TD S-7 Correction : spectro

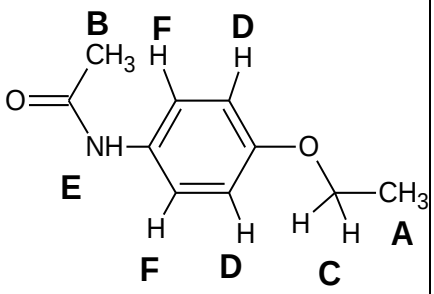
Ex 1:

1)

Molécules	Présence de C=O σ ≈ 1700 cm^{-1}	Présence de CCarom σ ≈ 1450 cm^{-1}	Présence de N-H σ ≈ 3300 cm^{-1}	Présence de OH d'AC σ ≈ 2900-3100 cm^{-1}	Présence de OH d'OL σ ≈ 3300 ou 3600 cm^{-1}
Aspirine	**2**	1	NON	**1 large intense**	NON
Phénacétine	1	1	1	NON	NON
paracétamol	1	1	1	NON	**1 fine**

Les caractéristiques des 3 spectres ne sont pas les mêmes ⇒ on peut différencier chaque molécule.

2)

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	Motif	Attribution
H^A	1.4	T	2 H^C	**CH_3^A-CH_2^C**	
H^B	2.0	S	0		
H^c	4.1	Q	3H^A		
H^D	6.2 arom	D	1 H^F	aromatique	
H^E	7.2	S large	0	Liaison H : NH ou OH	
H^F	7.5 arom	D	1H^D		

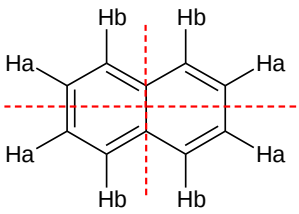
L'attribution des H^d et H^F peut être inversée.

Ex 2 :

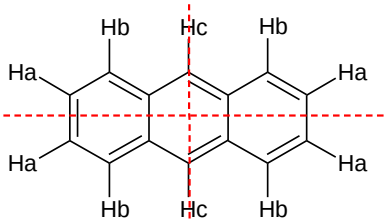
1/ La conjugaison provoque en UV un effet batochrome (λ ↗) et hyperchrome (ε ↗).
Or le naphthacène est plus conjugué que l'anthracène. Lui-même étant plus conjugué que le naphtalène ⇒ **spectre A : molécule 1 ; spectre B : molécule 2 ; spectre C : molécule 3**.
Rmq : l'effet hyperchrome n'est pas vraiment visible.
La transition électronique responsable de la plus grande longueur d'onde est celle de plus petite différence d'énergie : **π→π*.**

2/ **bandes CC aromatique 1600-1585 cm^{-1} et et 1500-1400 cm^{-1} et bande CH aromatique 3100-3000 cm^{-1}**.
On trouvera les même types de bande pour les 3 spectres cependant la conjugaison provoque en IR (comme en UV) un effet batochrome (λ ↗, donc σ ↘). Donc les bandes CC du naphtacène seront décalées vers les plus petits nombres d'onde.

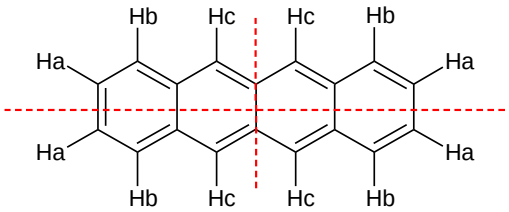
3/



1- Naphtalène



2- Anthracène



Grâce aux plans de symétrie on peut établir que :

	Naphtalène		Anthracène			Naphthacène		
Type de H	Ha	Hb	Ha	Hb	Hc	Ha	Hb	Hc
Nombre de H isochrones	4	4	4	4	2	4	4	4

Ex 3 :

RMN : 💣💣💣 Les résultats sont à présenter dans un tableau !

