

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

Jean-François Olivier (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 la formule topologique par RMN

Vous disposez d'un échantillon de formule brute  $C_{12}H_{20}O_2$  dont on a réalisé le spectre RMN  $^1H$  à 400 MHz en présence de solvant deutéré.

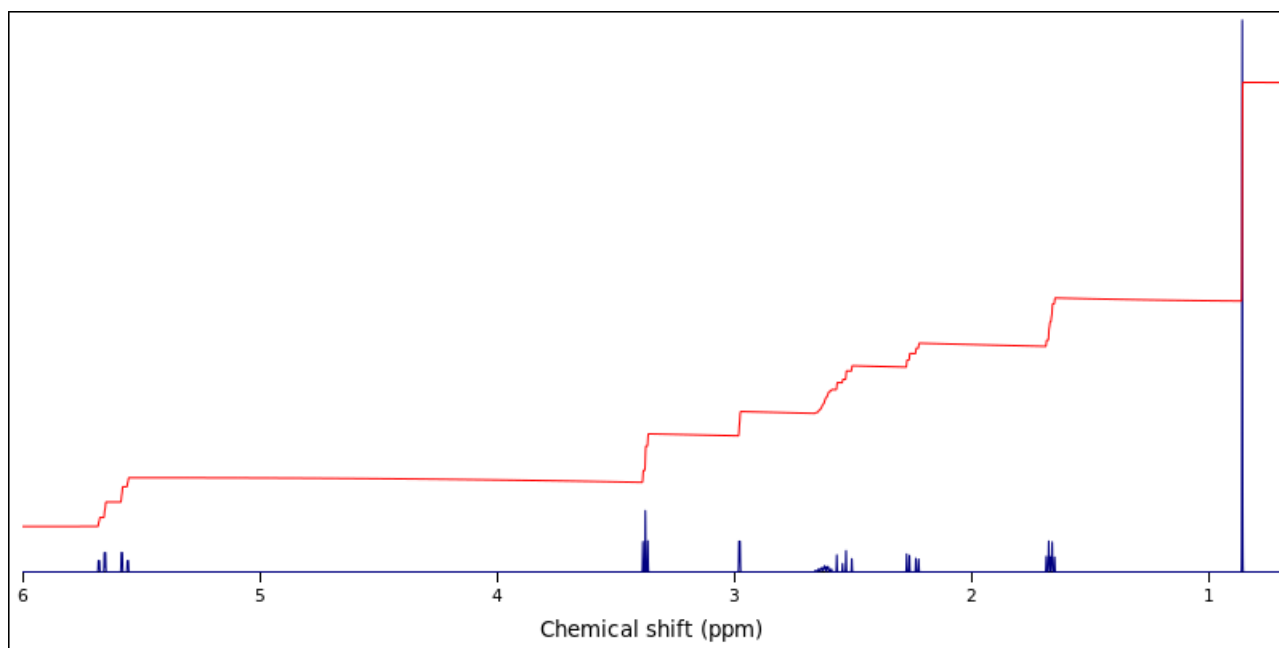


FIGURE 1 – Spectre RMN à 400 MHz de  $C_{12}H_{20}O_2$ .

## Exercice 2.A : Identification de composés en fin de synthèse

On réalise une réaction de Horner-Wadsworth-Emmons (HWE) permettant le couplage (c'est-à-dire la formation d'une liaison  $C=C$ ) entre deux composés organique à l'aide d'un dialkylphosphite.

La réaction a durée approximativement 15 minutes et un suivi C.C.M. a été réalisé.

L'idée est de pouvoir vérifier la pureté de notre échantillon après les phases de traitement à l'aide d'un point de fusion, d'une analyse I.R. et d'une analyse R.M.N. sur notre brut.

Si la pureté est suffisante, on pourra estimer directement le rendement de la réaction sinon il faudra réaliser une recristallisation de notre brut réactionnel.

