

TD S7 CORR : spectro

1)

Spectre	Présence de $\sigma(\text{C=O}) \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$	Présence de $\sigma(\text{CCarom}) \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$	Présence de $\sigma(\text{N-H}) \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$	Attribution : n° molécule
A	1	1 vers 1450 cm^{-1}	2	4
B	1	1 vers 1450 cm^{-1}	Non	3
C	NON	1 vers 1450 cm^{-1}	NON	2
D	NON	1 vers 1500 cm^{-1}	1	1

- 2) A possède un dnl sur N conjugué avec le cycle contrairement à B. Or plus une entité est conjuguée, plus l'effet bathochrome est marqué et plus λ_{max} est élevé $\Rightarrow \lambda_{\text{max,A}} = 280 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{max,B}} = 254 \text{ nm}$

RMN : Les résultats sont à présenter dans un tableau !

3) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 \Rightarrow \text{ni}=1$

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	structure
H ^A	2.0	S	0	3	CH ^A ₃ -COO-CH ^B ₃ Ethanoate de méthyle
H ^B	3.8	S	0	3	

4) $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O} \Rightarrow \text{ni}=1$

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H ^A	1.3	T	2 H ^B	6	CH ^A ₃ -CH ^B ₂ -CO-CH ^B ₂ -CH ^A ₃ Pentan-3-one
H ^B	2.5	Q	3H ^A	4	

- 5) Si la molécule est saturée alors $\text{ni}=0=(3 \times 2 + 2 - x - 2)/2 \Rightarrow x=6 \Rightarrow x_{\text{max}} = 6$

Analysons le spectre α et essayons de trouver l'intégration de manière indirecte :

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I, déduite du nombre de H couplés	Structure
H ^A	2.5	Quint	4 H ^B	2	Cl-CH ^B ₂ -CH ^A ₂ -CH ^B ₂ -Cl 1,3 dichloropropane
H ^B	3.85	T	2 H ^A	4	

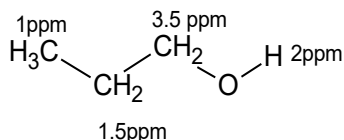
$\Rightarrow x = 6$

Spectre β : $\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$: **2,2 dichloropropane**

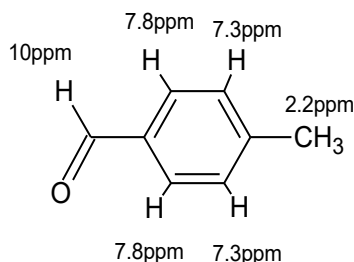
6) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} \Rightarrow \text{ni}=4 \Rightarrow$ aromatique ?

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H ^A	1.6	D	1 H ^B	6	
H ^B	2.7	Quint-hept ?	6 H ^A	1	
H ^C	3.6	S	0	3	
H ^D	6.9	Q, 2 D ?	1 H ^{D'} avec 1 H ^{D''}	$4=2\text{H}^{D'} + 2\text{H}^{D''}$	

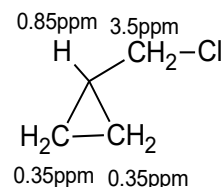
7) $C_3H_8O \Rightarrow n_i = 0$



$C_8H_8O \Rightarrow n_i = 5$: aromatique
8) (7ppm) 6 + aldéhyde (10ppm)



9) $C_4H_7Cl \Rightarrow n_i = 1$



10) $C_6H_{12}O_2 \Rightarrow n_i = 1$

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H ^A	1.1	D	1 H ^B	6	
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	

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

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

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

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

Formule brute : $i = (4 \times 2 + 2 - 10) / 2 = 0$, il y a donc ni insaturation 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 :

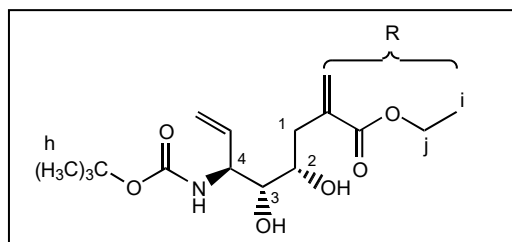
0.1 ppm correspond à 10 Hz (et à 1.2 cm)

Or J correspond sur le schéma à 0.7 cm, soit $J = 0.7 \times 100 \times 0.1 / 1.2 = \mathbf{5.8 \text{ Hz} = J}$

13) X-ENS 2017

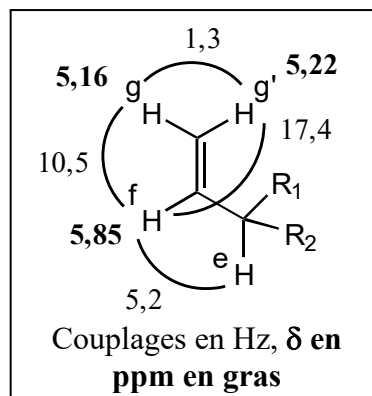
2.2.4 Pour le groupe Boc : on a 9H^h non couplés (singulet) donc $\delta = 1,39$ ppm.

