

Spectroscopie I.R. & R.M.N.

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-01-30

Question de cours :

Spectroscopie I.R. : origine physique, allure des spectres et position de quelques bandes caractéristiques. Déplacement du nombre d'onde d'une bande caractéristique par le biais de liaisons H ou de la mésomérie.

Exercice 1.A : Identification de composés par RMN à l'aide de la formule brute ou de formules topologiques

- 1 Le spectre RMN proton de la molécule **A** de formule brute $C_6H_{12}O$ est donné ci-après. Déterminer la structure développée du composé **A** en analysant le spectre RMN proton.

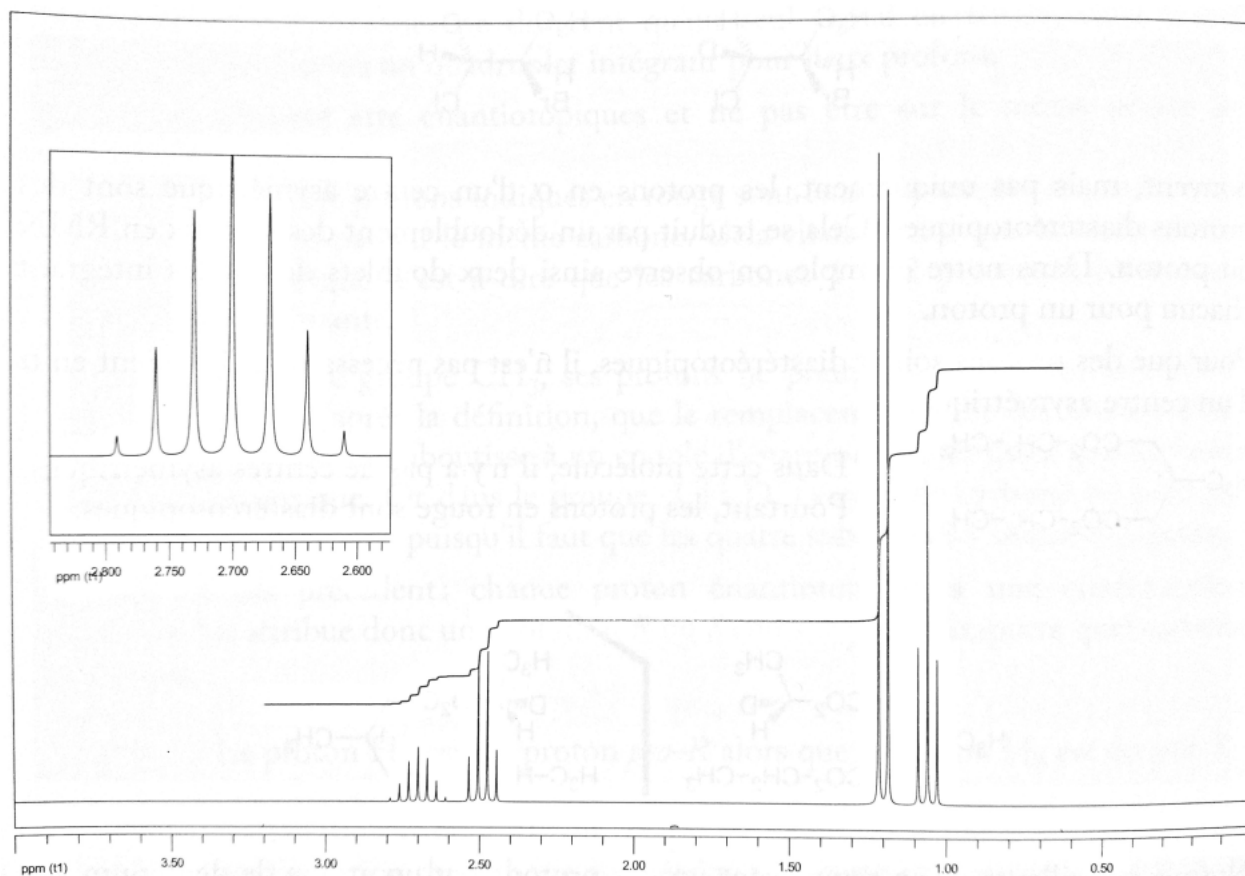


FIGURE 1 – Spectre de **A**

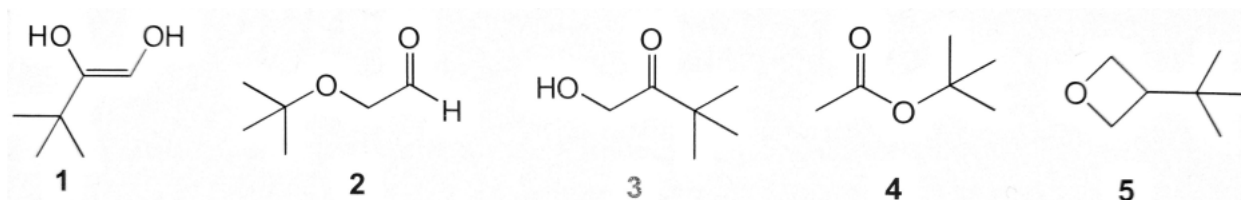