Déplacement $\delta$ (en ppm)	Couplages (en Hz)
0.87	-
2.54	15.77, 9.73
2.25	15.77, 4.57
3.38	4.15
5.67	10.09, 1.88
1.67	5.86, 4.15
1.67	5.86, 4.15
2.63	9.73, 5.86, 4.57, 1.88
5.57	10.09, 1.58
2.98	1.58

TABLE 1 – Couplages associés à la figure 1

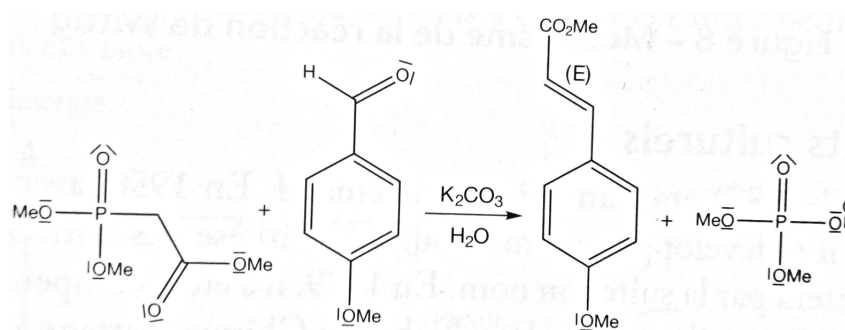


FIGURE 2 – Schéma de synthèse simplifié.

**Chromatographie sur Couche Mince (CCM)** Un suivi réactionnel par CCM (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /ether 7:3) a été réalisé. Vous trouverez sur la figure 3, la CCM réalisée à  $t = 15$  min, révélée sous UV. Les dépôts sont les suivants :

- 1 4-méthoxybenzaldéhyde
- 2 co-dépôt
- 3 brut réactionnel

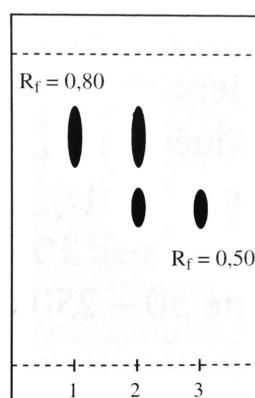


FIGURE 3 – Spectre RMN à 400 MHz de  $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_2$ .

Après avoir brièvement rappelé le principe d'une C.C.M., justifier que la réaction est totale.

**Infrarouge** Les spectres (figure 16, 17) ont été enregistré sous un spectromètre IR Nicolet Avatar 330 FT-IR (ATR).

Interpréter les données I.R.

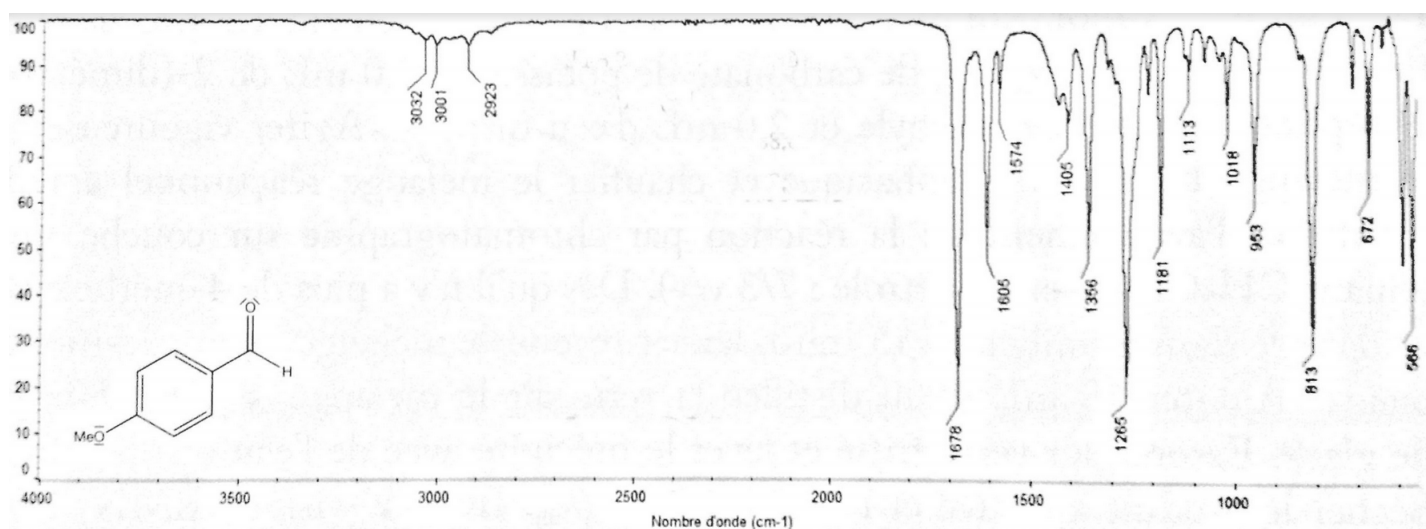


FIGURE 4 – Spectre I.R. du 4-méthoxybenzaldéhyde.

