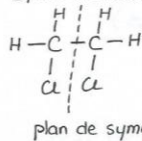


TD2 Analyses spectroscopiques

- Correction -

Exercice 1 : interprétation du couplage spin-spin en RMN ^1H

① 1,2-dichloroéthane

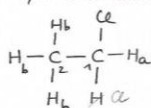


→ un singulet $\delta = 3,7 \text{ ppm}$

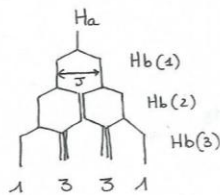
les 4H sont isochrones car équivalents d'un point de vue symétrique!

plan de symétrie

② 1,1-dichloroéthane



hauteurs relatives



Les 3 protons Hb peuvent avoir un spin $I = \frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$:

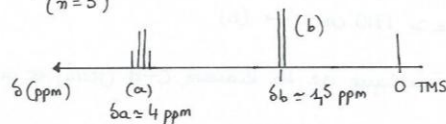
par couplage spin-spin avec le proton Ha non équivalent, on obtient un :

→ quadruplet

→ règle des "n+1"

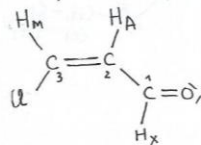
a) Un proton Ha voisin de 3 protons Hx non équivalents (mais équivalents entre Hx) apparaît sous la forme d'un quadruplet dont la somme des aires est proportionnelle à $n = 3$.

b) Allure du spectre :



* Ha déblindé car porté par un carbone relié à 2 atomes de chlore
* J est la même pour les 2 signaux.

③ (Z)-2,3-dichloroprop-2-éнал

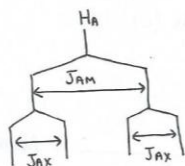


$$^3J_{AM} = 6-14 \text{ Hz}$$

$$^3J_{AX} = 4-10 \text{ Hz}$$

d'après les tables.

$$J_{AM} > J_{AX}$$



→ couplage avec Hb

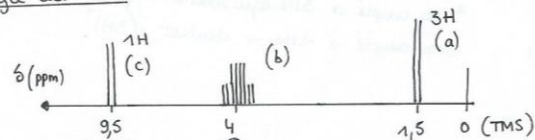
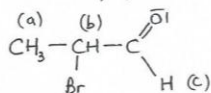
→ couplage avec Hx

couplage avec 2H non équivalents.

signal = doublet de doublet. (4 pics)

a) Si $J_{AX} = J_{AM}$, on retrouve le cas du couplage du proton Ha avec deux protons équivalents Hx : donc on retrouve la règle des $n+1$ → obtention d'un triplet d'intensité 1:2:1.

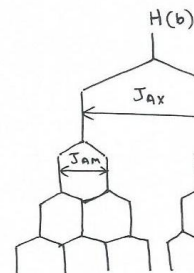
b) 2-bromo-propanal



1Hc couplé à 1Hb
Après déblindé

3Ha équivalents couplés à 1Hb - blindé

④



$$J_{AX} \approx 4-10 \text{ Hz} > J_{AM} \approx 2-10 \text{ Hz}$$

H(a) 1^{er} couplage

H(a) 2^e couplage

H(a) 3^e couplage → doublet de quadruplet (8 pics)

Exercice 4 : Détermination d'une structure par spectroscopie IR.

① Composé cyclique non substitué : $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$

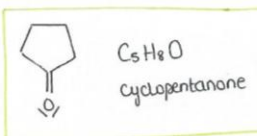
$$N_i = \frac{2 \times 5 - 8 + 2}{2} = 2 \text{ insaturations dont un cycle}$$

② Spectre IR : $\nu = 1725 \text{ cm}^{-1}$ → caractéristique de l'élongation C=O (aldéhyde ou cétone) forte

Ø de bandes caractéristiques C-H ou C=C d'un carbone trigonal
⇒ pas de liaison double C=C

$\nu = 2850-2960 \text{ cm}^{-1}$ → caractéristique de l'élongation C-H (C tétraédrique)

structure proposée :

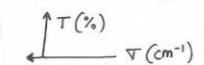


$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$
cyclopentanone

Rmq : il n'y a pas de bande caractéristique du C-H d'un aldéhyde (2750 cm^{-1})

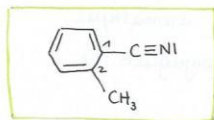
③ les bandes b ($2850-2960 \text{ cm}^{-1}$) caractérisent le chromophore C-H (C tétraédrique du cycle).