FIGURE 2 – Structures possibles de **B**

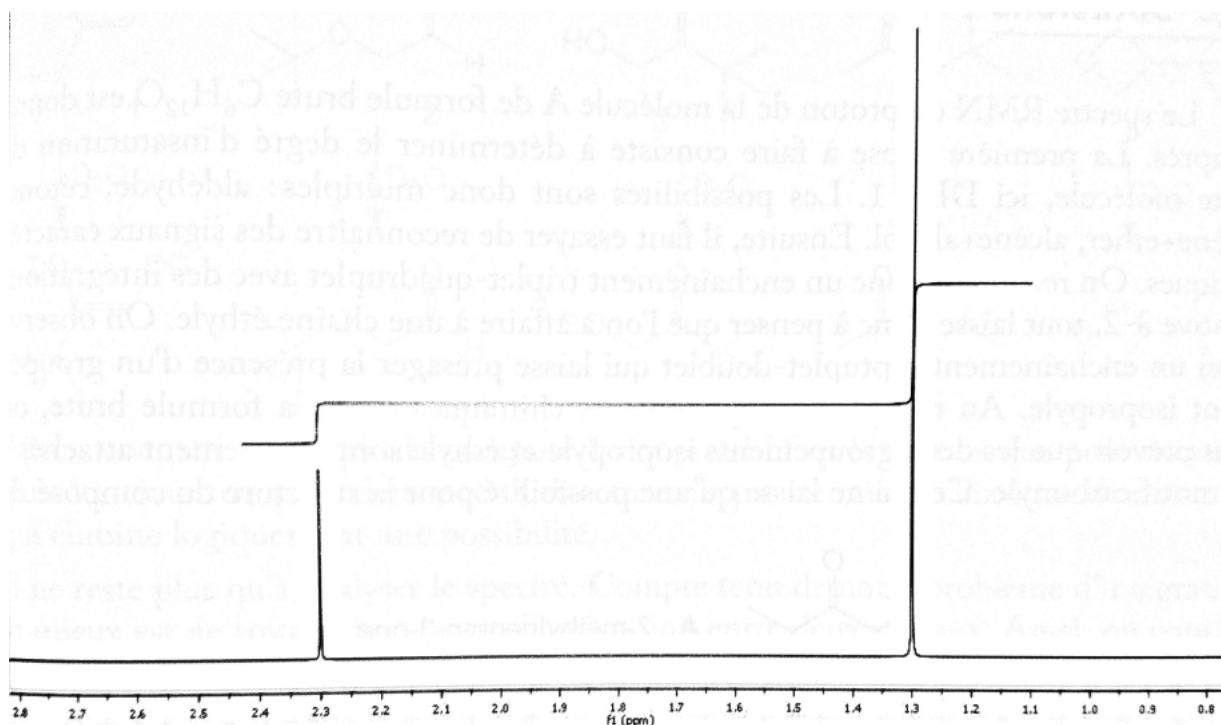


FIGURE 3 – Spectre de **B**

- 2 On se propose de faire l'étude RMN proton d'un composé **B** dont on ne connaît pas la formule brute. En revanche, on sait que le spectre RMN proton représenté ici correspond à l'une des cinq formules développées ci-après. De plus, on précise que, pour ne pas être dérangé par la présence d'éventuels protons mobiles dans **B**, on ajoute une goutte d'eau lourde à l'échantillon avant l'enregistrement du spectre RMN.

Exercice 2.A : Identification de composés hydrogénocarbonés par I.R.

Les spectres infrarouges ci-après correspondent aux molécules représentées ci-dessous. Affecter chacun des spectres ci-dessous à une des molécules.

