

Corrigé

Détermination de structures RMN et IR



Exercice 1

La formule brute $C_2H_4Br_2$ de la molécule indique l'absence d'insaturation (pas de cycle, liaison multiple...).

Sur le spectre RMN on observe (en rouge, les idées émises à partir du signal observé ; la présentation en tableau permet une vision d'ensemble claire) :

Déplacement Chimique	Intégration	Multiplicité	Idée fragment
2,1 ppm \Rightarrow <i>d'après la table pas sur le même C que Br mais C d'à côté ?</i>	3H \Rightarrow $-CH_3?$	Doublet \Rightarrow 1 H voisin	$CHBr - CH_3?$
5,9 ppm \Rightarrow <i>pas de cohérence en apparence avec la table car pas d'insaturation normalement MAIS les 2 Br ont peut-être un effet cumulatif ?</i>	1H \Rightarrow $-CHBr_2?$	Quadruplet \Rightarrow 3 H voisins équivalents (à côté d'un $CH_3?$)	$CHBr_2 - CH_3?$

Solution : $CHBr_2 - CH_3$

Exercice 2

La formule brute $C_3H_6Br_2$ de la molécule indique l'absence d'insaturation (pas de cycle, liaison multiple...).

Déplacement Chimique	Intégration	Multiplicité	Idée fragment
2,3 ppm \Rightarrow <i>d'après la table pas sur le même C que Br mais C d'à côté ? effet cumulatif des 2 Br sur C d'à côté ?</i>	2H \Rightarrow $-CH_2-$?	Quintuplet \Rightarrow 4 H voisins équivalents	$CH_2 - CH_2 - CH_2?$
3,5 ppm \Rightarrow <i>sur le même C qu'un Br ?</i>	4H \Rightarrow <i>2 groupes $-CH_2Br?$</i>	Triplet \Rightarrow 2 H voisins équivalents donc à côté du même $-CH_2-$?	$CH_2Br - CH_2 - CH_2Br?$

Solution : $CH_2Br - CH_2 - CH_2Br$

Exercice 3

La formule brute $C_5H_{10}O$ de la molécule indique la présence d'une insaturation (cycle ou liaison double).

Déplacement Chimique	Intégration	Multiplicité	Idée fragment
0,8 ppm \Rightarrow rien de particulier à proximité pour des groupes méthyles ?	6H \Rightarrow 2 groupes $-CH_3$ équivalents ?	Triplet \Rightarrow 2 H voisins équivalents : à côté d'un $-CH_2$?	2 groupes $-CH_2-CH_3$?
2,2 ppm \Rightarrow à côté d'une $C=O$, la même, qui serait notre insaturation ?	4H \Rightarrow 2 groupes $-CH_2-C=O$ équivalents ?	Quadruplet \Rightarrow 3 H voisins équivalents donc à côté $-CH_3$?	2 groupes $O=C-CH_2-CH_3$?

Solution : $CH_3-CH_2-CO-CH_2-CH_3$

Exercice 4

Les deux acides carboxyliques $C_3H_5O_2Cl$ ont une seule insaturation d'après leur formule brute. Comme ce sont des acides carboxyliques $R-COOH$, l'insaturation est donc la liaison $C=O$ du groupe acide.

Spectre 1

Déplacement Chimique	Intégration	Multiplicité	Idée fragment
1,7 ppm \Rightarrow à côté d'une $C=O$? sur C à côté d'un C qui porte Cl ?	3H \Rightarrow 1 groupe $-CH_3$?	Doublet \Rightarrow 1 H voisin	$-CHCl-CH_3$?
4,4 ppm \Rightarrow sur le même C que Cl ?	1H \Rightarrow $-CHCl-$?	Quadruplet \Rightarrow 3 H voisins équivalents donc à côté $-CH_3$?	$-CHCl-CH_3$?
Offset	1H	***	$-COOH$

Solution : $CH_3-CHCl-COOH$

Spectre 2

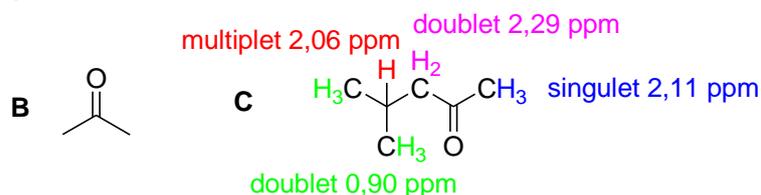
Déplacement Chimique	Intégration	Multiplicité	Idée fragment
2,9 ppm \Rightarrow à côté d'une $C=O$? sur C à côté d'un C qui porte Cl ? effet cumulatif ?	2H \Rightarrow 1 groupe $-CH_2-$?	Triplet \Rightarrow 2 H voisin : à côté d'un $-CH_2$?	$-CH_2-CH_2$?
3,8 ppm \Rightarrow sur le même C que Cl ?	2H \Rightarrow 1 groupe $-CH_2Cl-$?	Triplet \Rightarrow 2 H voisin : à côté d'un $-CH_2$?	$-CH_2Cl-CH_2-$?
Offset	1H	***	$-COOH$

Solution : CH_2Cl-CH_2-COOH

Les deux acides sont donc des isomères de position (seule la position de l'atome de chlore est différente).