Exercice 6 : Identification d'un composé IR par spectroscopie

- ① Spectroscopie IR : - permet d'accéder aux fonctions organiques portées par un composé.
 - spectroscopie d'absorption qui met en jeu les niveaux d'énergie vibrationnels d'une molécule. $E \approx 10 - 100 \text{ kJ.mol}^{-1}$ soit $\sigma = 400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ $\sigma = \frac{1}{\lambda}$
 - spectrophotomètre IR (ppe : cf cours)
 - Spectre :  $T = \frac{I_t}{I_0} \times 100$ $0 < T \leq 100$
 T : transmittance
 σ : nombre d'onde
 I_t : intensité transmise
 I_0 : intensité incidente

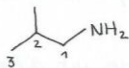
- ② $\sigma_A = 3070 - 3030 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{C-H aromatique (moyenne)}$
 $\sigma_C = 2225 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{C}\equiv\text{N nitrile (forte)}$
 $\sigma_D = 1605 - 1460 \text{ cm}^{-1} \rightarrow \text{C=C aromatique (moyenne-forte)}$

a) 1-cyano-2-méthylbenzène



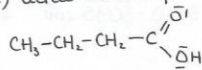
Composé recherché

b) 2-méthylpropanamine



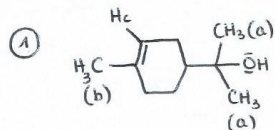
$\rightarrow$ pas de bande caractéristique d'élongation N-H ($3100 - 3500 \text{ cm}^{-1}$)

c) acide butanoïque



$\rightarrow$ pas de bande caractéristique d'élongation C=O ($1680 - 1710 \text{ cm}^{-1}$)
 O-H ($3200 - 3400 \text{ cm}^{-1}$)

Exercice 7 : Analyse du spectre RMN ^1H du terpinéol



Spectre IR : $\sigma = 3400 \text{ cm}^{-1}$ bande forte et large caractéristique de la vibration d'élongation O-H (alcool lié)

- $\sigma = 2900 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ bande intense caractéristique de la vibration d'élongation C-H (tétraédrique)
- $\sigma = 1680 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ bande très faible $\rightarrow \text{C=C}$
- $\sigma = 1150 \text{ cm}^{-1}$ bande intense $\rightarrow \text{C-O}$

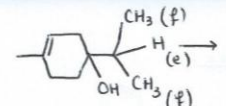
② Analyse du spectre RMN :

$\delta = 1,15 \text{ ppm}$ (singulet, 6H) $\rightarrow$ 6H équivalents non couplés, blindés $\rightarrow \text{H}_a$

$\delta = 1,65 \text{ ppm}$ (singulet, 3H) $\rightarrow$ 3H équivalents non couplés, blindés $\rightarrow \text{H}_b$

$\delta = 7, \text{ ppm}$ (mal résolu, 1H) $\rightarrow$ 1H couplé à plusieurs H, déblindé $\rightarrow \text{H}_c$

$\downarrow$
 ce proton est porté par un C trigonal ce qui explique le fort déblindage.
 Il est couplé à 2 H voisins (3J) et subit un couplage à longue distance avec le CH_3 (b) voisin (4J) d'où un signal mal résolu.

- ④  Le spectre RMN ^1H de ce composé serait différent de celui du terpinéol à cause du signal de H_e .
 * H_e est couplé à 6 protons équivalents H_f ce qui conduirait à un heptuplet (signal blindé)
 * Le signal des protons H_f serait un doublet intégrant pour 6H.

Exercice 8 : Identification de composés

① E : $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$ $\text{Ni} = \frac{2 \times 4 - 10 + 2}{2} = 0$

$\delta_a = 3,2 \text{ ppm}$ (6H) - singulet $\rightarrow$ 6H équivalents non couplés
 $\delta_b = 3,5 \text{ ppm}$ (4H) - singulet $\rightarrow$ 4H équivalents non couplés
 $\rightarrow$ la molécule est symétrique et comporte 2 liaisons C-O car $\delta(\text{CH-COR}) \approx 3,7 \text{ ppm}$
 $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$
 plan de sym.

