

IChO 2015

Le substrat de départ est l'acide 5-oxohexanoïque **3**. Ce composé est traité dans un premier temps par un excès d'éthanol en présence d'une trace d'APTS (acide paratoluènesulfonique, acide fort noté TsOH), à reflux de l'éthanol. Après traitement, le composé **4**, de formule brute $C_8H_{14}O_3$, est isolé avec un rendement proche de 97 %. Le spectre d'absorption IR de la molécule fait apparaître deux bandes pratiquement confondues à $\sigma = 1733\text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 1722\text{ cm}^{-1}$.

Le spectre de RMN de **4**, enregistré à la fréquence de 300 MHz en solution dans $CDCl_3$ est présenté figure 15.

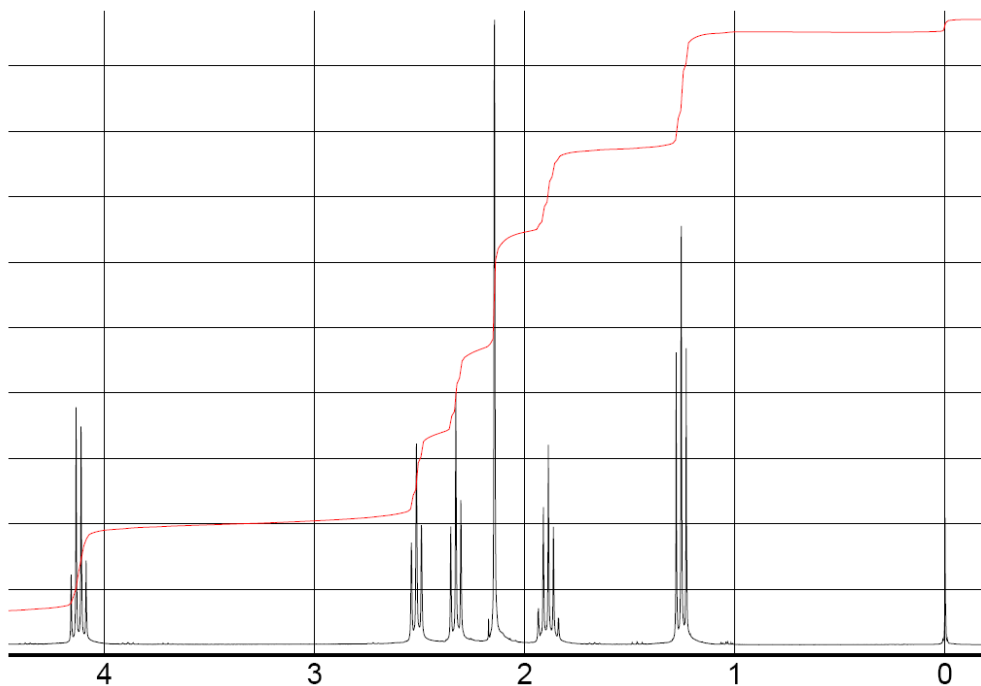


FIGURE 15 – Spectre de RMN du composé **4**, enregistré en solution dans $CDCl_3$ (spectre disponible sur le site de sigma aldrich)

1. Dédurre des données la structure du composé **4**, en expliquant le raisonnement. Attribuer les signaux de RMN en justifiant l'attribution et la multiplicité.

Additif :

Le signal triplet à 1,25 ppm est tel que, entre chaque sous-pic, on lit $\Delta\delta = 0,02\text{ ppm}$. En déduire la valeur de la constante de couplage.

Le fabricant du (2R)-but-3-én-2-ol énantiomériquement pur ayant cessé la commercialisation de ce réactif, les auteurs indiquent qu'ils ont dû se tourner vers un autre composé énantiomériquement pur, noté **B**, de formule brute C_4H_6O , dont nous allons déterminer la structure.

Le spectre d'absorption IR de la molécule **B** fait apparaître :

- une large (environ 600 cm^{-1}) bande centrée à $\sigma = 3350\text{ cm}^{-1}$, d'où émerge une fine bande intense à $\sigma = 3300\text{ cm}^{-1}$;
- des bandes fines et intenses à $\sigma = 2990\text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 2950\text{ cm}^{-1}$;
- une bande fine et peu intense à $\sigma = 2120\text{ cm}^{-1}$;
- aucune bande entre $\sigma = 2100\text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 1500\text{ cm}^{-1}$.

