

Analyses spectroscopiques

Capacités

- ☐ Etablir ou confirmer une structure à partir de données spectroscopiques
- ☐ Utiliser la loi de Beer-Lambert
- ☐ Identifier les protons correspondant à différents signaux RMN
- ☐ Extraire d'un spectre les valeurs de déplacement chimique et calculer constantes de couplage.

Attitudes / Conseils / Erreurs fréquentes

- ☐ Dessiner un tableau pour interpréter un spectre RMN ^1H . Les grandes phrases sont souvent incompréhensibles.
 - ☐ On n'observe presque jamais des couplages pour des protons liés à un hétéroatome (O, N, ...)
 - ☐ Identifier, rapidement, grâce à des données spectroscopiques, la présence d'une fonction alcool, aldéhyde, cétone, acide carboxylique ou d'un groupement benzénique au sein d'une molécule.
 - ☐ Utiliser les tables IR et RMN ^1H uniquement pour lever les ambiguïtés lors de la détermination de la structure de la molécule.
- Il est absurde et contre-productif de se précipiter dessus : celles-ci n'indiquent que les valeurs de déplacement chimiques pour les systèmes où un groupement unique exerce un effet sur les hydrogènes voisins. Dans les molécules étudiées, il y a en général plusieurs groupements caractéristiques dont les effets se cumulent : les

valeurs de déplacement chimiques des H réels n'apparaissent donc pas dans les tables. Les informations fournies par les spectres sont, par ordre d'importance :

....

Intégration > Couplages > Position

- ☐ Attention, dans la formule du nombre d'insaturations, le nombre d'atomes trivalents (comme l'azote) apparaît avec un signe +.

Exercice 1 :

Afin de déterminer la concentration massique d'une solution de permanganate de potassium ($\text{K}^+, \text{MnO}_4^-$), on va procéder à un dosage par spectrophotométrie. Pour cela, on commence par préparer des solutions de permanganate de potassium de concentrations connues et on mesure leurs absorbances à $\lambda = 585 \text{ nm}$ dans une cuve de longueur $L = 1,0 \text{ cm}$:

$C_m \text{ (mg.L}^{-1}\text{)}$	10	20	30	40	50
A	0,032	0,068	0,098	0,129	0,167

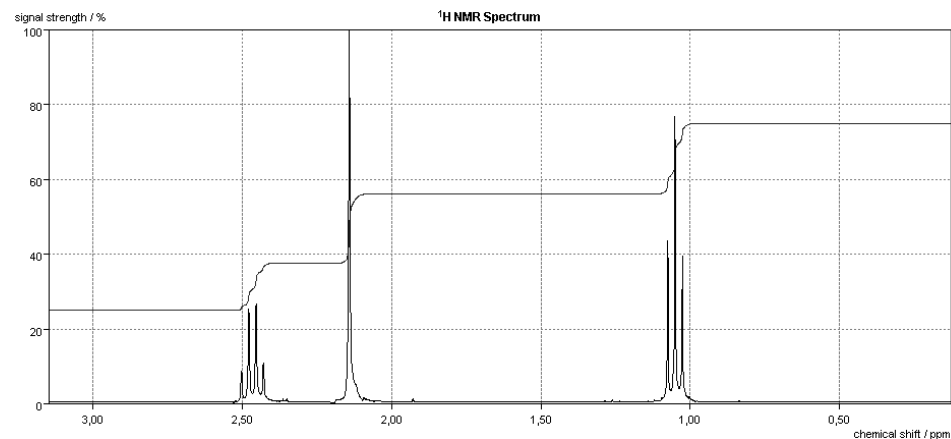
On mesure ensuite l'absorbance de la solution étudiée : $A = 0,108$.

- Pourquoi se place-t-on à $\lambda = 585 \text{ nm}$?
- Déterminer la concentration massique de la solution.

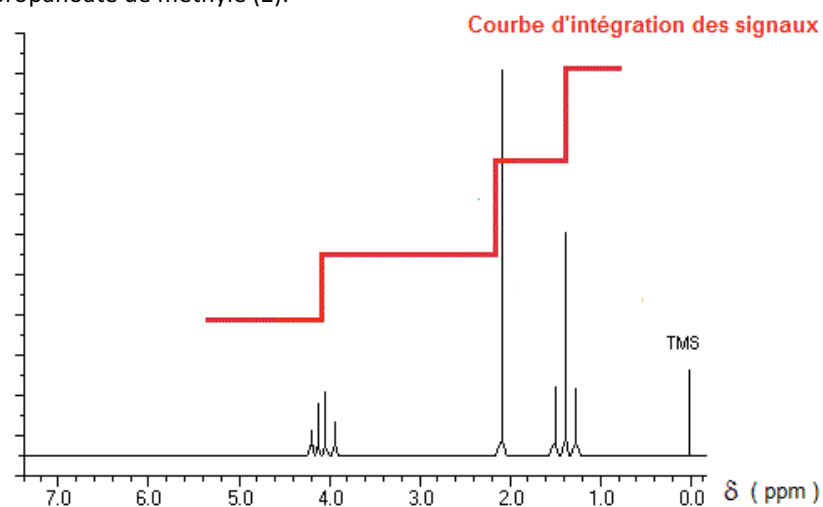
Exercice 2 :

