

TD S7 CORR : spectro

1)

Spectre	Présence de $\sigma(C=O) \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$	Présence de $\sigma(CC\text{arom}) \approx 1500 \text{ cm}^{-1}$	Présence de $\sigma(N-H) \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$	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 batochrome est marqué et plus λ_{\max} est élevé $\Rightarrow \lambda_{\max,A} = 280 \text{ nm}, \lambda_{\max,B} = 254 \text{ nm}$

RMN : Les résultats sont à présenter dans un tableau !

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

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	structure
H^A	2.0	S	0	3	$\text{CH}^A_3\text{-COO-CH}^B_3$ Ethanoate de méthyle
H^B	3.8	S	0	3	

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

Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I	Structure
H^A	1.3	T	2 H^B	6	$\text{CH}^A_3\text{-CH}^B_2\text{-CO-CH}^B_2\text{-CH}^A_3$ Pentan-3-one
H^B	2.5	Q	3H^A	4	

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

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

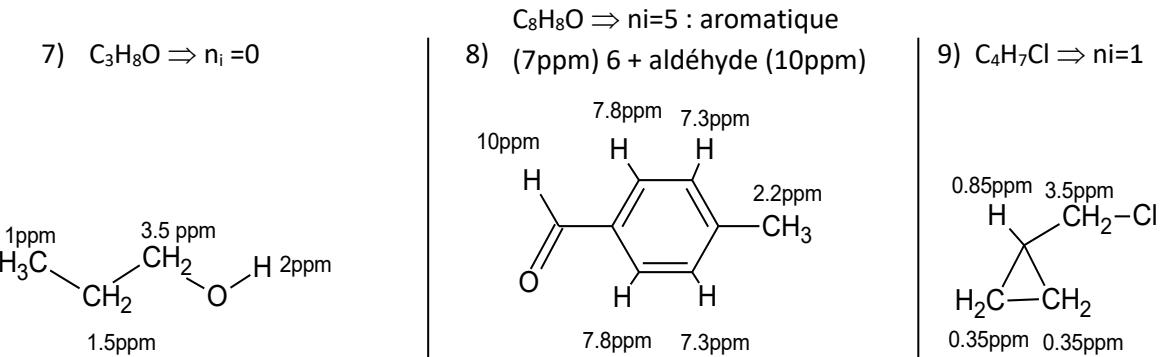
Type de H	δ (ppm)	Multiplet	Nbr de H couplés	I, déduite du nombre de H couplés	Structure
H^A	2.5	Quint	$\cancel{4 \text{ H}^B}$	$\rightarrow 2$	$\text{Cl-CH}^B_2\text{-CH}^A_2\text{-CH}^B_2\text{-Cl}$ 1,3 dichloropropane
H^B	3.85	T	(2 H^A)	$\cancel{4}$	

$\Rightarrow x=6$

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

6) $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} \Rightarrow ni=4 \Rightarrow$ 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?	$1 \text{ H}^{D'} \text{ avec } 1 \text{ H}^{D''}$	$4=2\text{H}^{D'} + 2\text{H}^{D''}$	

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		
H^C	2.5	Hept	6 H^A		
H^D	4.1	Q	3 H^B		

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

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

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

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 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 :

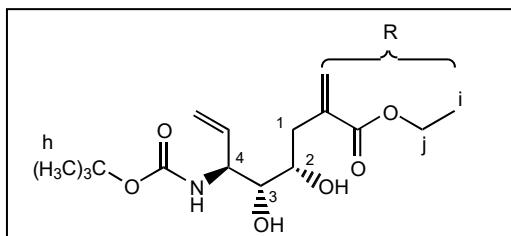
0.1 ppm correspond à 10 Hz (et à 1.2 cm)

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

13) X-ENS 2017

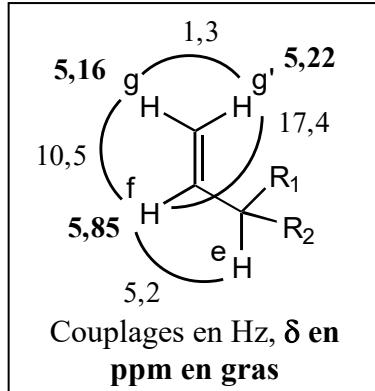
2.2.4 Pour le groupe Boc : on a 9H^h non couplés (singulets) donc $\delta = 1,39$ ppm.

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.

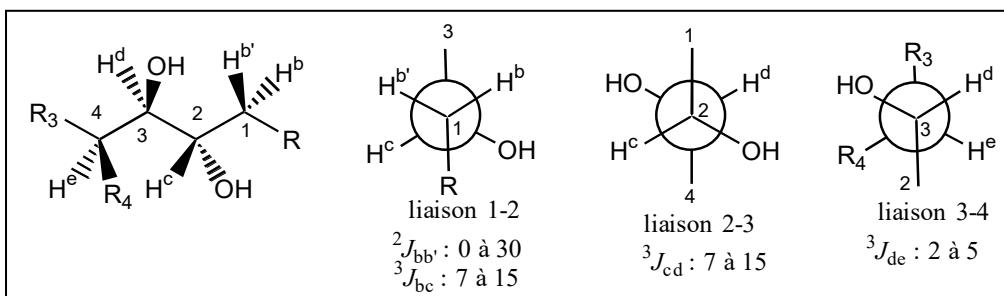


2.2.5

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

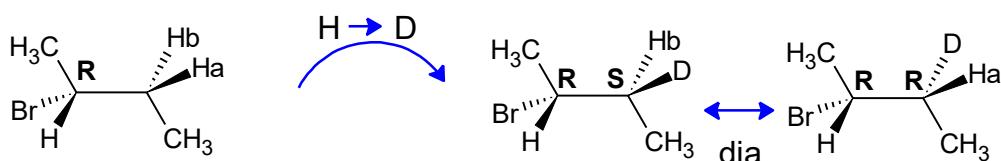


H	Voisins	Multiplicité attendue	Attribution
H _b	1H _{b'} en ² J (0-30 Hz) 1H _c en ³ J _{anti} (7-15 Hz)	dd	H ₁
H _{b'}	1H _b en ² J (0-30 Hz) 1H _c en ³ J _{gauche} (2-5 Hz)	dd	H _{1''}
H _d	1H _c en ³ J _{anti} (7-15 Hz) 1H _{e'} en ³ J _{gauche} (2-5 Hz)	dd	H ₂

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 diastéréoisomères.



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