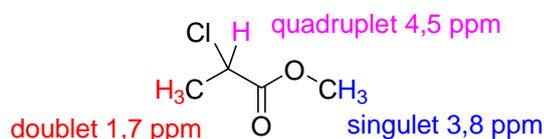
Exercice 5

Avec les méthodes développées dans les exercices précédents (nombre d'insaturations à l'aide la formule brute, spectre infrarouge et tableau des données RMN pour avoir une vision claire des différents fragments) :

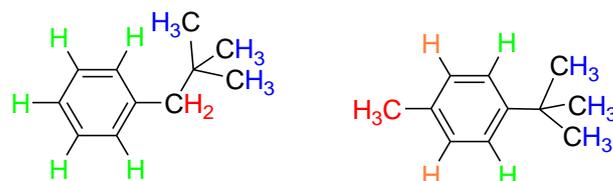


Exercice 6

Avec les méthodes développées dans les exercices précédents (nombre d'insaturations à l'aide la formule brute, spectre infrarouge et tableau des données RMN pour avoir une vision claire des différents fragments) :



Exercice 7



Exercice 8

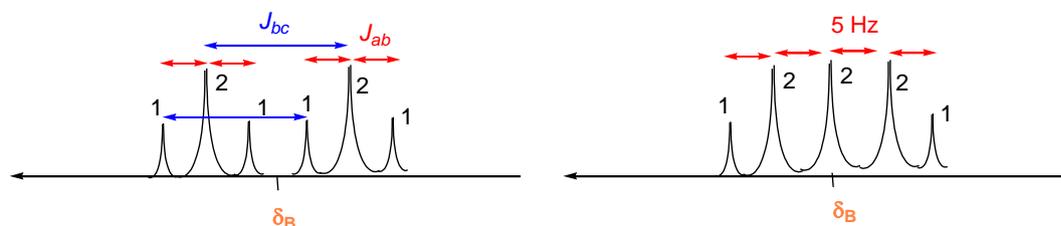
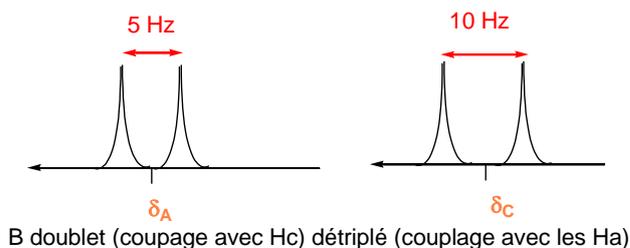
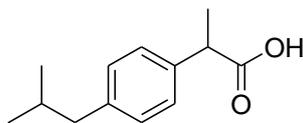


schéma théorique du doublet de triplet

schéma en tenant compte des valeurs des constantes de couplage J ; les deux signaux du centre fusionnent : on observe 5 pics, **mais ce n'est pas un quintuplet**...dans un quintuplet les intensités relatives seraient 1 4 6 4 1 (valeurs obtenues grâce au triangle de Pascal)

Exercice 9

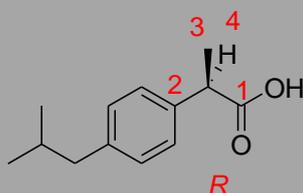
La structure de l'ibuprofène est :



A vous de jouer! Vérifiez la cohérence avec les données IR et RMN!! (le déplacement chimique d'un des protons était difficilement prévisible car proche à la fois du COOH et du cycle phényle...les effets des deux se conjuguent...)

Questions Bonus (révisions) !

- 1) 1 seul C* : 2 stéréo-isomères possibles, énantiomères entre eux !
- 2) Par exemple :



- 3) Les deux stéréo-isomères de l'ibuprofène sont difficiles à séparer par les méthodes classiques car ils ont exactement les mêmes propriétés physiques en dehors de leur pouvoir rotatoire spécifique . **Mais cette seule différence permet de les distinguer ou de déterminer la composition d'un mélange des deux...pas de séparer les molécules de l'un des molécules de l'autre !!**