- Un laboratoire a réalisé le spectre de RMN d'une molécule (ci-après). Identifier la molécule parmi les quatre propositions suivantes : acide propanoïque (1), butanone (2), éthanoate de méthyle (3), propanone (4).

PARTIE CHIMIE ORGANIQUE

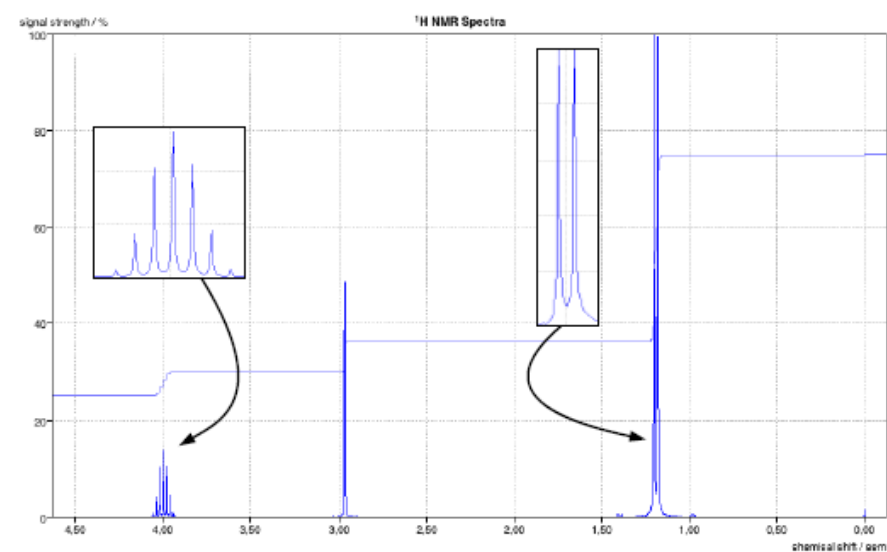
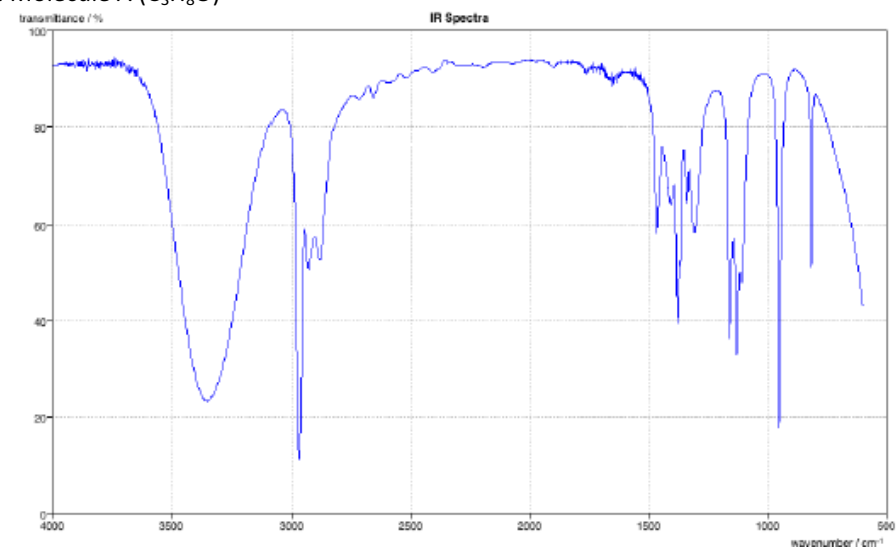


2. Un laboratoire a réalisé le spectre de RMN d'une molécule (ci-après). Identifier la molécule parmi les deux propositions suivantes : éthanoate d'éthyle (1) et propanoate de méthyle (2).