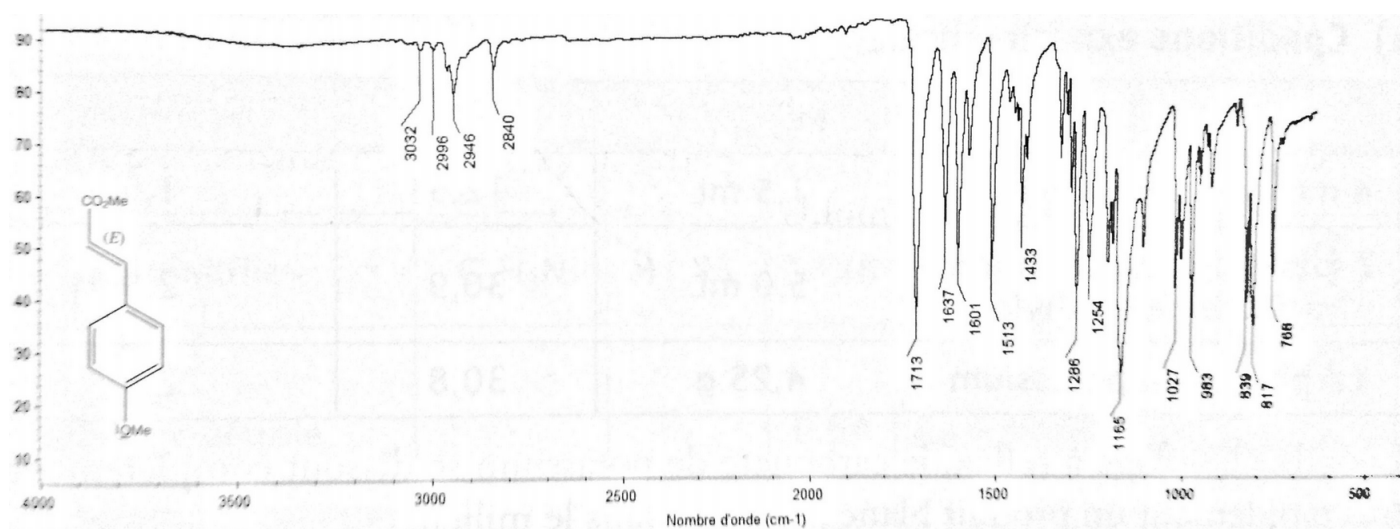


FIGURE 5 – Spectre I.R. du produit synthétisé.

**Résonance Magnétique Nucléaire du proton** Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (figure 6) a été réalisé dans  $\text{CDCl}_3$  avec un champ de 500 MHz.

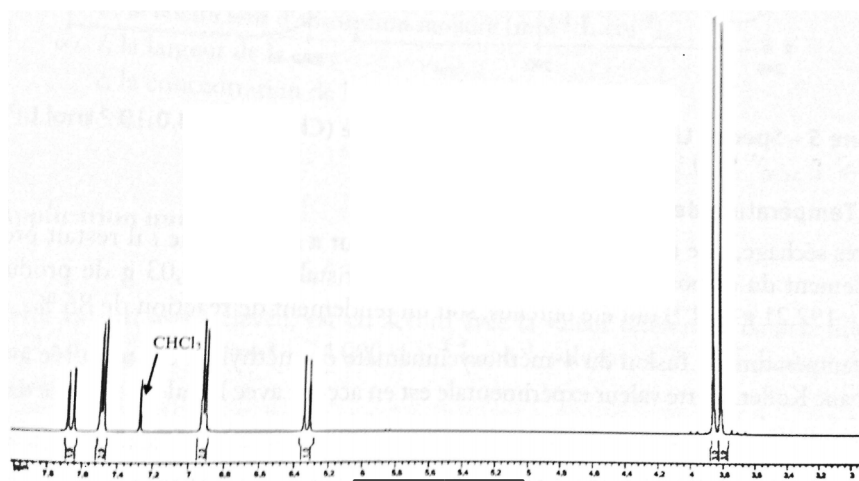


FIGURE 6 – Spectre RMN  $^1\text{H}$  à 500 MHz dans  $\text{CDCl}_3$  du produit synthétisé.