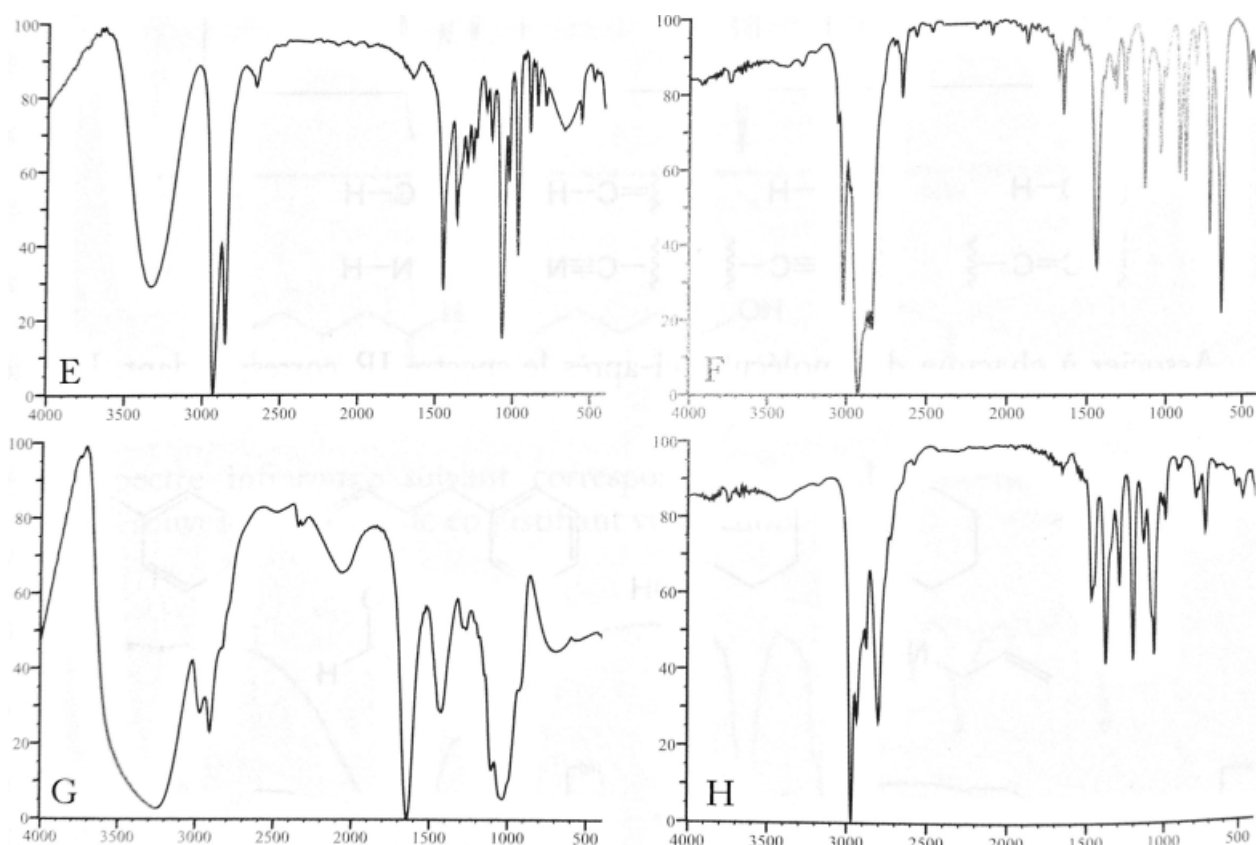


FIGURE 4 – Spectres à affecter

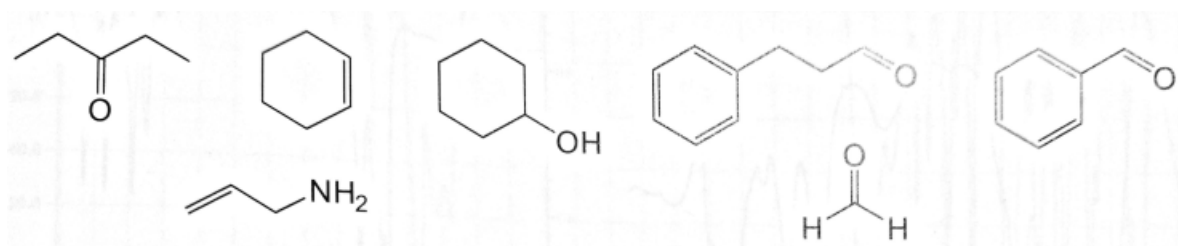


FIGURE 5 – Structures possibles

Spectroscopie I.R. & R.M.N.