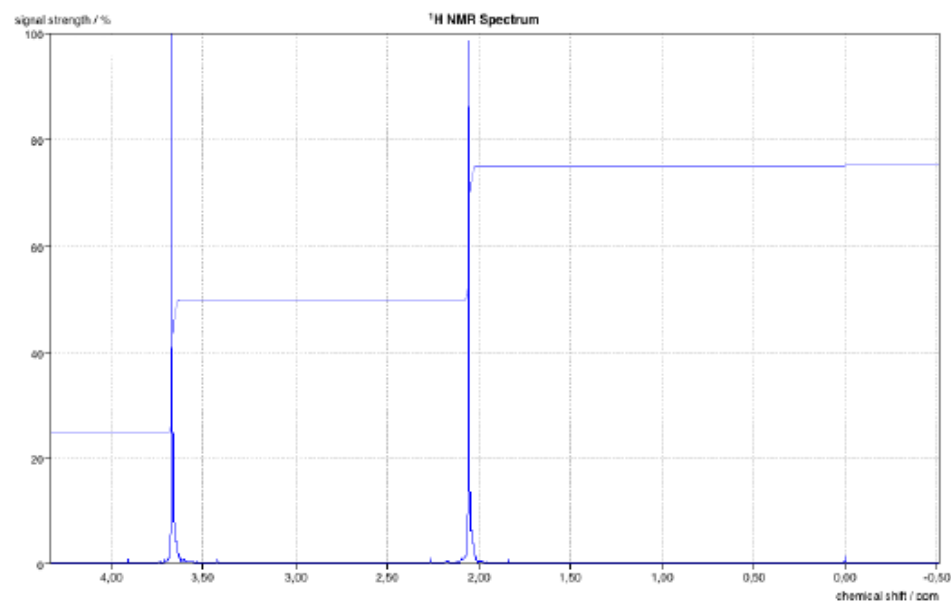
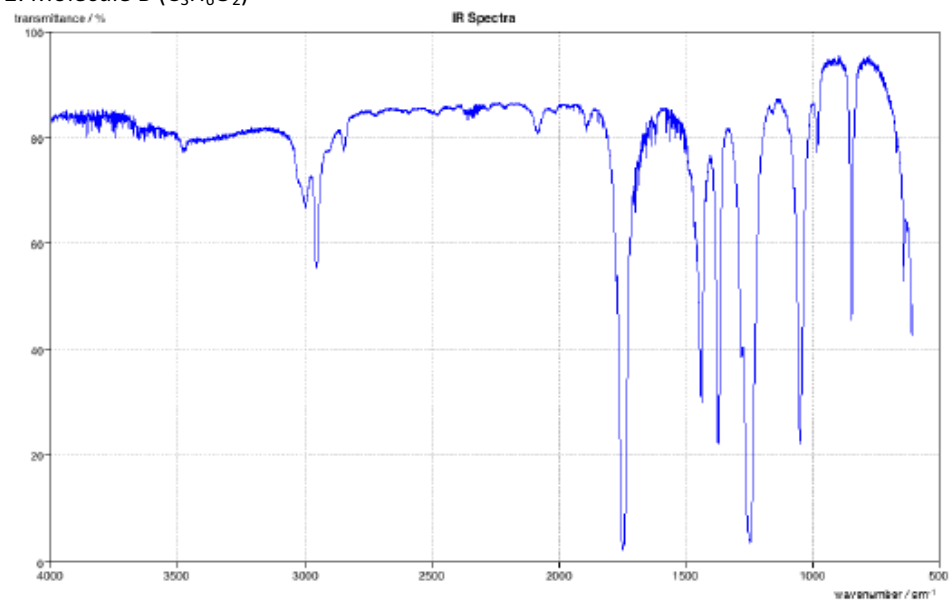
Exercice 3 : détermination de structure