Déplacement $\delta$ (en ppm)	Multiplicité	Intégration
7.67	d ( $^3J = 15.9$ Hz)	1
7.49	d ( $^3J = 8.6$ Hz)	2
6.92	d ( $^3J = 8.6$ Hz)	2
6.33	d ( $^3J = 15.9$ Hz)	1
3.86	s	3
3.81	s	3

TABLE 2 – Données associées à la figure 6.

Interpréter les données R.M.N. .

**Température de fusion** Après séchage, on obtient 3.43 g de produit brut. La recristallisation conduit à 2.03 g de produit.

Après calibration du banc Kofler, on obtient que :

$$\theta_{fus}(\text{produit recristallisé}) = 88 \pm 2^\circ\text{C} \quad (1)$$

La valeur de référence du produit (4-méthoxycinnamate de méthyle) dans la littérature est  $89^\circ\text{C}$ . Commenter.

Un rendement de 86 % a été calculé.

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

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

2019-01-30

## Question de cours :

Couplage spin-spin : origines du phénomène entre 2H et facteurs influençant la valeur de J ; couplages multiples avec des protons équivalents et non équivalents.

## Exercice 1.B : Identification de la formule topologique par RMN

Vous disposez d'un échantillon de formule brute  $C_{12}H_{21}Cl$  dont on a réalisé le spectre RMN  $^1H$  à 400 MHz en présence de solvant deutéré.

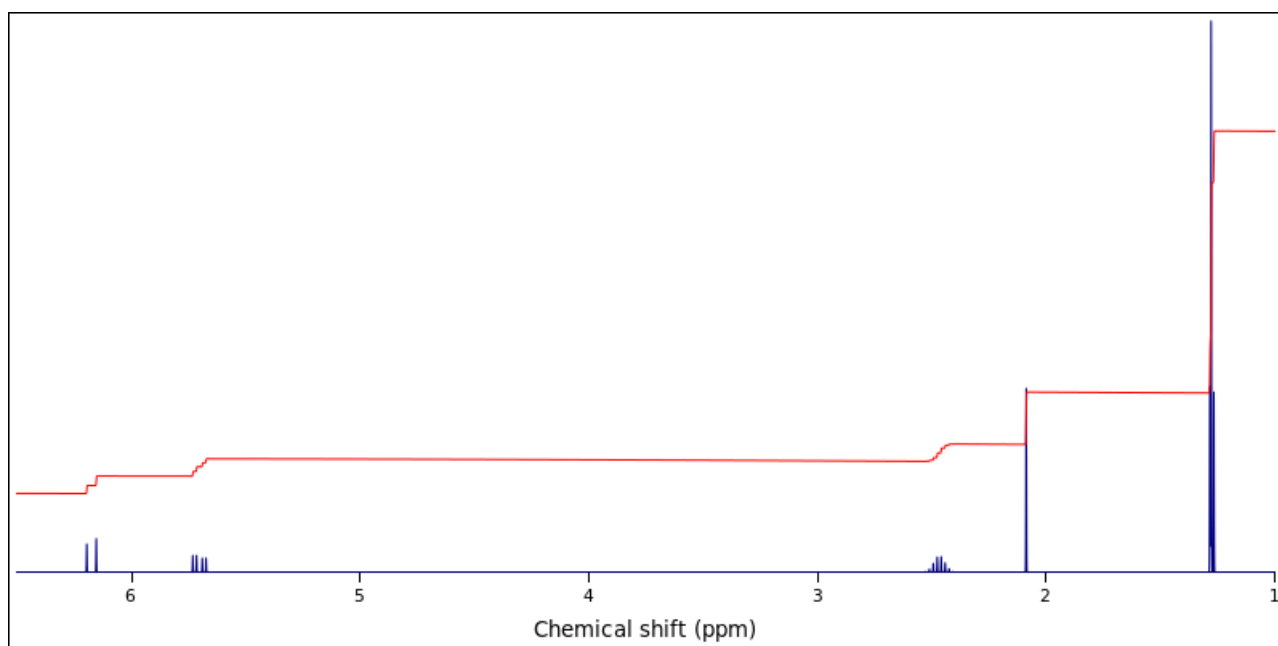


FIGURE 7 – Spectre RMN à 400 MHz de  $C_{12}H_{21}Cl$ .