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

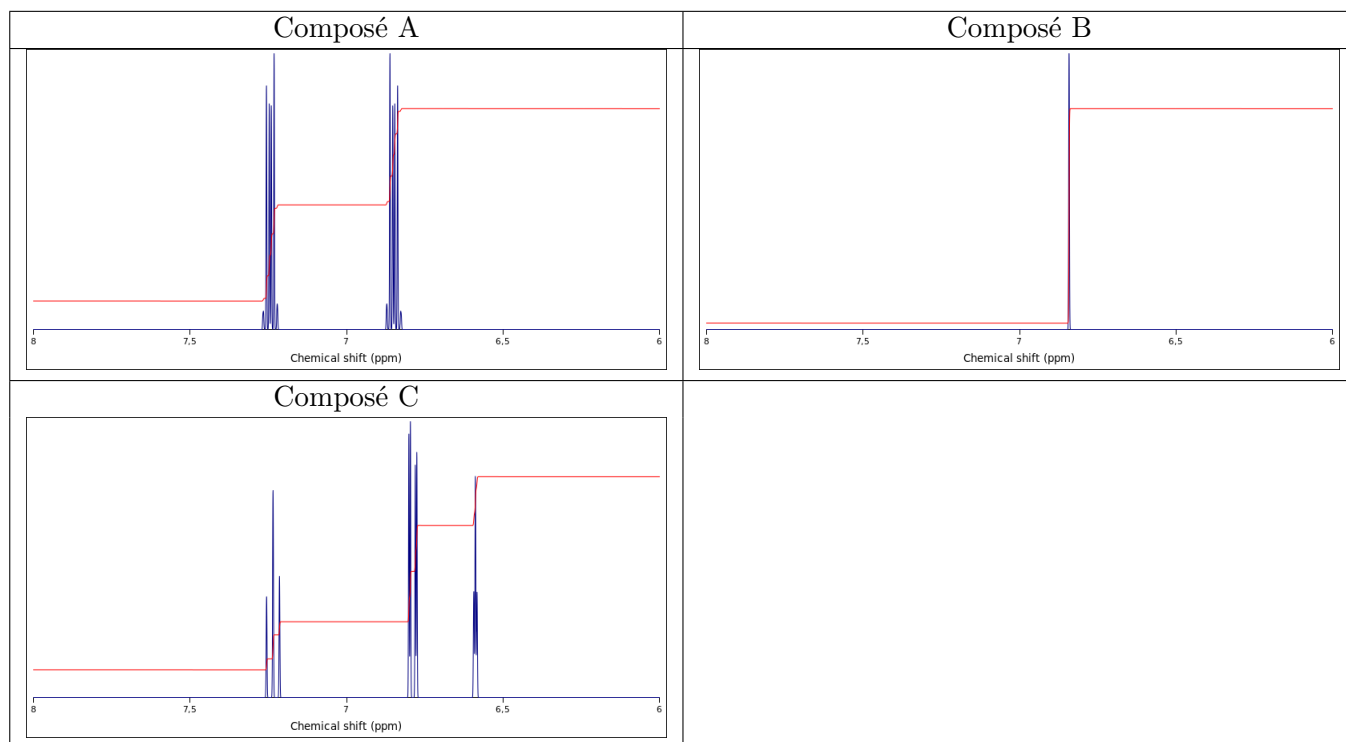
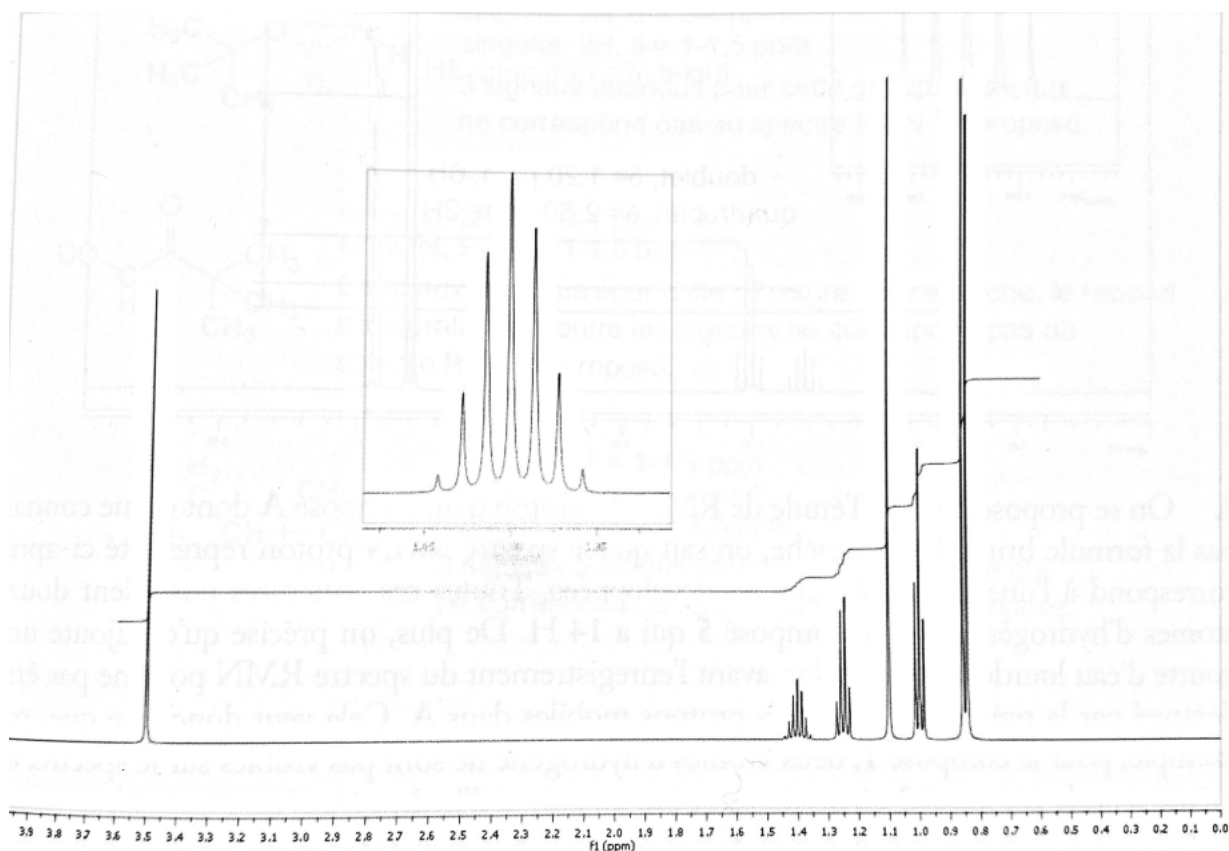
2019-01-30