1. Molécule A (C_3H_8O)

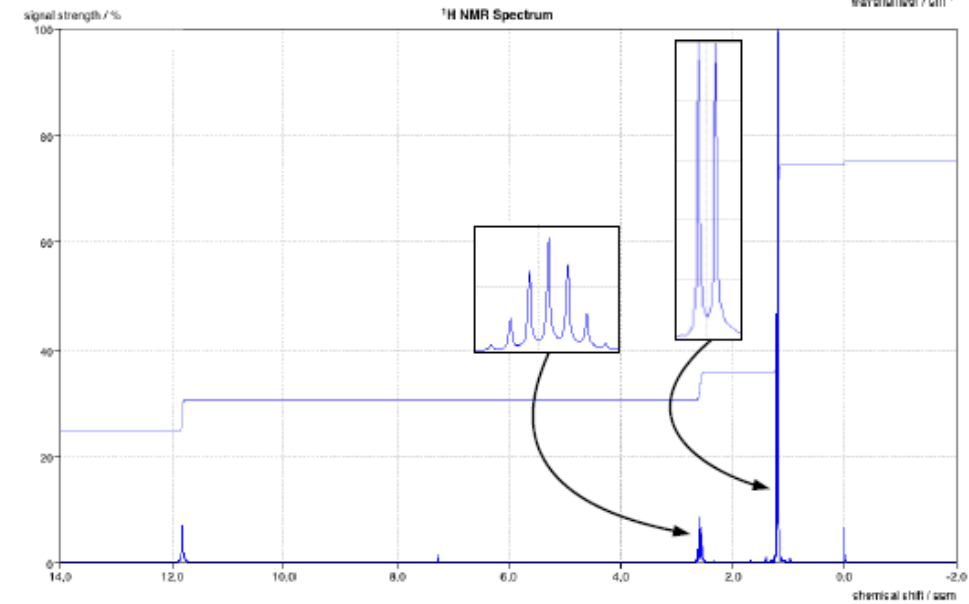
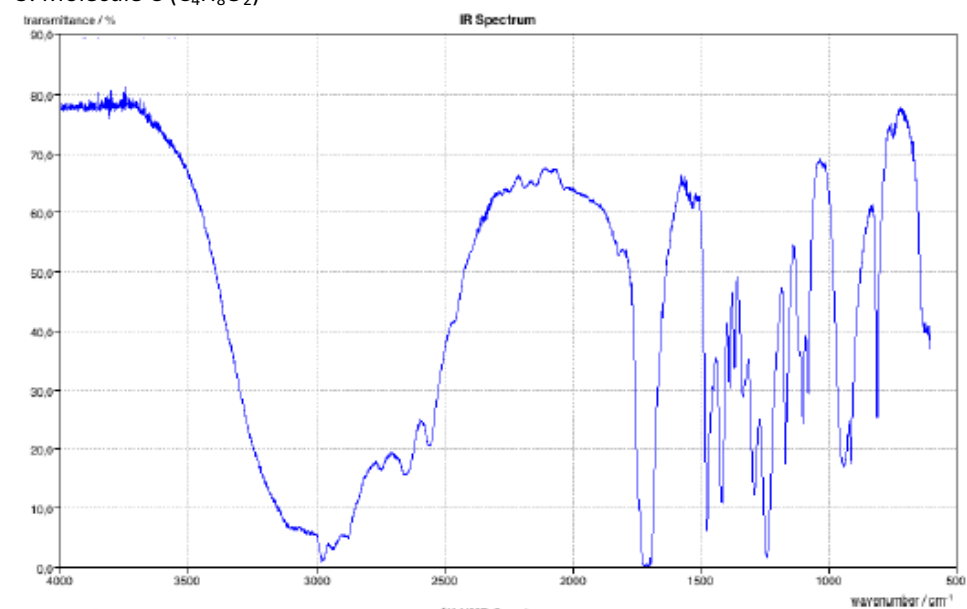