Déplacement $\delta$ (en ppm)	Couplages (en Hz)
1.279	-
1.276	6.95
5.711	16.59, 6.64
2.468	6.95, 6.64
2.088	-
6.177	16.59

TABLE 3 – Couplages associés à la figure 7.

## Exercice 2.B : Identification de composés en fin de synthèse

On réalise la synthèse d'un composé aromatique à partir de l'anthrone à l'aide de sulfate de cuivre et de zinc solide ( $\text{CuSO}_4$ , Zn).

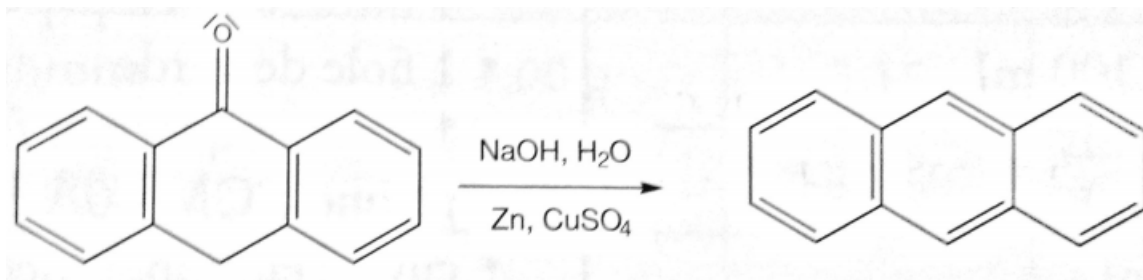


FIGURE 8 – Schéma de synthèse simplifié.

La réaction a duré approximativement 30 minutes et un suivi C.C.M. a été réalisé.

L'idée est de pouvoir vérifier la pureté de notre échantillon après les phases de traitement à l'aide d'un point de fusion, d'une analyse I.R. et d'une analyse R.M.N. sur notre brut.

Si la pureté est suffisante, on pourra estimer directement le rendement de la réaction sinon il faudra réaliser une recristallisation de notre brut réactionnel.

**Chromatographie sur Couche Mince (CCM)** Un suivi réactionnel par CCM (éluant :  $\text{Et}_2\text{O}$ /cyclohexane 1:1) a été réalisé. Vous trouverez sur la figure 9, la CCM réalisée à  $t = 30$  min, révélée sous UV-A (365 nm). On observe la fluorescence de l'anthracène. Les dépôts sont les suivants :

- 1 anthrone
- 2 athracène synthétisé
- 3 co-dépôt
- 4 anthracène commercial

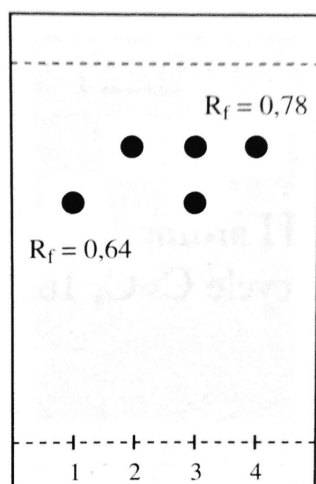


FIGURE 9 – CCM au bout de 30 min.

Après avoir brièvement rappelé le principe d'une C.C.M., justifier que la réaction est totale.

**Infrarouge** Les spectres (figure 10, 11) ont été enregistré sous un spectromètre IR Nicolet Avatar 330 FT-IR (ATR).

Interpréter les données I.R.

**Résonnance Magnétique Nucléaire du proton** Le spectre RMN  $^1\text{H}$  (figure 12) a été réalisé dans  $\text{CDCl}_3$  avec un champ de 500 MHz.