Question de cours :

Analyse conformationnelle : principe général ; exemples : courbes d'analyse conformationnelle $E_p = f(\phi)$ du butane, cyclohexane et du cyclohexane monosubstitué.

Exercice 1.B : Identification de molécules par R.M.N.

- 1 Le composé de formule brute $C_8H_{18}O$ donne le spectre RMN ci-après. Analyser le spectre RMN et déterminer la structure de ce composé. On précise que ce spectre RMN est enregistré en présence d'eau lourde.

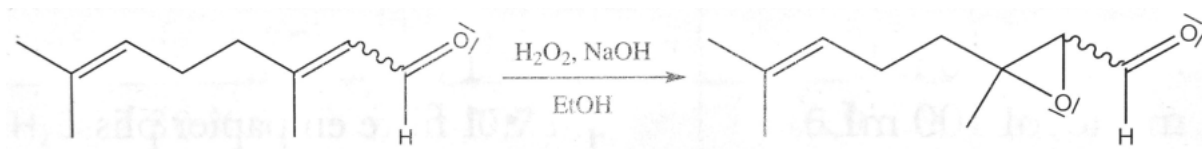


- 2 On veut caractériser trois composés cycliques de formule brute $C_6H_6O_2$. L'échantillon a été placé dans un tube RMN avec pour solvant l'eau lourde.

- Donner les 3 isomères possibles
- Affecter chacun des spectres à l'un des composés trouvés précédemment.

Exercice 2.B : Phase d'identification post-réaction (C.C.M. & I.R.)

L'époxydation du citral en milieu basique à l'aide d'eau oxygénée a été réalisée. La synthèse a duré ~ 15 min à 0 °C.



Après les phases de traitement (extraction, lavage et séchage), on va chercher à vérifier la pureté de notre produit par différentes méthodes. Dans chacun des cas, vous justifierez précisément pourquoi l'échantillon est pur.

Chromatographie sur couche mince : Après 15 minutes d'agitation à température ambiante, le mélange réactionnel est analysé par CCM. La plaque a été révélée sous rayonnement UV puis au para-anisaldéhyde (le chauffage de la plaque conduit un changement de coloration des dépôts).