1) $C_4H_8O_2 \Rightarrow$ ni=1

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	structure
H^A	1.2	T	2 H^C	3	$CH^B{}_3$-COO-$CH^C{}_2$-$CH_3{}^A$ **Ethanoate d'éthyle**
H^B	2.0	S	0	3	
H^C	4.1	Q	3 H^A	2	

2) $C_4H_7O_2Br \Rightarrow$ ni=1

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H^A	2.8	T	2 H^B	2	Br-$CH^A{}_2$- $CH^B{}_2$-COO-$CH^C{}_3$ **2-bromoéthanoate de méthyle**
H^B	3.5	T	2 H^A	2	
H^C	3.7	S	0	3	

3) $C_3H_8O \Rightarrow$ ni=0

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H^A	1.0	D	1 H^C	6	$(CH^A{}_3)CH^C$-O-H^B **méthyléthanol**
H^B	3.6	S (large)	0	1	
H^C	3.8	7-uplet	6 H^A	1	

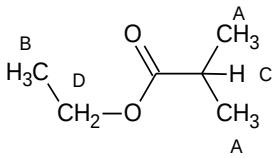
4) idem

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H^A	0.9	T	2 H^B	3	$CH^A{}_3$- $CH^B{}_2$- $CH_2{}^D$-O-H^C **Propan-1-ol**
H^B	1.5	6-uplet	3 H^A + 2 H^D	2	
H^C	2	S	0	1	
H^D	3.5	T	2 H^B	2	

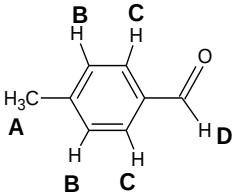
5) $C_4H_{10}O_2 \Rightarrow$ ni=0, vu le nombre de pics, le nombre de H et le nombre de C, la molécule doit être symétrique !

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H^A	3.2	S	0	2	$CH^B{}_3$-O-$CH_2{}^A$-$CH_2{}^A$-O-$CH^B{}_3$ **(1,2)diméthoxyéthane**
H^B	3.5	S	0	3	

6) $C_6H_{12}O_2 \Rightarrow$ ni=1

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H^A	1.1	D	1 H^B	6	 **2-méthylpropanoate d'éthyle**
H^B	1.2	T	2 H^D	3	
H^C	2.5	Hept	6 H^A	1	
H^D	4.1	Q	3 H^B	2	

7) $C_8H_8O \Rightarrow$ ni=5

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H^A	2.2	S	0	3	 **4-méthylbenzaldéhyde**
H^B	7.3 Arom	D	1 H^C	2	
H^C	8.8 Arom	D	1 H^B	2	
H^D	10 ald	S	0	1	

8)

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H^A	1.1	T	2 H^B	3	$CH^3{}_3$-C^BH_2-$COOH^C$ **Acide propanoïque**
H^B	2.4	Q	3 H^A	2	
H^C	11.4 AC	S large	0	1	

Pour aller plus loin

9) $C_3H_7NO_2 \Rightarrow$ ni=1

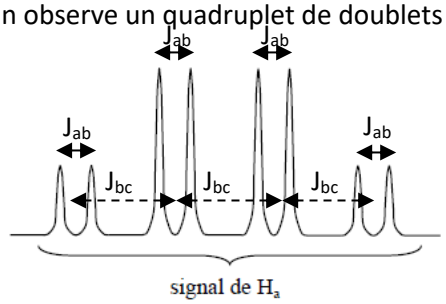
Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H^A	1.0	T	2 H^B	3	$CH^A{}_3$-$CH^B{}_2$-$CH^C{}_2$-NO_2
H^B	2.0	6-uplet	3 H^A + 2 H^C	2	
H^C	4.4	T	2 H^B	2	

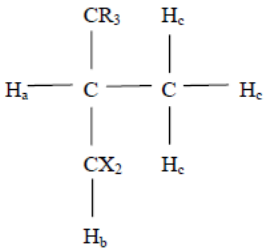
J_{AB} = 317.18-309.73 =7.45 Hz ≈ 309.73-301.91 = 7.82 Hz $\Rightarrow$ **J_{AB} ≈7.6 Hz**

J_{BC} = 1319.95-1312.86 =7.09 Hz ≈ 1312.86-1305.78 = 7.08 Hz $\Rightarrow$ **J_{BC} ≈ 7.1 Hz**

Comme $J_{AB} \approx J_{BC}$ le signal de B est un hextuplet, car les H^B sont couplés à 5 H (3 H^A + 2 H^C).

