 20: Etude de la tétralone



On considère la tétralone dont la structure est donnée ci-dessous. On indique de plus les signaux RMN, enregistré à 300 MHz, associé à leur multiplicité, leur intégration et le cas échéant à leur constante de couplage.

δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	J (Hz)
2,08-2,20	multiplet	2H	
2,65	triplet	2H	7
2,94	triplet	2H	7
7,25	doulet de doublets	1H	8 et 1
7,28	doulet de doublets dédoublés	1H	8,8 et 1
7,45	doulet de doublets dédoublés	1H	8,8 et 1
8,02	doulet de doublet	1H	8 et 1



La tétralone

1) Indiquer en ppm l'écart entre deux signaux séparés par un couplage de 8 Hz dans ce spectre.

On effectue la conversion selon la formule :

$$J(\text{ppm}) = \frac{J(\text{Hz})}{\nu_0} 10^6 = 0,026 \text{ ppm}$$

- 2) Discuter de l'influence de la fréquence de fonctionnement du spectromètre RMN sur les déplacements chimiques des signaux et sur le spectre dans sa globalité.

Les valeurs en ppm ne sont pas influencées par la fréquence du spectrophotomètre. En revanche, dans la mesure où J (Hz) ne dépend pas de la fréquence du spectrophotomètre, $J(\text{ppm})$ est d'autant plus petit que la fréquence est grande. Ainsi, les signaux sont plus regroupés sur un spectrophotomètre à haute fréquence et cela peut éviter des chevauchements entre les signaux. Le spectre est donc plus facilement lisible.

- 3) Attribuer les signaux du spectre de la tétralone. Justifier les couplages sachant qu'on envisagera des couplages d'hydrogène non directement voisins dans le noyau aromatique.

L'énoncé a déjà précisé les groupes d'hydrogène équivalents pour la tétralone. On peut directement attribuer :

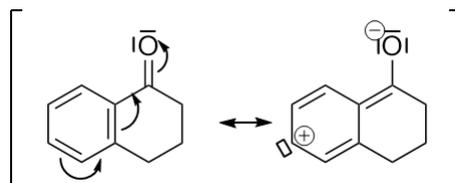
δ (ppm)	Multiplicité	Intégration	Attribution	Justification
2,08-2,20	multiplet	2H	H_f	On attend un triplet de triplet
2,65	triplet	2H	H_e	Doublet pour 2H le moins déblindé
2,94	triplet	2H	H_g	Doublet pour 2H le plus déblindé
7,25	douplet de doublet	1H	H_d	<i>cf infra</i>
7,28	ddd	1H	H_c	<i>cf infra</i>
7,45	ddd	1H	H_b	<i>cf infra</i>
8,02	douplet de doublet	1H	H_a	<i>cf infra</i>

Revenons sur l'attribution des signaux aromatiques et de leur couplage :

- L'énoncé indique qu'il y a des couplages plus lointains que d'habitude. Ainsi, H_a couple avec H_b , comme d'habitude, et avec H_c , pas comme d'habitude. On explique donc le doublet de doublet. De même pour H_d . Comme H_a est plus déblindé que H_d en raison de la cétone plus proche, alors on peut identifier H_a et H_d sans ambiguïté.
- Il nous reste H_b et H_c . Avec les couplages lointains, H_b couple avec H_a , H_c et H_d ce qui explique bien le doublet de doublets dédoublés. C'est la même explication pour H_c . Difficile d'être plus précis sur qui est qui pour le moment. On aurait envie de dire qu'au vu du déblindage, c'est H_b le plus proche de la cétone donc il est le plus déblindé et H_c est le plus blindé des deux.

- 4) On indique que le signal associé au proton noté b est celui à 7,28 ppm alors que celui associé au proton c est à 7,45 ppm. Justifier.

Ah flute, ça ne correspond pas à notre hypothèse, il y a un effet électronique qui entre en jeu et que l'on avait pas encore pris en compte. Bon bah comme d'habitude, quand il y a un effet électronique bizarre, on pense aux formes mésomères possibles :



Bon bah voilà. On voit que les formes mésomères indiquent que H_c est lié à un carbone chargé

$\delta+$ par effet mésomère attracteur de la fonction cétone. Ainsi, H_c est plus déblindé que H_b .

Exercice 21: Composition d'un désherbant ■■■■

Le métocrop, ou acide 2-(2'-methyl-4'-chloro)phenoxypropanoïque et le 2,4 D, ou 2-(2',4'-dichloro)-phenoxyethanoïque, sont deux composés organochlorés utilisés dans certains désherbants. On cherche à analyser la composition d'un produit commercial. Pour cela le spectre ^1H RMN à 300 MHz de chaque composé a été réalisé. On obtient les résultats dans les deux tableaux ci-dessous :

Spectre 1 :

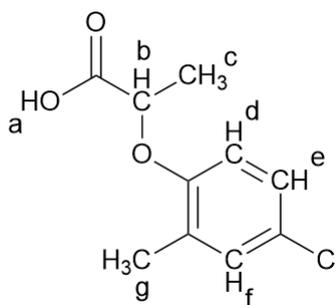
δ (ppm)	1,49	2,14	4,44	6,57	7,02	7,06
Forme du signal	d	s	qd	d	d.d	d
3J (Hz)	x	x	x	8,6	8,6 ; 2,6	2,6

Spectre 2 :

δ (ppm)	4,38	6,72	7,12	7,31
Forme du signal	s	d	d.d.	d
3J (Hz)	x	8,8	8,8 ; 2,4	2,4

1) Attribuer chaque signal aux protons associés pour les deux spectres.