On utilise comme éluant un mélange EtOAc/éther de pétrole : 3/7

- citral (Z/E)
- co-dépôt
- brut réactionnel

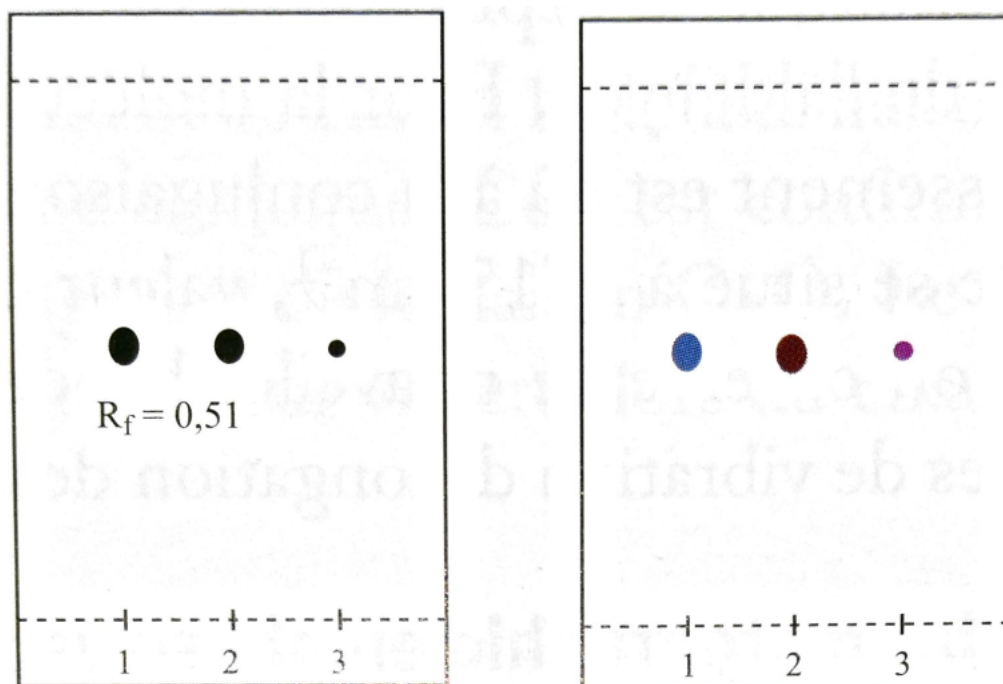


FIGURE 6 – C.C.M. [gauche : révélation UV, droite : révélation para-anisaldéhyde]

Spectres Infrarouge : Les spectres ont été enregistrés avec un spectromètre I.R. Nicolet Avatar 330 FT-IR (ATR).

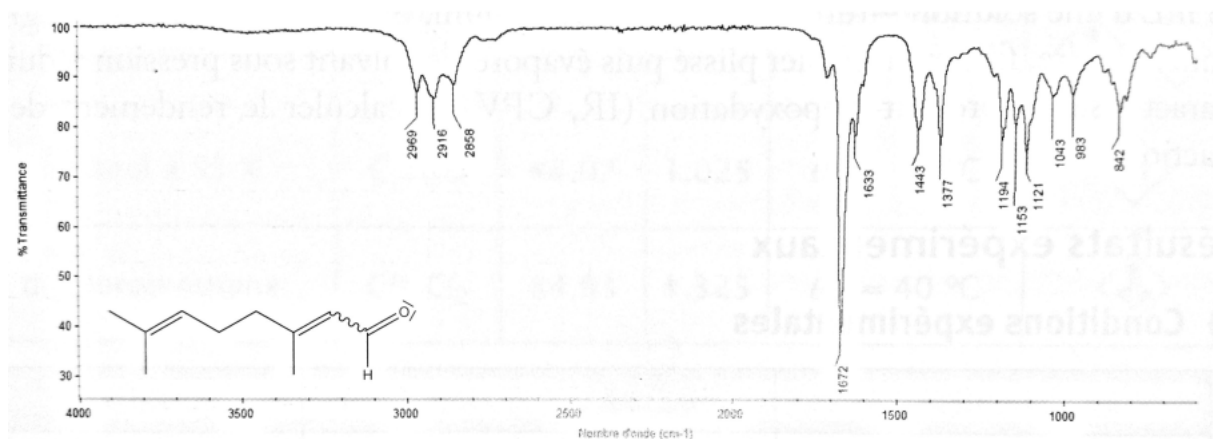


FIGURE 7 – Spectre infrarouge du citral (mélange Z/E)