PARTIE CHIMIE ORGANIQUE

2. Molécule B ($C_3H_6O_2$)

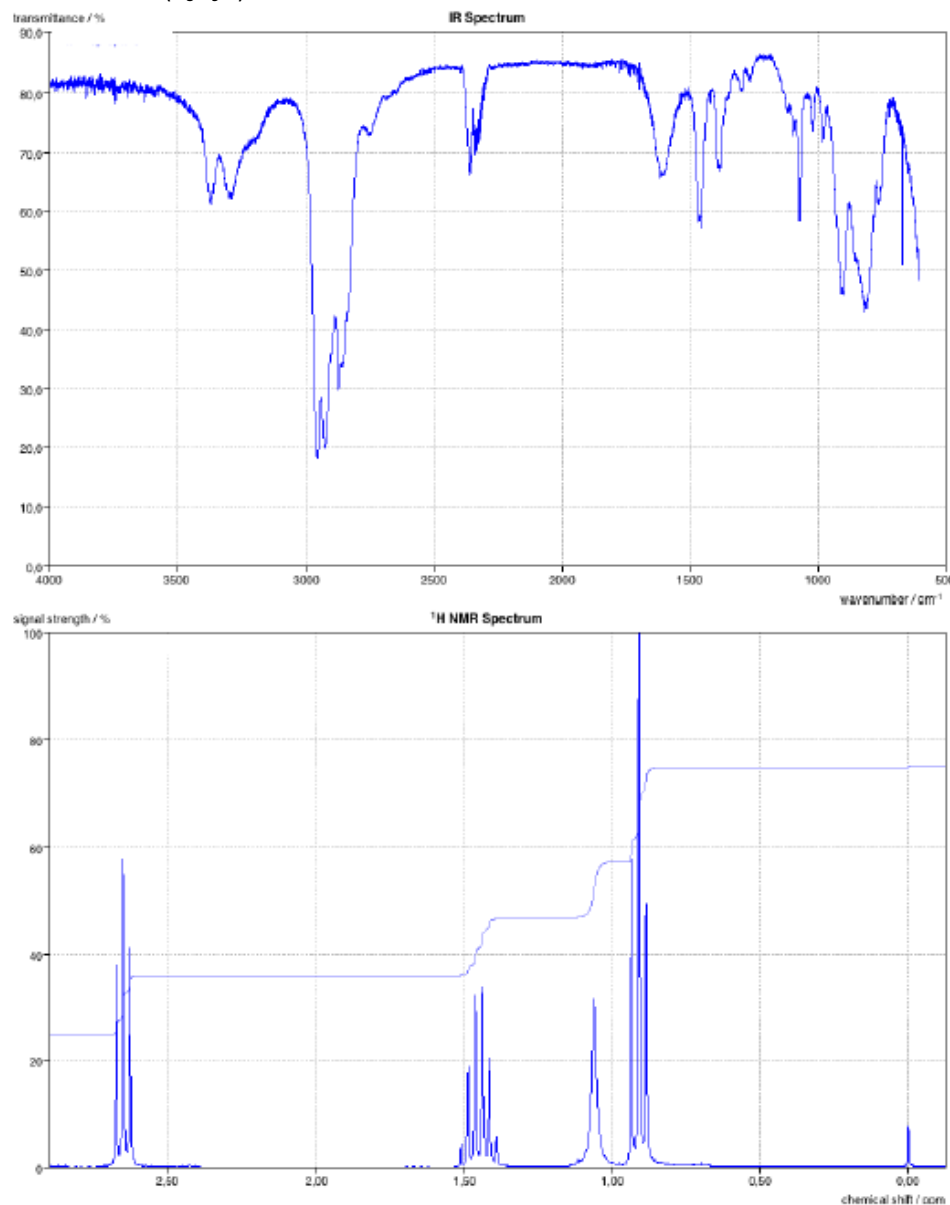


3. Molécule C ($C_4H_8O_2$)



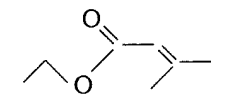
PARTIE CHIMIE ORGANIQUE

4. Molécule D (C₃H₉N)

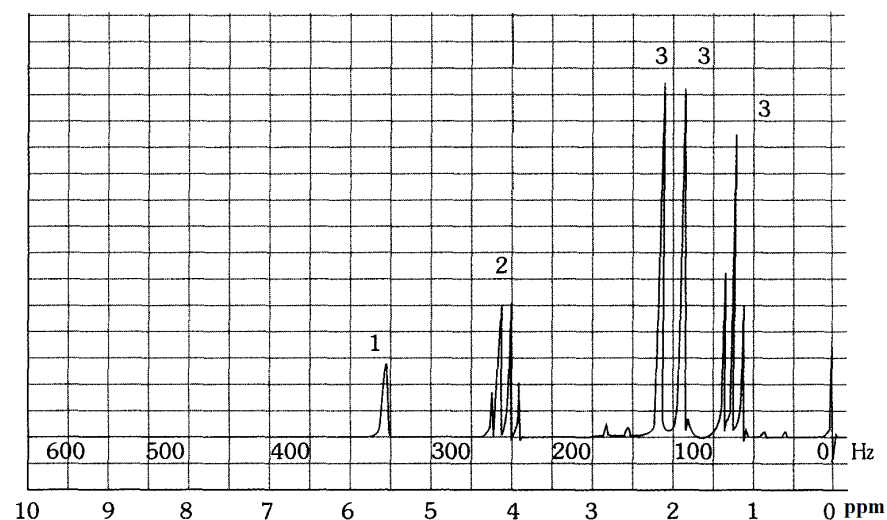


Exercice 4 : Lecture de spectres ou détermination de structures

1. Au cours de la synthèse de l'esbiol (insecticide puissant), on rencontre **F** de formule ci-contre. On fournit ci-dessous le spectre RMN de **F**.