Pour le groupe éthyle : on a 3Hⁱ couplés à 2H^j (et réciproquement) donc la famille i sort sous forme de triplet à 1,25 ppm et la famille j sort sous forme de quadruplet à 4,17 ppm.

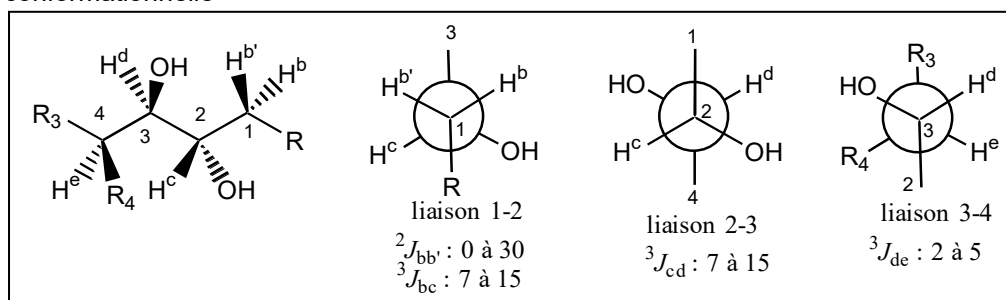


2.2.5

H	Voisins	Multiplicité attendue	Attribution
H _a	1H _{a'} en ² J (0-3 Hz)	d	H _{6'} ou H ₆
H _{a'}	1H _a en ² J (0-3 Hz)	d	H ₆ ou H _{6'}
H _f	1H _g en ³ J (6-12 Hz) 1H _{g'} en ³ J (12-18 Hz) 1H _e en ³ J (0-15 Hz)	ddd	H ₇ (5.85 ppm)
H _g	1H _{g'} en ² J (0-3 Hz) 1H _f en ³ J (6-12 Hz)	dd	H ₅ (5.16 ppm)
H _{g'}	1H _g en ² J (0-3 Hz) 1H _f en ³ J (12-18 Hz)	dd	H _{5'} (5.22 ppm)



2.2.6 Etude conformationnelle

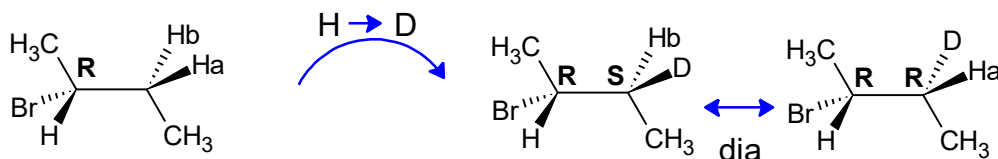


H	Voisins	Multiplicité attendue	Attribution
H _b	1H _{b'} en ² J (0-30 Hz) 1H _c en ³ J _{anti} (7-15 Hz)	dd	H ₁
H _{b'}	1H _b en ² J (0-30 Hz) 1H _c en ³ J _{gauche} (2-5 Hz)	dd	H _{1'}
H _d	1H _c en ³ J _{anti} (7-15 Hz) 1H _e en ³ J _{gauche} (2-5 Hz)	dd	H ₂

Rmq 1 : on dit que **H_a et H_{a'} sont diastéréotopiques** (idem pour H_b et H_{b'}). **La RMN sait différencier les H diastéréotopiques** (même si en 1^{ère} approximation, on néglige cette différence).

Définition : 2 groupes sont dits diastéréotopiques, s'ils sont identiques mais si l'un ou l'autre était remplacé par un groupe différent, cela créerait des diastéréoisomères.

Par exemple : H_a et H_b dans le R-2-bromobutane sont diastéréotopiques car si on en remplace 1 par un D, on obtient des diastéroisomères.



Rmq 2 : La RMN ne sait pas différencier les H énantiotopiques (même définition que diastéréotopique mais avec une relation d'énantiométrie).