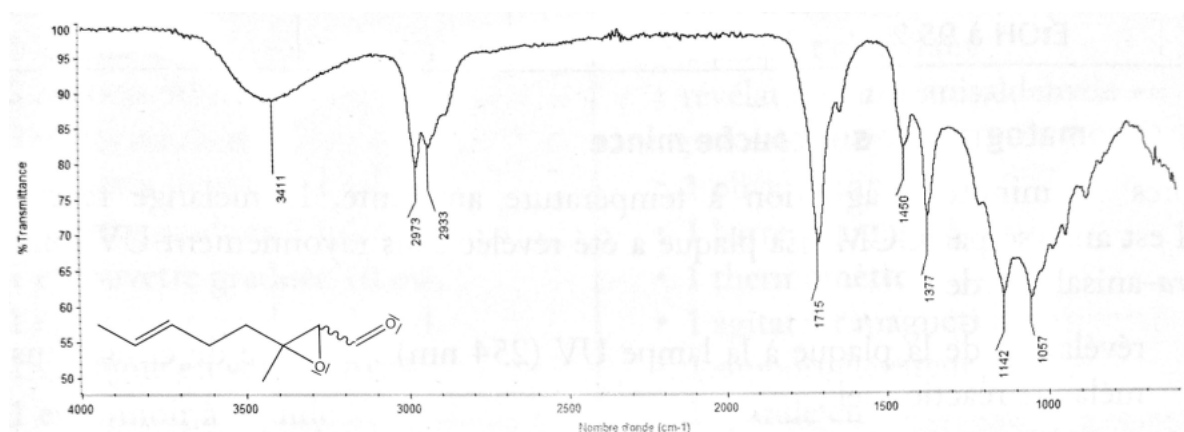


FIGURE 8 – Spectre I.R. du mélange d'époxycitrals synthétisés.

Spectroscopie I.R. & R.M.N.

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2019-01-30

Question de cours :

Résonance magnétique nucléaire du proton : principes généraux (spin nucléaire, relation entre fréquence de résonance et champ appliqué), réalisation et allure d'un spectre RMN, définition du déplacement chimique, notions de blindage, de protons équivalents et non équivalents, de protons énantiotopiques et diastérotopiques ; facteurs influençant la valeur du déplacement chimique (effets électroniques, cas des H aromatiques).

Exercice 1.C : Attribution de signaux

La synthèse d'un dérivé de fluorescéine fait intervenir les molécules (1) et (2).

Le spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) du composé (1) présente les signaux dont les déplacements chimiques (en ppm) sont les suivants :

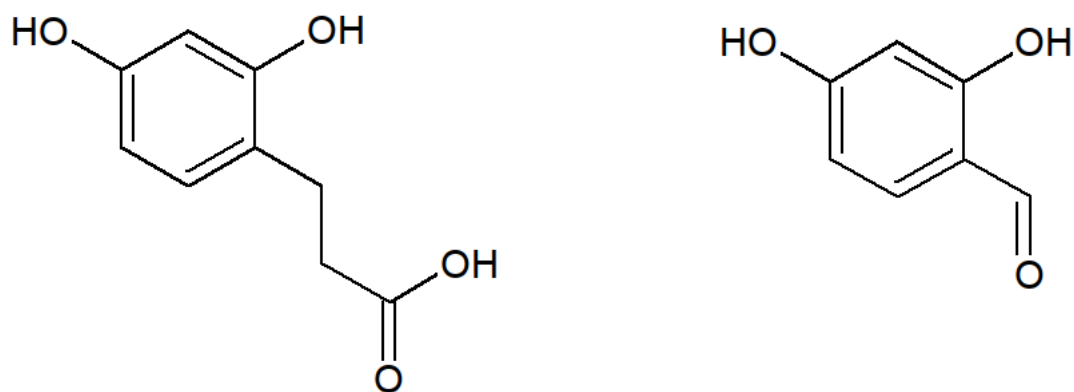


FIGURE 9 – Structure des précurseurs (gauche : **2**, droite : **1**)

δ (en ppm)	Intégration	Type de couplage	J (en Hz)
6.41	1H	d	2.1
6.49	1H	dd	8.5, 2.1
7.35	1H	d	8.5
9.57	1H	s, large	
9.66	1H	s	
11.42	1H	s, large	

TABLE 1 – Données tirées du spectre RMN de (1).

1 Attribuer les différents signaux RMN observés.

2 Peut-on expliquer le déblindage important du pic à 11.42 ppm ?

Le spectre RMN ^1H (CDCl_3 , 250 MHz) du composé (2) présente les signaux dont les déplacements chimiques (en ppm) sont les suivants :

δ (en ppm)	Intégration	Type de couplage	J (en Hz)
2.37	2H	t	7.8
2.60	2H	t	7.8
6.09	1H	dd	8.4, 2.4
6.24	1H	d	2.4
6.78	1H	d	8.4
8.96	1H	s, large	
9.14	1H	s, large	
11.98	1H	s, large	

TABLE 2 – Données tirées du spectre RMN de (1).

3 Attribuer les différents signaux RMN observés en justifiant la multiplicité.

Exercice 2.C : Association de molécules à un spectre I.R.

Chaque spectre infrarouge correspond à une des 8 molécules présentées ci-dessous. Affecter chacun des spectres à une des molécules.