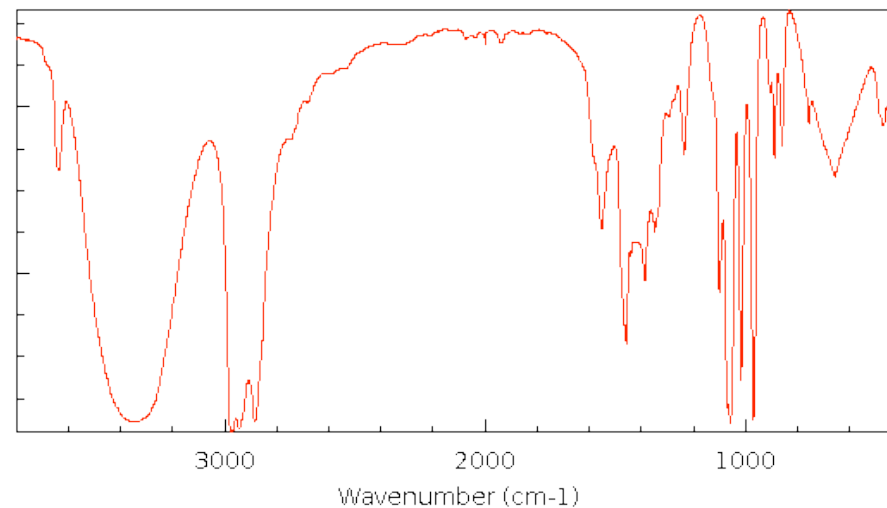
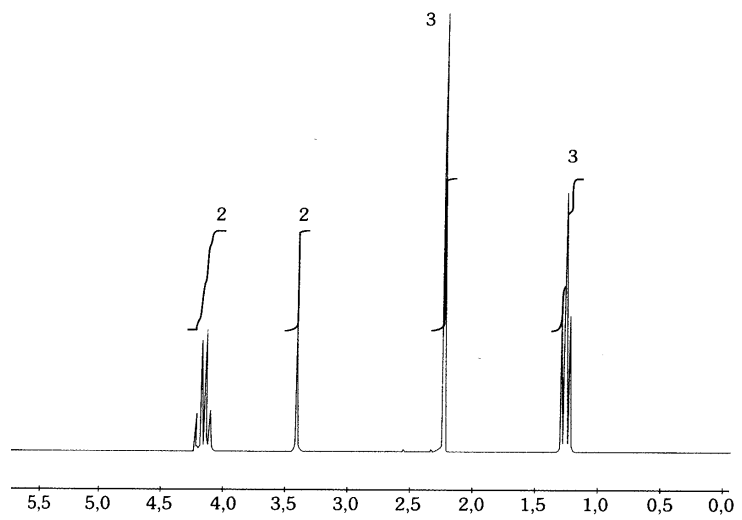


Identifier les protons correspondant aux divers signaux. Justifier la multiplicité de chaque signal et expliquer les déplacements observés.



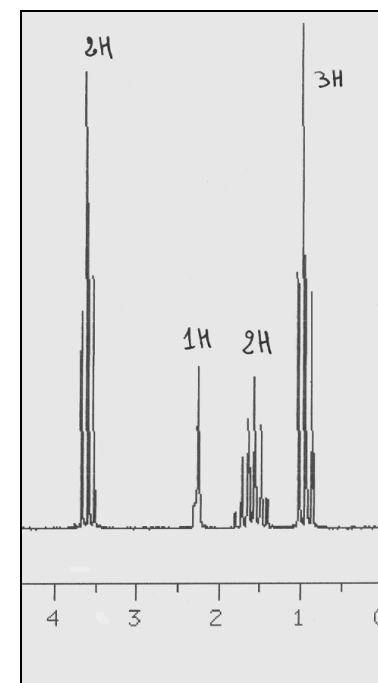
2. Un précurseur possible lors d'une autre voie de synthèse de l'esbiol est **L** de formule brute C₆H₁₀O₃. On fournit les spectres IR et RMN de **L**. En expliquant votre raisonnement, établir la formule développée de **L**.

- Spectre IR de **L** : 3 bandes caractéristiques : 2950, 1738 et 1721 cm⁻¹.
- Spectre RMN de **L** :



Exercice 5 : détermination de structure

- Déterminer la formule semi-développée de la molécule **A**, de formule $C_6H_{12}O_2$, présentant les caractéristiques suivantes :
 - IR (nombre d'onde en cm^{-1}) : 2900 ; 1730
 - RMN (déplacement chimique en ppm) : 4,0 (t, 2H) ; 2,3 (q, 2H) ; 1,6 (massif, 2H) ; 1,1 (t, 3H) ; 0,9 (t, 3H).
- La molécule **A** est traitée avec un excès de $LiAlH_4$ pour fournir **B** de formule brute C_3H_8O , qui présente les spectre IR et RMN ci-dessous (le signal à 2,3 ppm disparaît en présence d'eau deutérée D_2O). Proposer une structure pour **B**. Justifier les données IR et les différents signaux RMN. Expliquer le rôle de D_2O .