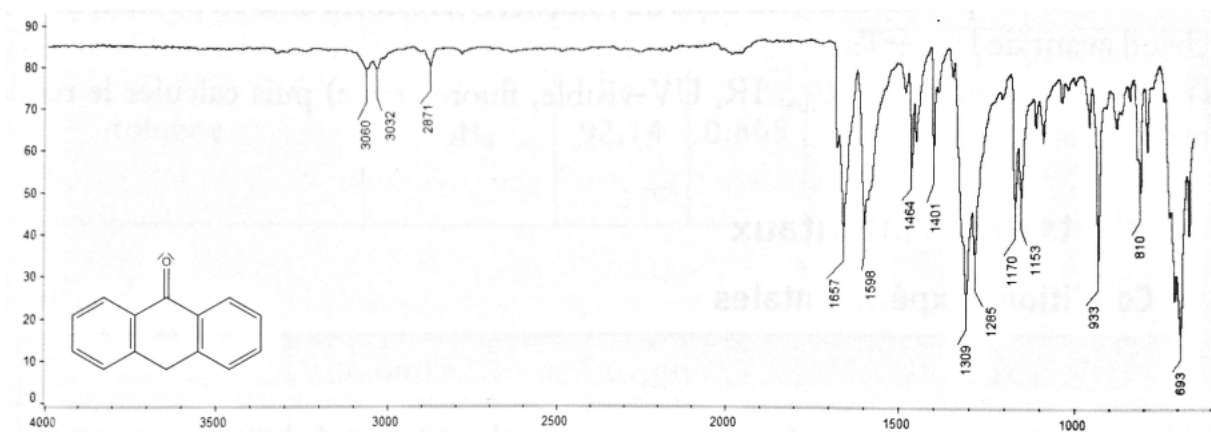


FIGURE 10 – Spectre I.R. de l'anthrone.

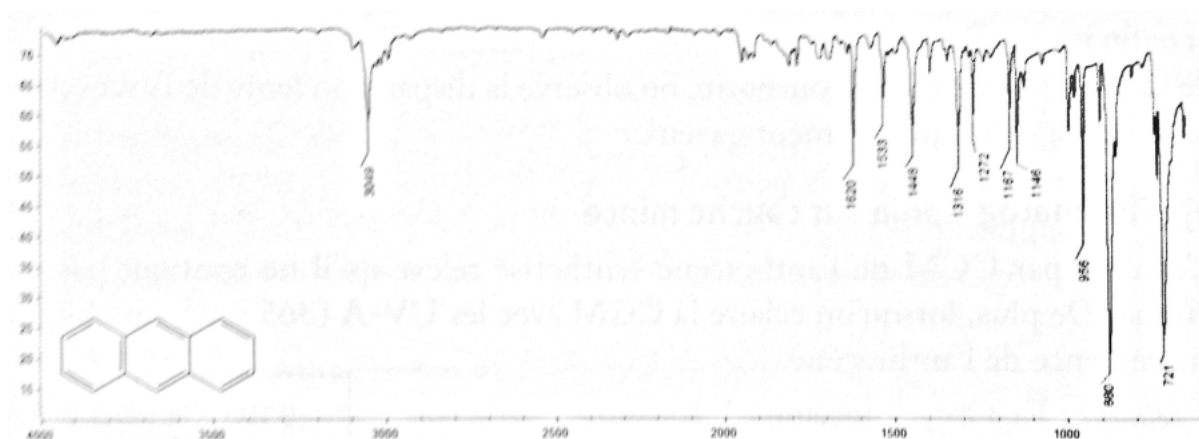


FIGURE 11 – Spectre I.R. de l'anthracène synthétisé synthétisé.

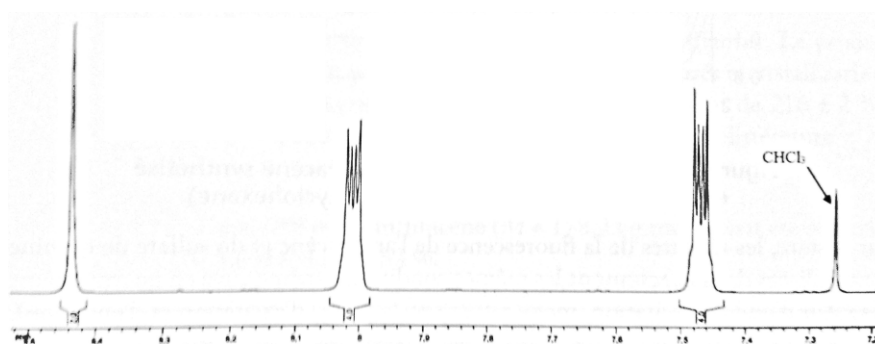


FIGURE 12 – Spectre RMN  $^1\text{H}$  à 500 MHz dans  $\text{CDCl}_3$  de l'anthracène synthétisé.