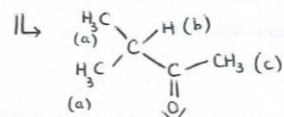
② F : $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ $\text{Ni} = \frac{2 \times 5 - 10 + 2}{2} = 1$ (une insaturation)

IR : $\sigma = 1720 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison C=O

RMN : $\delta_a = 1,1 \text{ ppm}$ (6H) doublet $\rightarrow$ 6H équivalents couplés à 1H

$\delta_b = 2,5 \text{ ppm}$ (1H) heptuplet $\rightarrow$ 1H couplé à 6H équivalents

$\delta_c = 2,1 \text{ ppm}$ (3H) singulet $\rightarrow$ 3H équivalents non couplés



③ G : $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ $\text{Ni} = \frac{2 \times 4 - 8 + 2}{2} = 1$ (une insaturation)

IR : $\sigma = 2600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison O-H (lié) $\rightarrow$ acide carboxylique

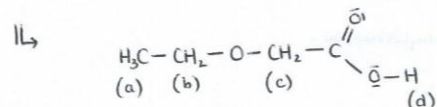
$\sigma = 1720 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison C=O

RMN : $\delta_a = 4,3 \text{ ppm}$ (3H) triplet $\rightarrow$ 3H équivalents couplés à 2H : CH_3-CH_2-

$\delta_b = 3,7 \text{ ppm}$ (2H) quadripuplet $\rightarrow$ 2H équivalents couplés à 3H (déblindé)

$\delta_c = 4,1 \text{ ppm}$ (2H) singulet $\rightarrow$ 2H équivalents non couplés : $-\text{CH}_2-$ (déblindé).

$\delta_d = 11 \text{ ppm}$ (1H) singulet $\rightarrow$ 1H très déblindé $\Rightarrow$ carboxyle $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ $\delta = 10,5 - 12,5 \text{ ppm}$

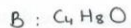


Exercice 9 : Détermination de structure par analyse de spectre RMN ¹H.

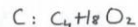
① Nombre d'insaturations :



$$Ni = \frac{2 \times 2 - 4 + 2}{2} = 1$$



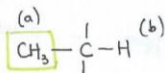
$$Ni = \frac{2 \times 4 - 8 + 2}{2} = 1$$



$$Ni = \frac{2 \times 4 - 8 + 2}{2} = 1$$

② Spectre :

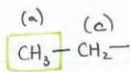
① (a) δ = 2,3 ppm - doublet - 3H → 3H équivalents couplés à 1H



(b) δ = 9,8 ppm - quadruplet - 1H → 1H couplé à 3H équivalents

Il → structure proposée : $\text{H}_3\text{C} - \text{C}(=\text{O}) - \text{H} \quad (b)$ éthanal

② (a) δ = 1,1 ppm - triplet - 3H → 3H équivalents couplés à 2H



(b) δ = 2,1 ppm - singlet - 3H → 3H équivalents non couplés : -CH₃

(c) δ = 3,4 ppm - quadruplet - 2H → 2H équiv. couplés à 3H : -CH₂-CH₃ (c)

Il → structure proposée : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}_3$
(a) (c) (b)

③ (a) δ = 11,6 ppm - singlet - 1H non couplé, TRÈS DÉSHÉLÉ → -C(=O)-H

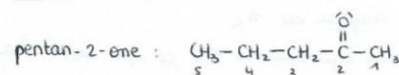
(b) δ = 2,6 ppm - heptuplet - 1H couplé à 6H équivalents → -CH-CH₃ (c)

(c) δ = 1,2 ppm - doublet - 6H équivalents couplés à 1H → -CH₃ (c)

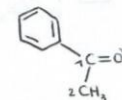
Il → structure proposée : $\text{H}_3\text{C} - \text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{H}$
(c) (b) (a)

4

Exercice 10 : Comparaison de spectre IR avec la loi de Hooke.



1-phényléthanone :



① Les bandes situées à ν = 1717 cm⁻¹ et ν = 1685 cm⁻¹ sur les spectres 1 et 2 sont caractéristiques du chromophore C=O (bande d'élongation) d'une cétone.

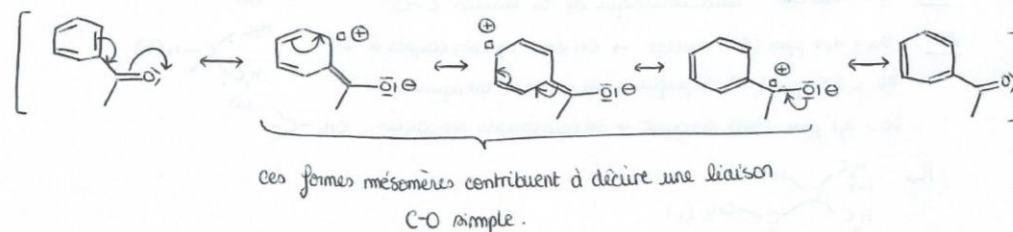
* à 1717 cm⁻¹ (spectre 1) : la liaison C=O n'est pas conjuguée

* à 1685 cm⁻¹ (spectre 2) : la liaison C=O est conjuguée au cycle benzénique

② Loi de Hooke : $\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
ν : cm⁻¹ ; k : constante de raideur (N.m⁻¹) ; μ : masse réduite (kg)

→ la pentan-2-one ne possède pas d'autres formes mésomères et la liaison C=O a un nombre d'onde de 1717 cm⁻¹ qui correspond aux données tabulées.