10) On observe un quadruplet de doublets donc $J_{doublet} < J_{quadruplet} \Rightarrow$ **$J_{ab} < J_{ac}$**





11) $\delta_i = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6 = \frac{259.8}{60.00\ 10^6} \times 10^6 = \mathbf{4.330\ ppm}$

δ est une grandeur intrinséque du proton, contrairement à la fréquence de résonance, donc

$$\nu_i - \nu_{ref} = \delta_i \nu_0 \times 10^{-6} = \frac{259.8}{60.00} \times 500.0 = \mathbf{2165\ Hz}$$

12) **IR :** pas de bande large au dessus de 3000 cm^{-1}, ce n'est donc ni un acide, ni un alcool.

Formule brute : i=(4×2+2-10)/2=0, il y a donc ni instauration ni 1 cycle

RMN :

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	Intensité (proportionnelle à)
H^A	0.9	triplet	2 H_B	6
H^B	3.75	quadruplet	3 H_A	4

Il y a donc 2 motifs $CH^A{}_3$-$CH^B{}_2$- symétriques On a donc l'**éthoxyéthane** (l'éther) : $CH^A{}_3$-$CH^B{}_2$-O-$CH^B{}_2$-$CH^A{}_3$

Constante de couplage :

0.1 ppm correspond à 10 Hz (et à 1.2 cm)

Or J correspond sur le schéma à 0.7 cm, soit J=0.7×100×0.1/1.2=**5.8 Hz=J**

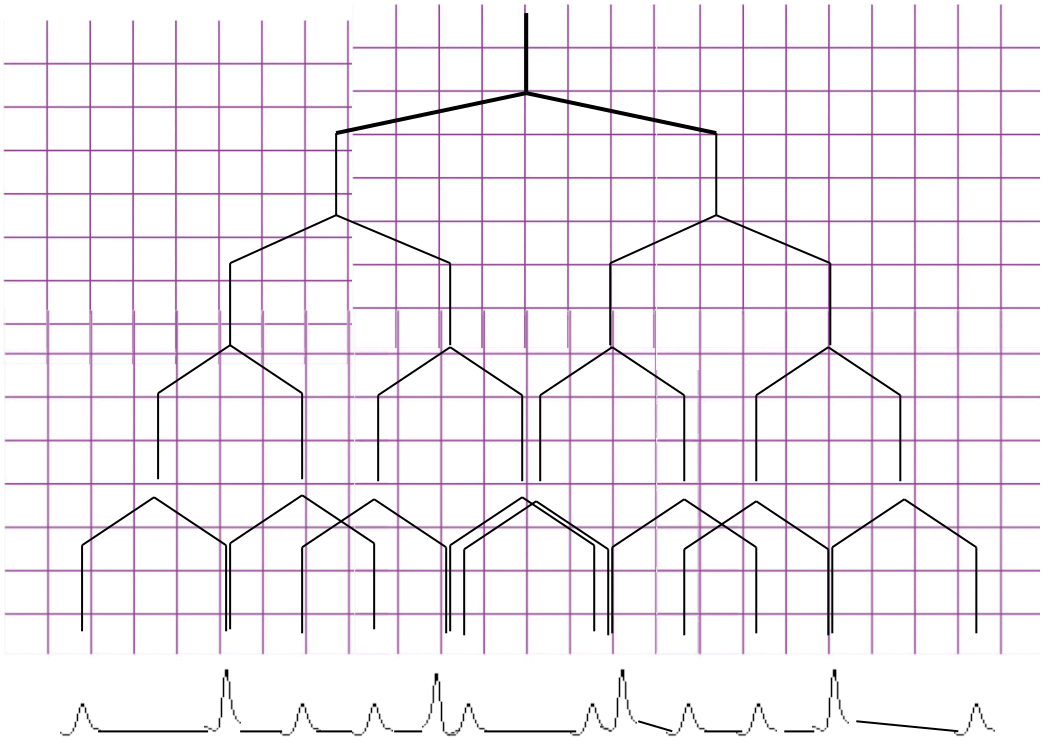
13)

a) C'est un (n_1 + 1)-uplet de (n_2 + 1)-uplets si $J_2 < J_1$ ou un (n_2 + 1)-uplet de (n_1 + 1)-uplets si $J_1 < J_2$