Déplacement $\delta$ (en ppm)	Multiplicité	Intégration
8.44	s	2
8.02	dd ( $^3J = 6.4 \text{ Hz}, 3.3 \text{ Hz}$ )	4
7.47	dd ( $^3J = 6.4 \text{ Hz}, 3.3 \text{ Hz}$ )	4

TABLE 4 – Données associées à la figure 12.

Interpréter les données R.M.N. .

**Température de fusion** L'anthracène pur cristallise sous forme de lamelles fines et brillantes. Le produit brut se présente sous forme de poudre blanche, plutôt mate. Après calibration du banc Kofler,

on obtient que :

$$\theta_{fus}(\text{antacène}) = 216 \pm 2^{\circ}\text{C} \quad (2)$$

La valeur de référence du produit (anthracène) dans la littérature est  $216^{\circ}\text{C}$ . Commenter.

La recristallisation conduit à 488 mg de produit. Un rendement de 53 % a été calculé.



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

Jean-François Olivier (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 diastéréotopiques ; facteurs influençant la valeur du déplacement chimique (effets électroniques, cas des H aromatiques).

## Exercice 1.C : Identification de la formule topologique par RMN

Vous disposez d'un échantillon de formule brute  $C_{12}H_{20}N_2$  dont on a réalisé le spectre RMN  $^1H$  à 400 MHz en présence de solvant deutéré.

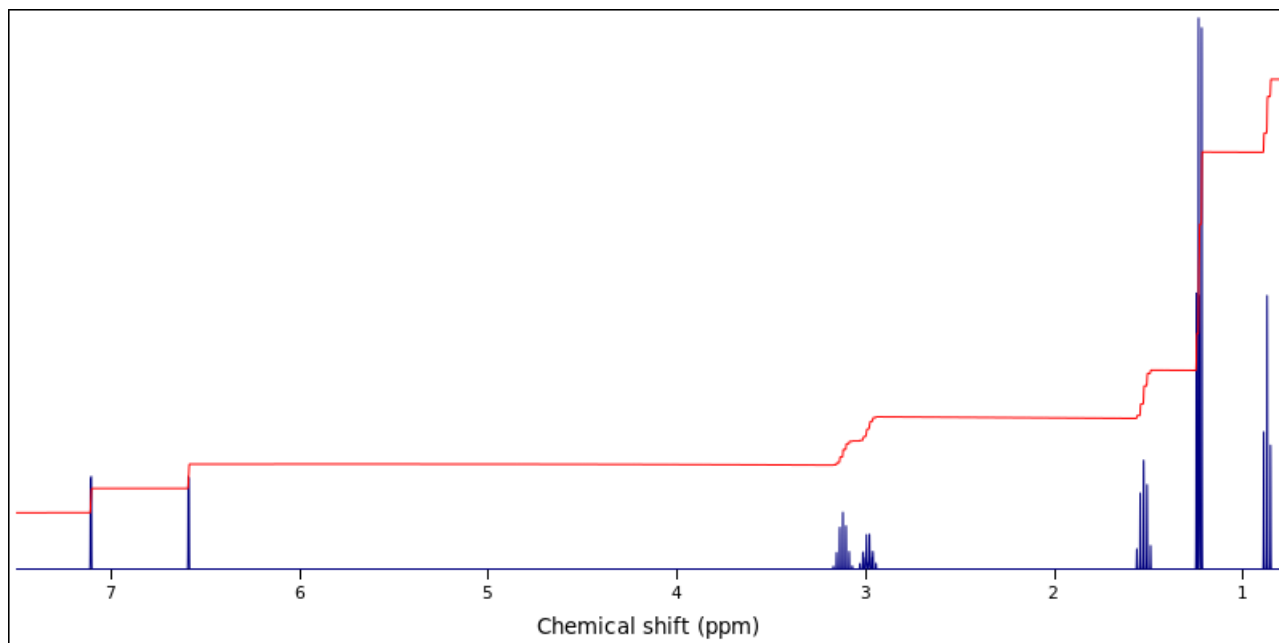


FIGURE 13 – Spectre RMN à 400 MHz de  $C_{11}H_{18}N_2$ .