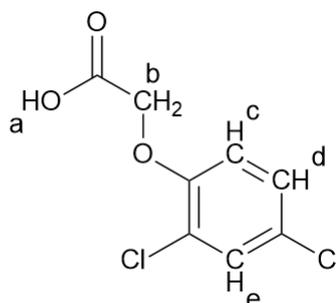
On dessine le métocrop et on précise les groupes de H équivalents :



On peut ensuite attribuer :

Numéro de signal	δ (ppm)	Intégration	Couplage	Attribution & Justification
1	1,49	1H	d	Doublet peu déblindé, c'est Hc.
2	2,14	3H	s	Seul singulet possible, c'est donc Hg.
3	4,44	1H	qd	Seul quadruplet possible, c'est donc Hb.
4	6,57	1H	d	Hd d'après le couplage.
5	7,02	1H	d.d	Couple avec tout le monde, c'est He (sans doute).
6	7,06	1H	d	Hf d'après le couplage.

On dessine le 2,4 D et on précise les groupes de H équivalents :



On peut ensuite attribuer :

Numéro de signal	δ (ppm)	Intégration	Couplage	Attribution & Justification
1	4,38	2H	s	Doublet peu déblindé, c'est Hb.
2	6,72	1H	d	Hc d'après le couplage.
3	7,12	1H	d.d	Couple avec deux autres, Hd sans doute.
4	7,31	1H	d	He d'après le couplage.

2) Déterminer précisément les abscisses, en fréquence (Hz), de tous les pics du 2e spectre.

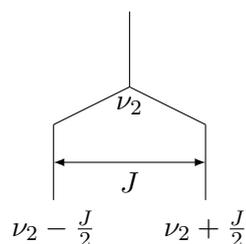
On sait que :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_o}{\nu_o} \times 10^6$$

D'après l'énoncé, $\nu_o = 30010^6$ Hz. Pour le singulet, on calcule simplement :

$$\nu_1 = \frac{\nu_o \times \delta_1}{10^6} + \nu_o = 161410^6 \text{ Hz}$$

Pour le doublet c'est plus compliqué. Représentons le :



On peut alors calculer le centre :

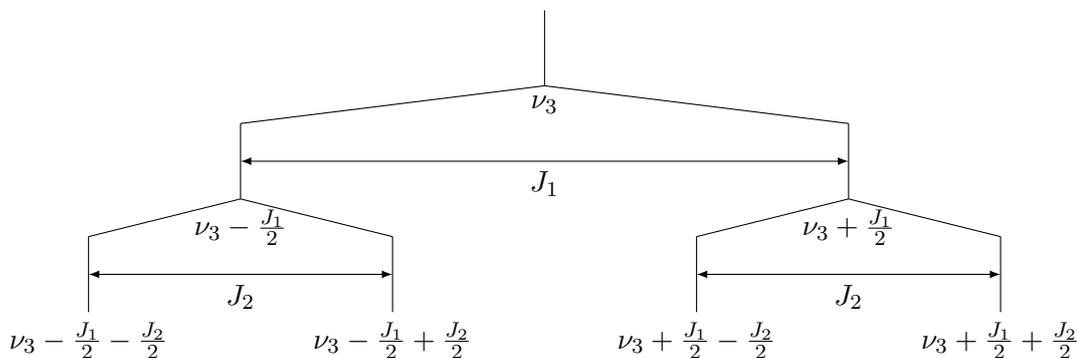
$$\nu_2 = \frac{\nu_o \times \delta_2}{10^6} + \nu_o = 231610^6 \text{ Hz}$$

On a donc :

$$\nu_{2,g} = \nu_2 - \frac{J}{2} = 2315999996 \text{ Hz}$$

$$\nu_{2,d} = \nu_2 + \frac{J}{2} = 2316000004 \text{ Hz}$$

On fait de même pour le doublet de doublet :



On peut donc calculer :

$$\nu_3 = \frac{\nu_o \times \delta_3}{10^6} + \nu_o = 243610^6 \text{ Hz}$$

On a donc :

$$\nu_{3,1} = \nu_3 - \frac{J_1}{2} - \frac{J_2}{2} = 2435999994,4 \text{ Hz}$$

$$\nu_{3,2} = \nu_3 - \frac{J_1}{2} + \frac{J_2}{2} = 2435999996,8 \text{ Hz}$$

$$\nu_{3,3} = \nu_3 + \frac{J_1}{2} - \frac{J_2}{2} = 2436000003,2 \text{ Hz}$$

$$\nu_{3,4} = \nu_3 + \frac{J_1}{2} + \frac{J_2}{2} = 2436000005,6 \text{ Hz}$$

- 3) On réalise une solution aqueuse de désherbant et on l'analyse par RMN. En particulier, on remarque que l'intégration du pic à 2,14 ppm est dix fois plus grande que l'intégration du pic à 4,38 ppm. En déduire les proportions relatives des deux molécules actives.

On note C_1 la concentration de metocrop et C_2 la concentration en 2,4D. Le pic à 2,14 ppm intègre pour 3H et appartient au metocrop. Le pic à 4,38 ppm intègre pour 2H et appartient à 2,4 D. Notons I_1 l'intégration du pic à 2,14 et I_2 l'intégration du pic à 4,38 ppm. On sait que :

$$I_1 = 10I_2$$

On sait de plus que :

$$I_1 = 3AC_1$$

$$I_2 = 2AC_2$$

où A est un facteur de proportionalité inconnu. On en déduit :

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{3C_1}{2C_2}$$

Finalement :

$$C_1 = \frac{I_1}{I_2} \frac{2}{3} C_2 = \frac{20}{3} C_2$$

Données : Constante de couplage 3J sur un cycle phenyl :

$${}^3J_{1-2} = 8 - 10 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{1-3} = 2 - 4 \text{ Hz}$$

$${}^3J_{1-4} = 0 - 1 \text{ Hz}$$