Son spectre de RMN (enregistré à la fréquence de 300 MHz, en solution dans $CDCl_3$ – banque Sigma-Aldrich) se présente sous la forme suivante :

- un doublet d'intégration 3H à $\delta = 1,47\text{ ppm}$; $J = 7\text{ Hz}$;

- un doublet d'intégration 1H à $\delta = 2,47$ ppm ; $J_0 = 2$ Hz ;
- un singulet large d'intégration 1H à $\delta = 3,00$ ppm ;
- un quadruplet de doublets d'intégration 1H à $\delta = 4,53$ ppm ; $J = 7$ Hz ; $J_0 = 2$ Hz.

On précise que dans les systèmes insaturés peuvent exister des couplages à longue distance, à plus de trois liaisons. Les constantes de couplage correspondantes nJ , $n > 3$, ont des valeurs en général plus faibles que les constantes de couplage classiques 3J .

28. En détaillant la démarche et en interprétant avec soin les données spectroscopiques, déterminer la structure de la molécule **B**.

Additif :

Dessiner le signal de résonance à $\delta = 1,47$ ppm avec le maximum de précision.

29. Proposer une synthèse du composé **B** racémique à partir de composés ayant au plus deux atomes de carbone. On dispose pour cela de tous les composés organiques et inorganiques souhaitables, ainsi que de tous les réactifs et solvants qui seraient nécessaires (y compris des solutions d'organométalliques à chaîne carbonée courte). On indiquera uniquement les réactifs utilisés et les conditions expérimentales mises en oeuvre, pas les mécanismes des réactions envisagées.

CCP 2006 remanié par réforme 2014

La RMN du carbone 13 (RMN ${}^{13}\text{C}$ ou parfois simplement appelée RMN du carbone) est l'analogue de la RMN du proton (RMN ${}^1\text{H}$) et permet l'identification des atomes de carbone dans une molécule organique comme la RMN du proton identifie des atomes d'hydrogène. Ainsi, la RMN ${}^{13}\text{C}$ est un outil important dans la détermination de la structure en chimie organique. Seul l'isotope ${}^{13}\text{C}$ du carbone de spin nucléaire 1/2, dont l'abondance naturelle n'est que de 1,1 %, est détectable par RMN, parce que l'isotope principal du carbone, ${}^{12}\text{C}$, a un spin nucléaire nul.

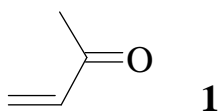
La RMN ${}^{13}\text{C}$ est beaucoup moins sensible que la RMN du proton, puisque l'abondance naturelle est faible et que le rapport gyromagnétique du carbone 13 est quatre fois plus faible que celui du proton. La sensibilité en RMN ${}^{13}\text{C}$ est plus faible qu'en RMN ${}^1\text{H}$ de 4 ordres de grandeur.

Une autre difficulté potentielle est la présence de fort couplage scalaire J avec les noyaux des hydrogènes liés (typiquement 100 à 250 Hz). Des techniques de découplage permettent cependant de supprimer les éclatements des résonances liés à ces couplages. Une fois ceci réalisé, les spectres de RMN ${}^{13}\text{C}$ sont constitués de singulets puisque les couplages entre différents ${}^{13}\text{C}$ sont pratiquement inexistant compte tenu de la faible abondance naturelle.