## Exercice 2.C : Identification de composés en fin de synthèse

On réalise une transposition de Beckmann sur l'oxime de la cyclohexanone en présence d'acide sulfurique concentré et à chaud.

La réaction conduit à un changement notable de la couleur de la solution (passage d'incolore à marron) qui conduit à l'arrêt de la synthèse. Une C.C.M. de fin de synthèse a été réalisée.

Déplacement $\delta$ (en ppm)	Couplages (en Hz)
7.109	1.57
6.591	1.57
0.872	7.14
1.527	7.57, 7.14
1.527	7.57, 7.14
1.240	6.33
2.989	7.57, 6.33
1.228	6.69
3.122	6.69

TABLE 5 – Couplages associés à la figure 13

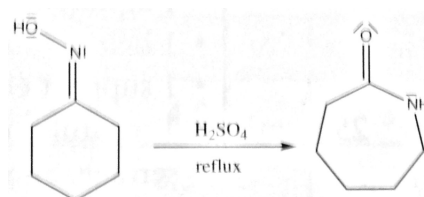


FIGURE 14 – Schéma de synthèse simplifié.

L'idée est de pouvoir vérifier la pureté de notre échantillon après les phases de traitement à l'aide d'un point de fusion, d'une analyse I.R. et d'une analyse R.M.N. sur notre brut.

Si la pureté est suffisante, on pourra estimer directement le rendement de la réaction sinon il faudra réaliser une recristallisation de notre brut réactionnel.

**Chromatographie sur Couche Mince (CCM)** Un suivi réactionnel par CCM (éluant :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /ether 95:5) a été réalisé. Vous trouverez sur la figure 15, la CCM réalisée à  $t = 15$  min, révélée sous UV.

Les dépôts sont les suivants :

- 1 oxime de la cyclohexanone
- 2 co-dépôt oxime/brut réactionnel
- 3 brut réactionnel
- 4 co-dépôt brut réactionnel/  $\epsilon$ -caprolactone commercial
- 5  $\epsilon$ -caprolactone commercial

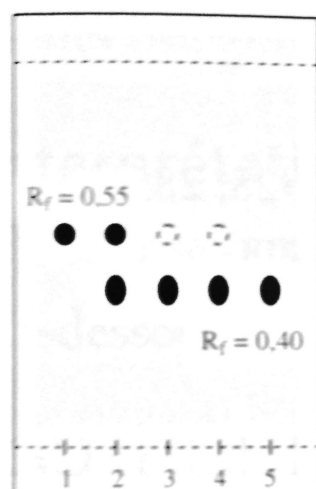


FIGURE 15 – C.C.M. de fin de synthèse.

Après avoir brièvement rappelé le principe d'une C.C.M., justifier si la réaction est totale.

Chemical structure of 2-oxocyclooctan-1-ol is shown in the upper left corner of the plot area.

Key absorption bands (cm<sup>-1</sup>):

- 3291 (broad, O-H stretch)
- 3197 (O-H stretch)
- 3072 (C-H stretch)
- 2956 (C-H stretch)
- 2928 (C-H stretch)
- 1651 (C=O stretch)
- 1483 (C-O stretch)
- 1418 (C-O stretch)
- 1365 (C-O stretch)
- 1332 (C-O stretch)
- 1291 (C-O stretch)
- 1256 (C-O stretch)
- 1197 (C-O stretch)
- 1125 (C-O stretch)
- 1089 (C-O stretch)
- 982 (C-O stretch)
- 866 (C-O stretch)
- 803 (C-O stretch)
- 693 (C-O stretch)

Interpréter les données I.R.

Interpréter les données R.M.N. .

$$\theta_{fus}(\text{produit recristallisé}) = 69 \pm 2^\circ\text{C} \quad (3)$$

Déplacement $\delta$ (en ppm)	Multiplicité	Intégration
6.99	s,large	1
3.14	m	2
2.39	m	2
1.64 - 1.77	m	2
1,52 - 1.64	m	4

TABLE 6 – Données associées à la figure 18.

La valeur de référence du produit ( $\epsilon$ -caprolactame) dans la littérature est 69 °C. Commenter.  
Un rendement de 62 % a été calculé.