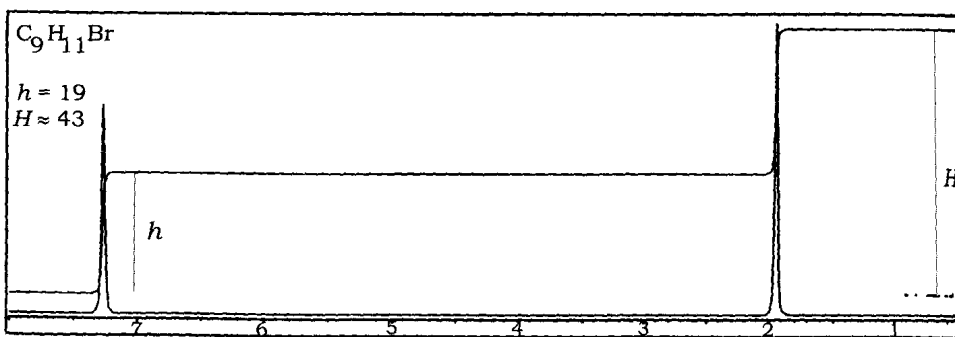
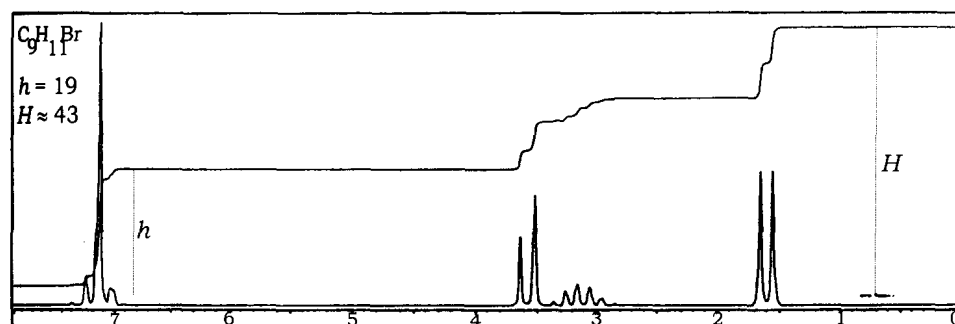


Exercice 6 : Produits de monobromation de l'isopropyl benzène (cumène)

Sous irradiation lumineuse, on traite l'isopropylbenzène Ph-CHMe_2 par du dibrome. Le bilan de la réaction s'écrit : $\text{R-H} + \text{Br}_2 = \text{R-Br} + \text{HBr}$. On obtient un mélange de deux isomères **C** et **D**, de formule $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{Br}$, dont on donne les spectres RMN ci-dessous.

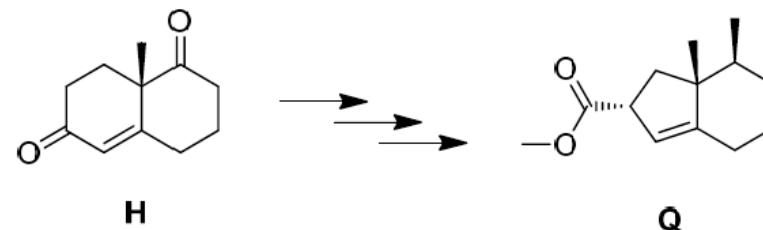
1. En utilisant les courbes d'intégration, montrer que la réaction n'a pas affecté le cycle aromatique. Donner alors les formules planes des deux produits **C** et **D** obtenus.
2. Attribuer les spectres RMN aux composés **C** et **D** en justifiant.

Spectres RMN des composés **C** et **D** :



Exercice 7 : La (+)-bakkenolide (A)

Lors de la synthèse totale de la (+)-bakkenolide A, on effectue la transformation de **H** en **Q** en plusieurs étapes :



1. Le spectre infra-rouge de **H** présente deux bandes d'absorption fortes à 1670 cm^{-1} et à 1740 cm^{-1} . A quelles liaisons peut-on absorber ces bandes d'absorption ? Comment expliquer la différence entre les valeurs de ces deux nombres d'onde ? Justifier précisément.