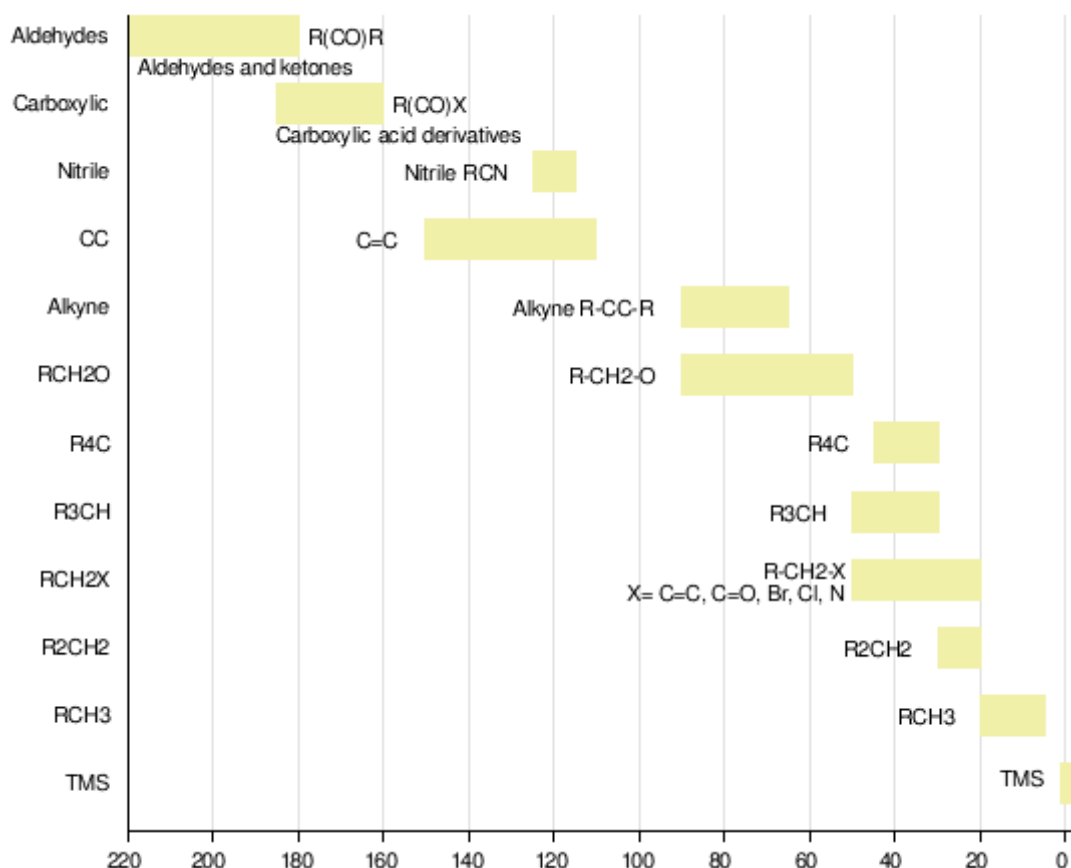
5. Donner un ordre de grandeur de la probabilité de trouver deux atomes de carbone ${}^{13}\text{C}$ liés dans une molécule.

6. Les spectres RMN ${}^{13}\text{C}$ présentés sont-ils des spectres découplés ?

7. Lequel de ces deux spectres RMN ${}^{13}\text{C}$ correspond à celui du composé **1** ? Justifier.

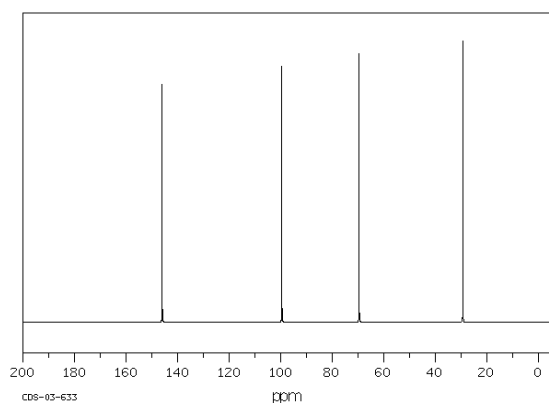


Déplacements chimiques

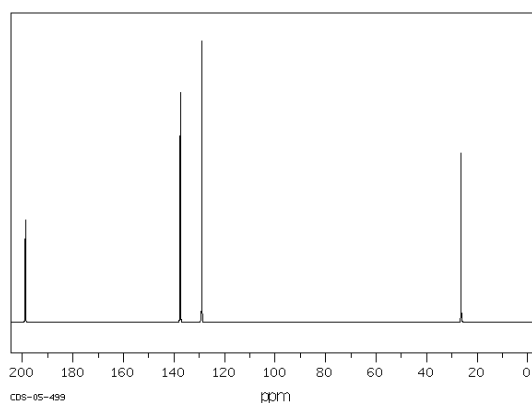


Réf : http://fr.wikipedia.org/wiki/RMN_du_carbone_13

Les spectres RMN du carbone 13 de **1** et d'un isomère de **1** sont présentés ci-dessous.



Spectre 1



Spectre 2

Ref : http://sdbs.db.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng

Un dernier exercice (maison)

Le spectre de RMN ¹H, enregistré à 200 MHz, de la pentane-2,4-dione (CH₃-CO-CH₂-CO-CH₃), réalisé à la température de 323 K dans le diméthylsulfoxyde (DMSO-*d*₆), présente les signaux de résonance rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Spectre de RMN ^1H de la pentane-2,4-dione

δ en ppm	multiplicité	intégration relative
3,61	s	0,48
2,25	s	1,44
11,5	s	0,76
5,45	s	0,76
2,27	s	2,28
2,24	s	2,28

Interpréter le résultat.