b) Regardons chaque couplage

	H_a	H_b	H_c	H_d
H_a	-	10 Hz	17 Hz	7 Hz
H_b	10 Hz	-	1,5 Hz	1,5 Hz
H_c	17 Hz	1,5 Hz	-	1,5 Hz
H_d	7 Hz	1,5 Hz	1,5 Hz	-

c) H_a est couplé à 1 H_c (17 Hz), 1 H_b (10 Hz), 2 H_d (7 Hz). D'où doublet de doublets de triplets.
En réalité 10 et 7 Hz sont très proche, il y a alors interpénétration des signaux



d) H_b : 1 H_a (10 Hz), 1 H_c (1,5 Hz), 2 H_d (1,5 Hz), ce qui serait équivalent à 1 H_a + 3 H_{cd}, le signal devrait être un doublet de quadruplets.

H_c : 1 H_a (17 Hz), 1 H_b (1,5 Hz), 2 H_d (1,5 Hz) ce qui serait équivalent à 1 H_a + 3 H_{bd}, le signal devrait être aussi un doublet de quadruplets.

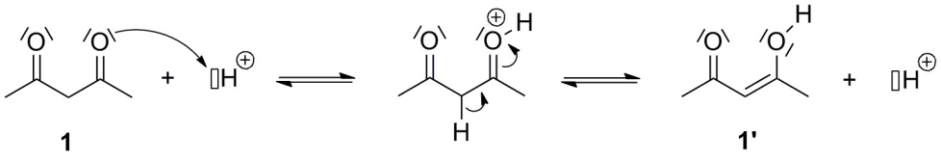
H_d : 1 H_a (7 Hz), 1 H_b (1,5 Hz), 1 H_c (1,5 Hz) $\Rightarrow$ un doublet de triplets.

14)

a- équilibre céto-énolique

1 **1'**

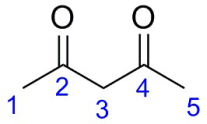
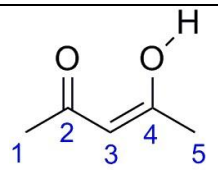
b- En catalyse acide



1 **1'**

c-

1 et 5 : 6 H équivalents

structures	 **1**	 **1'**
Les ≠ types de H	H_1 et H_5 : 6 H équivalents H_3 : 2 H équivalents ⇒ 2 singulets Rmq importante : 6/2 = 3 = 4.56/1.52	H_1 : 3 H H_3 : 1 H H_5 : 3 H HO : 1 H ⇒ 4 singulets
Attribution	H_1 et H_5 : δ = 2.25ppm H_3 : δ = 3.61ppm	H_1 et H_5 : δ = 2.24 et 2.27ppm H_3 : δ = 5.45ppm HO : δ = 11.5ppm

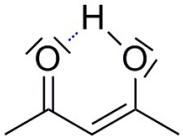
d-K=[1']/[1]

- On peut utiliser les intégrations totales :

$I_{tot}(1)$ = 4.56+1.52= 6.08 $I_{tot}(1')$ = 3+3+1+1 = 8

Alors **K=8/6.08 = 1.32**

- On peut se ramener à l'étude en pondérant par le nombre de H isochrones



$I_3(1)$=1.52 pour 2H dans la molécule (1)

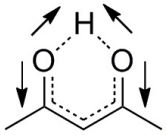
$I_3(1')$ = 1 pour 1 H dans la molécule

Donc **K= $I_3(1')/1$ / $I_3(1)/2$ = 1/1 / 1.52/2 =1.32**

d- L'équilibre est en légère faveur du composé **1'**. Ceci est dû à la formation d'un système conjugué et d'une liaison hydrogène intramoléculaire qui stabilise ce composé.

f- Dans le cyclohexane deutéré C_6D_{12}, la valeur de la constante d'équilibre à 323 K augmenterait. En effet, le cyclohexane étant apolaire, il stabiliserait d'autant mieux le composé le moins polaire, c'est-à-dire **1'**.

Remarque : En effet, la forme énolique est moins polaire à cause de la liaison intramoléculaire qui impose une conformation où les moments dipolaires des liaisons C-O et O-H se compensent en partie.



C'est aussi pourquoi la forme énolique est également moins prompte à former des liaisons hydrogène intermoléculaires. Les solvants donneurs de liaisons hydrogène favorisent donc la forme cétonique.