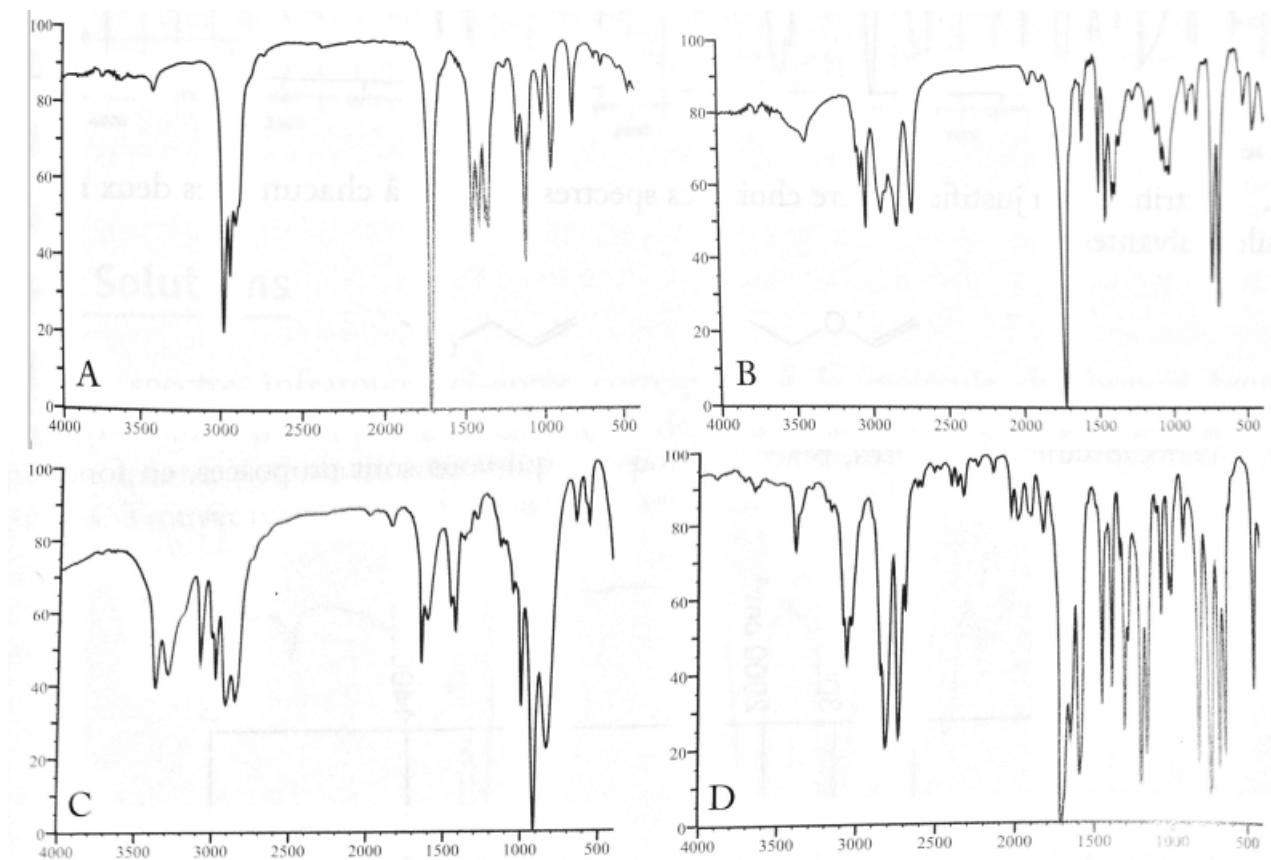


FIGURE 10 – Spectres à affecter

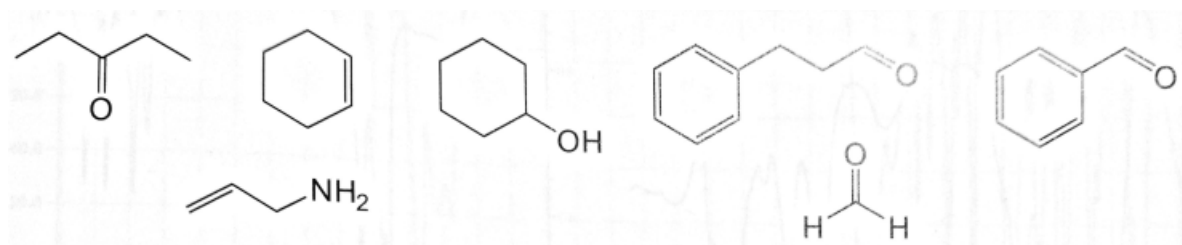


FIGURE 11 – Structures possibles