→ la 1-phényléthanone possède plusieurs formes mésomères :



La liaison CO dans ce composé a donc un caractère intermédiaire entre double et simple : par conséquent la constante de raideur associée k(C=O) est plus faible que k(C=O).
donc ν(C=O) > ν(C≡O) = 1685 cm⁻¹

③ Spectre 2 : bande A ν = 3050 cm⁻¹ faible → caractéristique de la liaison C-H (aromatique) du group. phényle.
bandes C ν = 1600 cm⁻¹ moyennes → caractéristique de la liaison C=C du cycle aromatique (phényle)

④ le spectre 1 : correspond à celui de la pentan-2-one

le spectre 2 : correspond à celui de la 1-phényléthanone.

Exercice 11 : Spectre RMN ¹H de la tétraène

① On note ν_0 la fréquence de fonctionnement du spectromètre :

$$\Delta\delta = \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \cdot 10^6 \text{ (ppm)}$$

$$\Delta\nu = \nu_{\text{mes}} - \nu_{\text{ref}}$$

et $\nu_{\text{ref}} \approx \nu_0$

A.N : $\Delta\delta = \frac{8}{300} \cdot 10^6 = 0,03 \text{ ppm}$

② Si l'on modifie ν_0 , les valeurs des déplacements chimiques ne sont pas modifiées : la définition même du déplacement chimique est telle que sa valeur est indépendante de la fréquence de fonctionnement ν_0 .

③ L'intérêt de modifier ν_0 permet de modifier la résolution du spectre RMN ¹H.

Puis en travaillant à une fréquence de fonctionnement élevée, plus on évite le chevauchement éventuel de signaux fragmentés par un couplage spin-spin. Cela garantit les conditions de réalisation des spectres du 1^{er} ordre

④ Attributions des signaux :

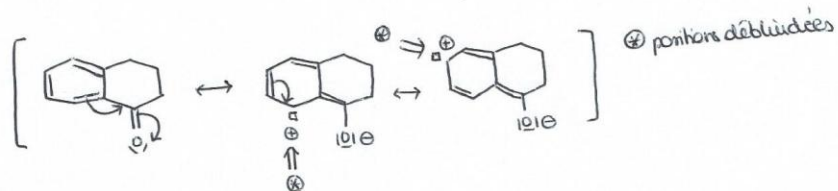
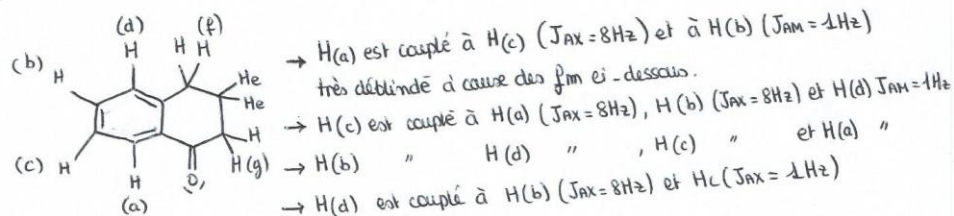
(a) $\delta = 8,02 \text{ ppm}$ dd (1H) $J_{ax} = 8 \text{ Hz}$, $J_{am} = 1 \text{ Hz}$

(b) $\delta = 7,45 \text{ ppm}$ ddd (1H) $J_{ax_1} = 8 \text{ Hz}$, $J_{ax_2} = 8 \text{ Hz}$, $J_{am} = 1 \text{ Hz}$

(c) $\delta = 7,28 \text{ ppm}$ ddd (1H) "

(d) $\delta = 7,25 \text{ ppm}$ dd (1H) $J_{ax} = 8 \text{ Hz}$, $J_{am} = 1 \text{ Hz}$

} signaux fortement déblindés → H portés par cycle benzénique



⑤ Le signal à $\delta = 2,20 - 2,08 \text{ ppm}$ correspond aux protons He (multiplet) qui sont couplés aux protons Hf équivalents et H(g) équivalents.

⑥ Le signal ne peut pas être considéré comme un quintuplet car les protons H(f) et H(g) ne sont pas équivalents entre eux : la constante de couplage avec He n'est donc pas la même.

Cependant, le signal apparaît comme un quintuplet car les constantes de couplage J_{ef} et J_{eg} sont très voisines.