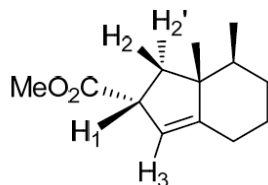
On enregistre le spectre RMN du proton ^1H du composé **Q** dans CDCl_3 (fréquence de l'appareil 300 MHz). On relève, entre autres, les signaux suivants :

δ / ppm	multiplicité	intégration	Constantes de couplage / Hz
0,85	doublet	3H	$^3J = 6,6$
0,91	singulet	3H	-
1,87	doublet de doublet	1H	$^2J = 12,8$ et $^3J = 9,0$
2,04	doublet de doublet	1H	$^2J = 12,8$ et $^3J = 8,1$
3,69	singulet	3H	-

3. Attribuer les signaux aux atomes d'hydrogène correspondants (justifier succinctement), en justifiant la multiplicité.

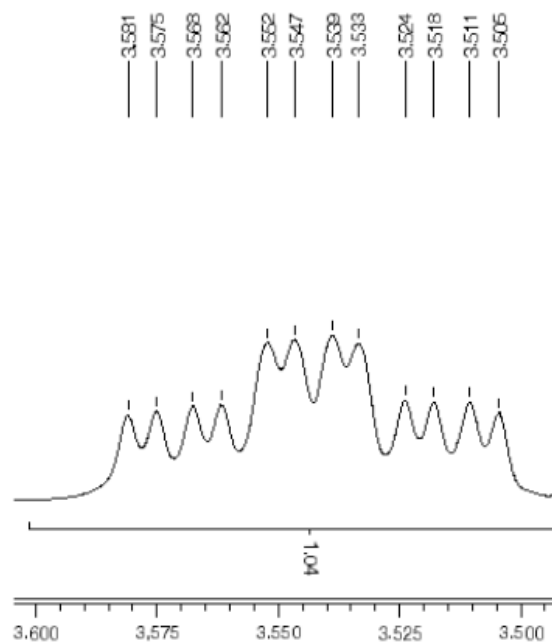
On considère le proton H_1 (figure ci-dessous). On suppose que $^3J(\text{H}_1-\text{H}_2) = ^3J(\text{H}_1-\text{H}'_2) > ^3J(\text{H}_1-\text{H}_3)$

PARTIE CHIMIE ORGANIQUE



4. Quelle est l'allure du signal attendu pour ce proton ? Dessiner le massif correspondant avec la bonne intensité relative des pics. Sur le schéma, indiquer entre quels pics on peut calculer les deux constantes de couplage $^3J(H_1-H_2) = ^3J(H_1-H'_2)$ et $^3J(H_1-H_3)$.

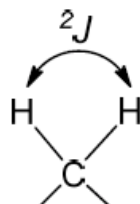
En fait, le signal correspondant au proton H1 a l'allure du signal représenté ci-dessous :



5. Montrer que l'allure du signal correspond à un léger dédoublement du signal attendu. Proposer une explication à ce phénomène en considérant l'environnement chimique du proton H_1 . Calculer les valeurs des trois constantes de couplage lisibles sur ce massif. Détailler.

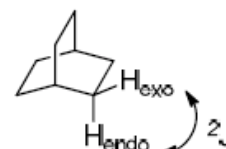
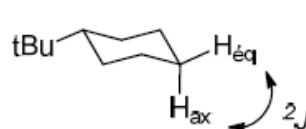
Document 1 : Couplage géminal

On appelle couplage géminal, le couplage entre deux protons liés à un **même** atome de carbone. La constante de couplage correspondante est notée 2J : le 2 en exposant indique le nombre de liaison entre les deux protons couplés.



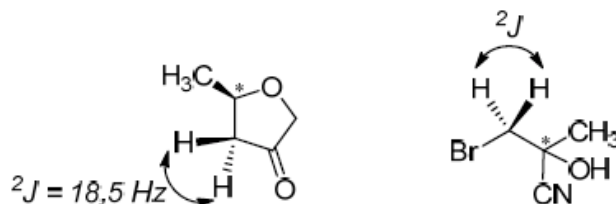
Ce type de couplage n'est **pas fréquemment observé car les protons géminés sont souvent rendus magnétiquement équivalents** en moyenne par les mouvements conformationnels.

En série cyclique, le couplage géminal est observable dans les systèmes suivants :



Dans le premier, le basculement conformationnel est bloqué du fait de la présence du groupe tertibutyle (tBu). Dans le second, la rigidité du système bicyclique, interdit l'échange entre les atomes d'hydrogène *endo* et *exo*.

Un autre cas particulièrement très important est celui du couplage entre les protons d'un groupe méthylène (CH_2) adjacent à un carbone asymétrique. Quelle que soit la conformation, l'environnement chimique des deux protons du groupe méthylène sont différents. Leur déplacement chimique est donc différent bien qu'ils soient portés par le même carbone.



Les constantes de couplage géminale 2J peuvent varier de 0 à 30 Hz avec une grande majorité des valeurs situées entre 12 et 15 Hz.

|